



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE  
NOVOS MATERIAIS



TESE DE DOUTORADO

Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), em escala de laboratório, utilizando rubbing, dip-coating e transporte a vapor.

Antonielly dos Santos Barbosa

Campina Grande – PB

2013

**Antonielly dos Santos Barbosa**

Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), em escala de laboratório, utilizando rubbing, dip-coating e transporte a vapor.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

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

Campina Grande - PB

2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B238p

Barbosa, Antonielly dos Santos.

Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), em escala de laboratório, utilizando rubbing, dip-coating e transporte a vapor/ Antonielly dos Santos Barbosa. – Campina Grande, 2013.

113 f. : il. Color.

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

"Orientação: Prof. Dr. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

Referências.

1. MCM-22. 2. Membranas Cerâmicas. 3. Membranas Zeolíticas.
4.  $\alpha$ -Alumina. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 661.183.6(043)

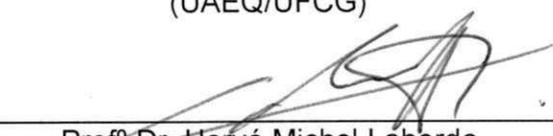
Antonielly dos Santos Barbosa

Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), em escala de laboratório, utilizando rubbing, dip-coating e transporte a vapor.

TESE DE DOUTORADO aprovada em 30 / 09 / 2013, pela banca examinadora constituída dos seguintes professores:

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>o</sup> Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
- Examinador Interno -  
(UAEQ/UFCG)

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>o</sup> Dr. Hervé Michel Laborde  
- Examinador Interno -  
(UAEQ/UFCG)

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>o</sup> Dr. Romualdo Rodrigues Menezes  
- Examinador Externo -  
(UAEMa/UFCG)

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>o</sup> Dr. Genaro Zenaide Clericuzi  
- Examinador Externo -  
(DEQ/UFPB)

Campina Grande – PB

2013

**BARBOSA, A.S.** Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), em escala de laboratório, utilizando *rubbing*, *dip-coating* e transporte a vapor. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

## RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais de tecnologia avançada, como novas membranas com melhores estabilidades químicas e térmicas, tem se tornado de grande interesse, principalmente no que diz respeito às aplicações industriais. Um grande interesse tem sido demonstrado pelas membranas zeolíticas porque elas possuem características superiores a peneiras moleculares, estabilidade estrutural e grandes áreas superficiais. Em virtude da importância tecnológica de membranas zeolíticas, essa pesquisa teve por objetivo desenvolver materiais do tipo: zeólita MCM-22, suporte cerâmico e membranas zeolíticas (MCM-22/  $\alpha$ -alumina), utilizando três métodos distintos: *Rubbing*, *Dip coating* e *Transporte a vapor*. A obtenção da zeólita MCM-22 pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X. A partir da imagem obtida por MEV, foi possível analisar que a zeólita MCM-22 é constituída por aglomerados de partículas de forma esféricas. O suporte cerâmico foi preparado através da técnica de conformação e posteriormente submetido à sinterização a temperatura de 1200 °C/1h ( $\alpha$ -alumina) e caracterizados por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Porosimetria de mercúrio. As membranas zeolíticas foram caracterizadas por DRX, EDX e MEV. Os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio revelaram que a  $\alpha$ -alumina apresentam a maioria de poros variando em torno do diâmetro de 0,71  $\mu\text{m}$  e porosidade com valores de 33,37%. As imagens obtidas por MEV das membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), obtidas através dos métodos (i) ***Rubbing***, (ii) ***Dip coating*** e (iii) **Transporte a vapor**, mostraram que o método de transporte a vapor foi o melhor método dentre os métodos utilizados, uma vez que mostrou a formação de uma superfície homogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais na superfície do suporte poroso de  $\alpha$ -alumina.

**Palavras-Chave:** MCM-22, Membranas Cerâmicas, Membranas Zeolíticas,  $\alpha$ -alumina.

**BARBOSA, A.S.** Preparation of zeolite membranes (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), at laboratory scale, using rubbing dip-coating and transport steam. Doctoral Thesis. Federal University of Campina Grande - UFCG. Advisor: Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

## ABSTRACT

The development of technologically advanced new materials, new as membranes with improved chemical and thermal stabilities, have become of great interest, especially with respect to industrial applications. A great interest has been shown for the zeolite membrane because they have superior characteristics to molecular sieves, structural stability and large surface areas. Due to the technological importance of zeolite membranes, this research aimed to develop type materials: MCM-22 zeolite, ceramic support membranes and zeolite (MCM-22 /  $\alpha$ -alumina), using three different methods: Rubbing, Dip coating and Transportation steam. Obtaining the zeolite MCM-22 could be confirmed by X-ray diffraction From the image obtained by SEM, it was possible to analyze the zeolite MCM-22 consists of clusters of particles of spherical shape. The ceramic support was prepared by forming technique and subsequently submitted to a sintering temperature of 1200 °C/1h ( $\alpha$ -alumina) and characterized by spectrometry Energy Dispersive X-ray (EDX), X-ray Diffraction (XRD), Microscopy Scanning electron (SEM) and mercury porosimetry. The zeolite membranes were characterized by XRD, SEM and EDX. The results obtained by mercury porosimetry showed that the  $\alpha$ -alumina present in the majority of pores ranging in diameter from around 0.71  $\mu$ m and porosity values of 33.37%. The images obtained by SEM zeolite membranes (MCM-22/ $\alpha$ -alumina) obtained by the methods (i) Rubbing (ii) dip coating and (iii) the vapor transport showed that the method was vapor transport best method among the methods used since they showed the formation of a homogeneous surface with no cracks or surface defects on the surface of the porous support of  $\alpha$ -alumina.

**Keywords:** MCM-22, Ceramic Membranes, Zeolite Membranes,  $\alpha$ -alumina.

**LISTA DE FIGURA**

<b>Figura 1.</b> Representação esquemática estrutural da zeólita MCM-22.	24
<b>Figura 2.</b> Estrutura lamelar individual da estrutura MWW.	26
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática da estrutura MWW: A) Estrutura estendida da MCM-22 e B) (a) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si-O-Si; (b) a grande cavidade MWW, que está no centro da representação A e (c) a pequena cavidade {435663[43]} indicando os sítios T cristalograficamente distintos. Os átomos de oxigênio foram omitidos por motivos de clareza.	27
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática do processo de separação por membrana.	30
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática das seções transversais das diferentes morfologias de membranas, sendo as regiões claras os poros, e as regiões sombreadas o material sólido.	34
<b>Figura 6.</b> Representação do transporte através da membrana.	37
<b>Figura 7.</b> Comparação entre a filtração convencional (“ <i>dead end filtration</i> ”) e a filtração em fluxo cruzado (“ <i>cross flow filtration</i> ”) ou filtração tangencial.	37
<b>Figura 8.</b> Filtração perpendicular e tangencial.	38
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração.	39
<b>Figura 10.</b> Esquema da membrana zeolítica.	45
<b>Figura 11.</b> Esquema de autoclave usado na síntese de membranas zeolíticas através do método a vapor.	48
<b>Figura 12.</b> Formação da Membrana zeolítica MCM-22.	49
<b>Figura 13.</b> Diagrama das fases que constitui este trabalho de tese.	51
<b>Figura 14.</b> Sistema utilizado na síntese da zeólita MCM-22.	52
<b>Figura 15.</b> Diagrama do processo de obtenção da zeólita MCM-22.	53

- Figura 16.** Suporte cerâmico sinterizado a 1200 °C. 54
- Figura 17.** Diagrama do processo de obtenção do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina. 55
- Figura 18.** Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - *Rubbing*. 56
- Figura 19.** Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - *Dip coating*. 58
- Figura 20.** Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) utilizando o método de Transporte a Vapor. 59
- Figura 21.** Difratoograma da zeólita MCM-22, obtido a partir da síntese hidrotérmica. 62
- Figura 22.** Curva ATD da zeólita MCM-22 obtida por tratamento hidrotérmico. 64
- Figura 23.** Curva TG da zeólita MCM-22 obtida por tratamento hidrotérmico. 65
- Figura 24.** Espectro de Infravermelho da zeólita MCM-22, obtida por tratamento hidrotérmico. 66
- Figura 25.** Isoterma de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  da zeólita MCM-22 sintetizada por tratamento hidrotérmico. 67
- Figura 26.** Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica. 69
- Figura 27.** Difratoograma do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina). 70
- Figura 28.** Micrografias do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) com: (a) aproximação de 4000 vezes (b) aproximação de 10000 vezes. 72
- Figura 29.** Gráfico do diâmetro médio de poros do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina). 73
- Figura 30.** Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina). 74
- Figura 31.** Difratoograma da membrana zeolítica MCM-22( $\alpha$ -alumina) obtido através do método de crescimento secundário – *Rubbing*, onde o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina. 75

- Figura 32.** Micrografia da secção transversal da membrana zeolítica MCM-22 obtida por método de crescimento secundário - ***Rubbing***. 77
- Figura 33.** Difractogramas de Raios X da membrana zeolítica: fresca (a) e após tratamento térmico (500 °C (b) e 700 °C (c)), obtida através do método de crescimento secundário – ***Rubbing***, em que o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina e (0) indica os picos da zeólita MCM-22. 79
- Figura 34.** Difractograma da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtido através do método de crescimento secundário – ***Dip coating***, onde o símbolo (\*) indica os picos da alumina. 81
- Figura 35.** Micrografias da camada ativa da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtida por método de crescimento secundário - ***Dip coating***. 83
- Figura 36.** Difractogramas de Raios X da membrana zeolítica: fresca (a) e após tratamento térmico (500 °C (b) e 700 °C (c)), obtida através do método de crescimento secundário – ***Dip Coating***, em que o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina e (0) indica os picos da zeólita MCM-22. 86
- Figura 37.** Difractograma da membrana zeolítica MCM-22, obtido através do método de Transporte a Vapor /  $\alpha$ -alumina, onde o símbolo (\*) indica os picos da alumina. 88
- Figura 38.** Micrografias da camada ativa da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina), obtida por método de Transporte a Vapor. 90
- Figura 39.** Difractogramas de Raios X da membrana zeolítica: fresca (a) e após tratamento térmico (500 °C (b) e 700 °C (c)), obtida através do método de Transporte a vapor, em que o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina e (0) indica os picos da zeólita MCM-22. 92

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1.</b> Resumo das tecnologias de separação por membrana.	32
<b>Tabela 2.</b> Processos de separação por membranas e a força motriz aplicada.	36
<b>Tabela 3.</b> Composição química das amostras da zeólita MCM-22, na forma de óxidos.	63
<b>Tabela 4.</b> Propriedades da zeólita MCM-22 sintetizada por tratamento hidrotérmico.	68
<b>Tabela 5.</b> Composição química do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).	71
<b>Tabela 6.</b> Composição química da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina).	76
<b>Tabela 7.</b> Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996) e os obtidos neste trabalho.	78
<b>Tabela 8.</b> Composição química da membrana zeolítica MCM-22 ( <i>Dip coating</i> / $\alpha$ -alumina).	81
<b>Tabela 9.</b> Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996) e os obtidos neste trabalho.	84
<b>Tabela 10.</b> Composição química da membrana zeolítica MCM-22 (Transporte a Vapor / $\alpha$ -alumina).	88
<b>Tabela 11.</b> Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996) e os obtidos neste trabalho.	91

**LISTA DE QUADRO**

<b>QUADRO 1.</b> Pesquisas desenvolvidas, referentes à preparação de membranas zeolíticas pelo grupo pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV).....	43
---	----

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$R_t$	Coeficiente de Rejeição
$C_{ip}$	Concentração da espécie $i$ no permeado
$C_{ia}$	Concentração da espécie $i$ na alimentação
$\alpha$	Seletividade
$y_A$	Concentração do componente A no permeado
$y_B$	Concentração do componente B no permeado
$x_A$	Concentração do componente A na alimentação
$x_B$	Concentração do componente B na alimentação
$\Delta\mu$	Gradiente de potencial químico
$\Delta E$	Gradiente de potencial elétrico
$\Delta P$	Gradiente de pressão
$\Delta C$	Gradiente de concentração
$\Delta T$	Gradiente de temperatura
LabNov	Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	19
<b>2. OBJETIVOS</b>	21
<b>2.1. Geral</b>	21
<b>2.2. Específicos</b>	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	22
3.1. ZEÓLITA MCM-22	22
3.2. MEMBRANAS	30
3.3. MEMBRANAS CERÂMICAS	40
3.4. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS	41
<b>3.4.1. Preparação de Membranas Zeolíticas</b>	45
3.4.1.1. Crescimento Secundário	46
3.4.1.2. Método de Transporte a Vapor	47
<b>3.4.2. Membranas Zeolíticas do Tipo MCM-22</b>	48
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	50
4.1. MATERIAIS	50
4.2. METODOS	50
<b>4.2.1. Síntese da Zeólita MCM-22</b>	51
4.2.1.1. Cristalização do gel de síntese	52
4.2.1.2. Filtração, Lavagem e Secagem	52

<b>4.2.2. Preparação do Suporte Cerâmico (<math>\alpha</math>-alumina)</b>	53
<b>4.2.3. Síntese da Membrana Zeolítica MCM-22</b>	55
4.2.3.1. Método de crescimento secundário - <i>Rubbing</i>	55
4.2.3.2. Método de crescimento secundário – <i>Dip coating</i>	57
4.2.3.3. Método de Transporte a Vapor	58
<b>4.2.4. Tratamento Térmico</b>	59
<b>4.3. CARACTERIZAÇÕES</b>	60
<b>4.3.1. Difração de Raios X (DRX)</b>	60
<b>4.3.2. Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</b>	60
<b>4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	61
<b>4.3.4. Porosimetria de Mercúrio</b>	61
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	62
5.1. ZEÓLITA MCM-22	62
5.2. SUPORTE CERÂMICO ( $\alpha$ -alumina)	70
5.3. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS	75
<b>5.3.1. Método de crescimento secundário – <i>Rubbing</i></b>	75
<b>5.3.2. Método de crescimento secundário – <i>Dip coating</i></b>	80
<b>5.3.3. Método de Transporte a Vapor</b>	87
5.4. AVALIAÇÃO DOS TRÊS MÉTODOS DE SÍNTESE UTILIZADOS NA SÍNTESE DA MEMBRANA ZEOLÍTICA MCM-22 ( $\alpha$ -alumina)	93
<b>6. CONCLUSÕES</b>	95

<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>98</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>99</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Membranas inorgânicas são candidatas promissoras com um potencial significativo para superar as membranas poliméricas em aplicações nas separações. Vários pesquisadores têm se esforçado a fim de obter membranas cada vez mais permeáveis e seletivas a partir da síntese de novos compostos.

Alguns processos de separação por membranas podem ser considerados como tecnologias consolidadas, como a osmose inversa, a microfiltração e a hemodiálise. Entretanto, novas aplicações têm surgido como inovações científicas e tecnológicas, possibilitando a minimização de custos, integração ou desenvolvimento de novos processos. Nesse sentido, uma aplicação tecnológica promissora que apresenta desafios científicos é a inserção da membrana em reatores catalíticos, integrando os processos de reação e separação (JAVOID, 2005).

As membranas inorgânicas são as mais adequadas para a aplicação em reatores catalíticos. As pesquisas sobre reatores com membranas estão relacionadas, sobretudo à preparação das membranas inorgânicas. A obtenção deste tipo de membrana com propriedades adequadas tais como, uniformidade na distribuição dos poros e ausência de defeitos ou trincas, é muitas vezes o fator limitante no desenvolvimento destes processos.

Entre as membranas inorgânicas, as membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora devido apresentarem altos potenciais de aplicações em processos de separação. Vários tipos de zeólitas depositadas em suportes inorgânicos porosos (Membranas zeolíticas) têm sido estudados para a separação molecular de misturas de gases e líquidos (GUILLOU et al., 2009; ALGIERI et al., 2009; TISCORNIA et al., 2010). O desempenho da separação com membrana zeolítica depende essencialmente do tipo de zeólita. Recentemente, Caro et al., (2000), relataram que as membranas zeolíticas com espessuras em torno de 20 $\mu$ m apresentam boa seletividade na separação. A seletividade pode aumentar com o aumento da espessura da membrana, no entanto, este aumento é geralmente acompanhado por uma diminuição do fluxo. O filme zeolítico que é muito mais fino do que o suporte poroso realiza a separação enquanto que o suporte oferece resistência mecânica, com pouco efeito sobre a separação.

Membranas zeolíticas apresenta um bom desempenho para a separação de gás e hidrocarbonetos, desidratação de solventes e separação. Em adição à separação, vários grupos de investigação demonstraram o uso de membrana zeolíticas para a conversão química e como elementos funcionais em sistemas de processos químicos. Recentemente, as membranas zeolíticas também provaram ser importante na remediação da poluição e produção de água potável (CUIA et al., 2008).

A tecnologia na área do desenvolvimento de membranas zeolíticas tem crescido nos últimos anos, os esforços tem se concentrado no melhoramento da síntese, buscando cada vez mais se obter materiais com alta performance e com baixo custo de produção (QUEIROZ, 2010). Membranas zeolíticas como: Y (KUSAKABE et al., 1998), X (KITA et al., 2001), MOR (ACKLEY et al., 2003), MFI (DONG et al, 2000; NOACK et al, 2001),  $\beta$  (LI e TEZEL, 2007), A (XU et al., 2004, 2005), ZSM-5 (BONHOMME et al., 2003), ZSM-11 (LI et al., 2002), ZSM-12 (WEI and SMIRNIOTIS, 2006), SAPO-34 (POSHUSTA et al., 1999), e SSZ-13 (KALIPCILAR et al., 2002) foram preparadas e utilizadas para a separação e pervaporação de gás. No entanto, os pesquisadores deram pouca atenção à síntese e caracterização de membranas zeolíticas do tipo MCM-22.

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho deve-se aos fatos expostos anteriormente, além do mais várias pesquisas estão sendo desenvolvidas para a preparação e caracterização de membranas zeolíticas, visando seu uso na catálise (ARRUEBO et al., 2008; KHOONSAP E AMNUAYPANICH, 2011).

O emprego de membranas zeolíticas representa uma modernização nos processos químicos, possibilitando minimização de custos, redução da demanda energética e do tempo de processamento. Assim, a presente pesquisa teve por objetivo desenvolver diferentes (três) processos de síntese de membranas zeolíticas MCM-22.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

O trabalho tem como objetivo geral sintetizar membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina), através de diferentes (três) métodos de síntese.

### 2.2. Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Preparação do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).
- Caracterização do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) utilizando as técnicas: Difração de Raios X (DRX), Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Porosimetria de Mercúrio.
- Preparação das membranas zeolíticas através de diferentes métodos de síntese (*Rubbing*, *Dip Coating* e Transporte a vapor).
- Caracterização das membranas zeolíticas (MCM-22/ $\alpha$ -alumina) utilizando as técnicas: Difração de Raios X (DRX), Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Comparação dos métodos de preparação das membranas zeolíticas MCM-22.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. ZEÓLITA MCM-22

As zeólitas são conhecidas em sua forma natural há alguns séculos, mas com o surgimento das formas sintéticas foi que as zeólitas deram origem a uma vasta gama de aplicações. O termo "zeólita" foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades particulares como a troca iônica e a dessorção reversível de água. Atualmente, esse termo engloba um grande número de minerais naturais ou sintéticos que apresentam características estruturais comuns. O termo zeólita se origina das palavras gregas "zein" (ferver) e "lithos" (pedra) (GIANNETTO, 1990).

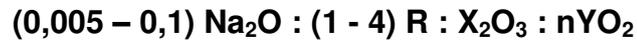
As zeólitas podem ser então definidas como sendo aluminossilicatos cristalinos, estruturados em redes tridimensionais constituídas por tetraedros TO<sub>4</sub> (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...) contendo um átomo central T cercado de quatro átomos de oxigênio localizados em seus vértices que se ligam entre si através de um átomo de oxigênio comum formando as unidades básicas de construção (u.b.c.) (THOMAS, 1998).

As zeólitas são as peneiras moleculares de maior importância comercial, com grande potencial como catalisadores ou como suportes catalíticos (DAVIS, 2003; MONTEIRO, 1995). O termo "peneira molecular" se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais (LUNA, 2001).

Uma característica muito importante das zeólitas é a sua alta porosidade, onde a estrutura é formada por canais e cavidades regulares e uniformes, com dimensões moleculares, permitindo que algumas moléculas tenham acesso ao interior dos cristais e outras não. Esse tipo de estrutura faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa (MONTEIRO, 1995; FOLLETO *et al.*, 2000).

Em 1990 pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* desenvolveram e patentearam um material zeolítico (RUBIN; CHU, 1990; JUNG *et al.*, 2007; MIHÁLYI *et al.*, 2008), denominado zeólita MCM-22 (MWW, código IZA) (ALBUQUERQUE *et al.*, 2006; KUMAR *et al.*, 2007; JUNG *et al.*, 2007).

De acordo com Rubin e Chu, (1990); Lai e Kay, (2007) o material foi preparado por tratamento hidrotérmico dos géis de síntese com composição molar geral:

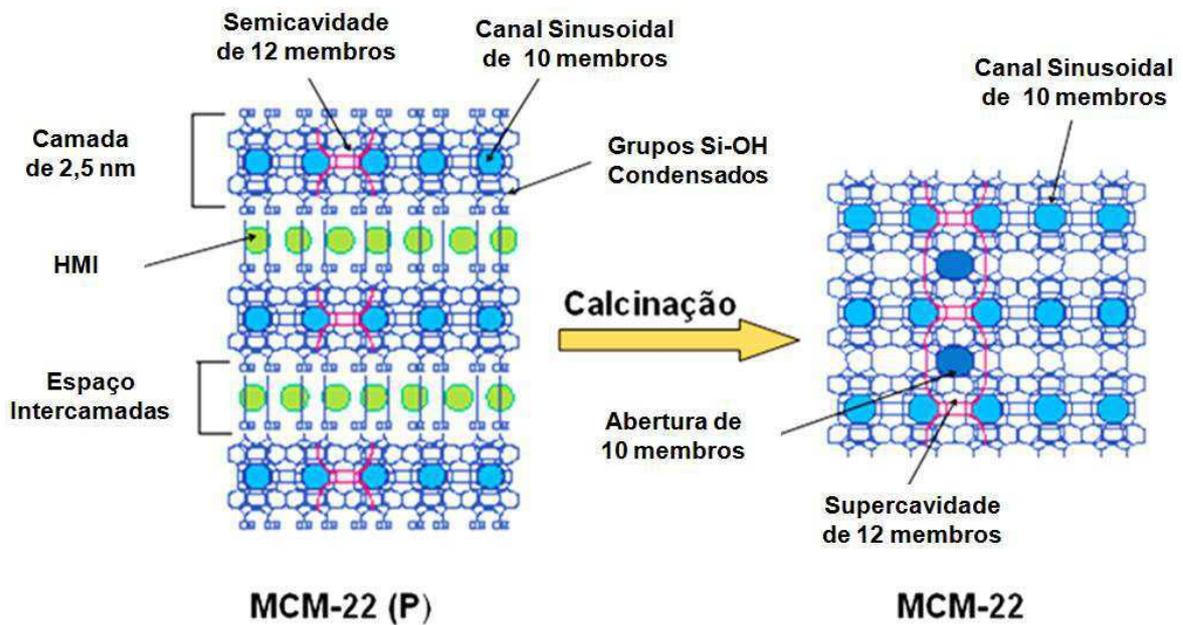


em que, X é tipicamente Al, podendo ser também boro (B), ferro (Fe) ou gálio (Ga); Y é tipicamente silício (Si) ou ainda germânio (Ge); R é a hexametilenoimina, substância utilizada como direcionador estrutural, ainda que outras aminas cíclicas e heterocíclicas também pareçam capazes de orientar a formação da MCM-22.

Segundo PINHO e SILVA (2009), o sucesso desta zeólita como catalisador está relacionado ao tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas usadas na indústria, assim como a presença de uma rede complexa de canais que lhe conferem diferentes tipos de seletividade, tais como seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.

A síntese da zeólita MCM-22 pode ser realizada numa faixa de razões molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) entre 10 e 150. Em todas as sínteses realizadas houve a utilização do silício (Si) e do alumínio (Al) como átomos T, razão molar SAR de 30 e como agente direcionador estrutural orgânico a hexametilenoimina (HMI), resultando em um material dotado de uma área superficial superior a  $420 \text{ m}^2/\text{g}$ , bem como uma elevada estabilidade térmica acima de  $925 \text{ }^\circ\text{C}$  (RUBIN; CHU, 1990). A MCM-22 com área superficial total superior a  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  foi preparada por Roth et al., (2008) após o processo de calcinação.

A MCM-22 é uma das estruturas zeolíticas mais interessantes sintetizadas até o presente momento (AGUILAR et al., 2008), cuja porosidade complexa e incomum é devido à presença de dois tipos de poros, médios e grandes (BERLIER et al., 2005). Outra característica interessante da MCM-22 é que se cristaliza primeiramente como um precursor lamelar, denominado MCM-22 (P), que quando submetido ao processo de calcinação sofre a desidroxilação entre as folhas em camadas, para gerar a estrutura assim chamada de MWW, Figura 1 (JUNG et al., 2007).



**Figura 1.** Representação esquemática estrutural da zeólita MCM-22.

**Fonte:** Adaptado de Díaz et al., (2006).

Estudos sobre a estrutura da MCM-22 mostram que este sólido quando recém preparado apresenta uma estrutura constituída por camadas lamelares inorgânicas do aluminossilicato (espessura de 2,5 nm) ordenadas perpendicularmente ao eixo central **c** e intercaladas por moléculas do direcionador estrutural orgânico (HMI), originando o material precursor, denominado MCM-22 (P) (DÍAZ et al., 2006; KOLLÁR et al., 2007; CHOI et al., 2008; MIHÁLYI et al., 2008). A superfície externa destas lamelas é formada por grupos silanóis (Si-OH) (HE et al., 1998).

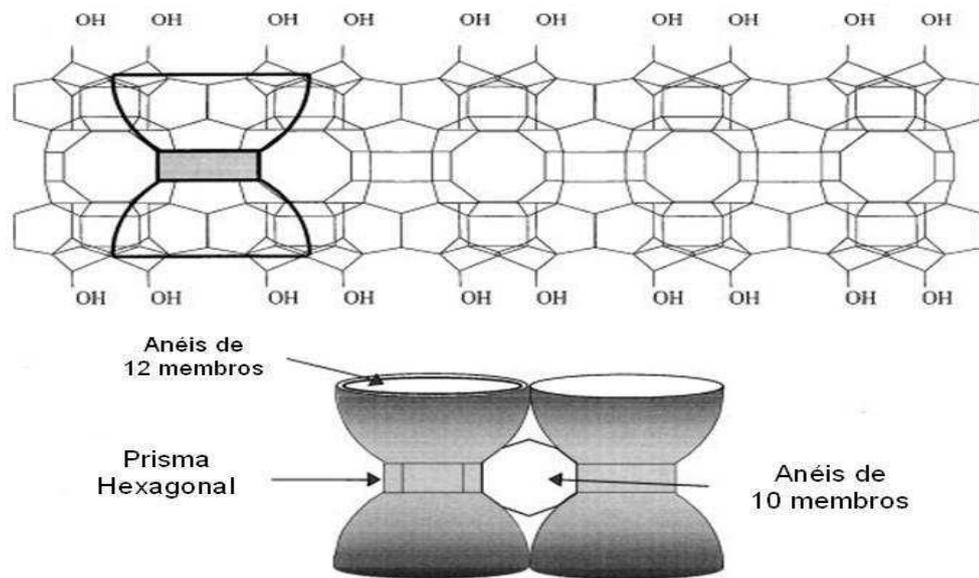
Durante a calcinação a matéria orgânica constituinte do direcionador estrutural é eliminada dando lugar à condensação dos grupos silanóis presentes entre as camadas lamelares, com eliminação da água, formando assim a estrutura tridimensional MCM-22 (PERGHER *et al.*, 2003a; DÍAZ *et al.*, 2006), constituída por dois sistemas de poros independentes que não se cruzam conforme a ilustração da Figura 1 (PERGHER *et al.*, 2003a; HE *et al.*, 1998).

Um destes sistemas de poros é formado por canais sinusoidais bidimensionais de 10 membros (0,40 x 0,59 nm), já presente no material precursor (CEJKA *et al.*, 2002). O outro sistema, tridimensional, é formado pelo empilhamento das camadas lamelares onde se encontram os canais sinusoidais, levando a

formação das supercavidades cilíndricas de 12 membros (TESTA *et al.*, 1999). Essas supercavidades apresentam um diâmetro interno livre de 0,71 nm circunscrito por anéis de 12 membros e uma altura de 1,82 nm, onde seus enormes vácuos intracristalinos são acessíveis apenas por aberturas de 10 membros (MELONI *et al.*, 2001; TESTA *et al.* 1999). Os canais sinusoidais formam uma rede porosa da intracamada, enquanto as supercavidades vão situando-se entre as camadas (formando um sistema poroso de intercamada) (MARQUES *et al.*, 1999).

A estrutura hexagonal da MCM-22 é constituída em camadas de átomos ligados junto ao longo da linha central c da cela unitária por pontes de oxigênio (LAWTON *et al.*, 1996).

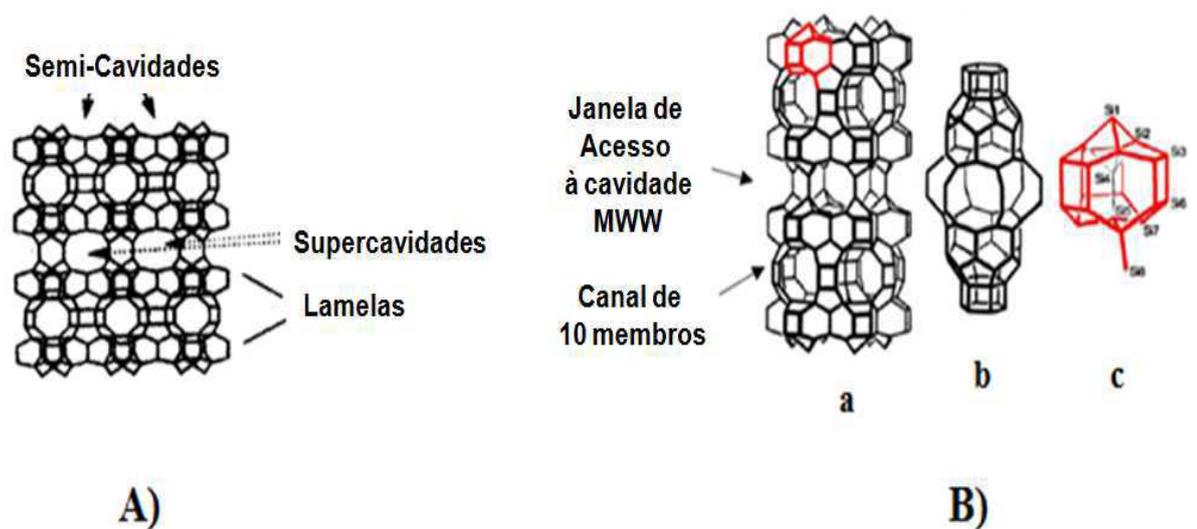
Adicionalmente, alguns autores propõem que a zeólita MCM-22 possui a particularidade de cristalizar-se na forma de um precursor com camadas lamelares finas com elevada área superficial contendo além do sistema de canais sinusoidais de 10 membros outro sistema composto por grandes cavidades externas de 12 membros, denominadas “*cups*” (0,71 x 0,70 nm). Esses “*cups*” são formados pelas semicavidades, e encontram-se localizados na superfície externa cristalina (001) ao longo de cada canal sinusoidal do precursor MCM-22 (P) (MELONI *et al.*, 2001; AYRAULT *et al.*, 2004; LAFORGE *et al.*, 2005; RIGOREAU *et al.*, 2005). Após a calcinação (> 270 °C) ocorre à condensação das camadas lamelares criando o terceiro sistema de poros constituído pelas supercavidades (LAFORGE *et al.*, 2005). Os “*cups*”, conseqüentemente, correspondem à metade das supercavidades (LAFORGE *et al.*, 2003), e são representados esquematicamente na Figura 2.



**Figura 2.** Estrutura lamelar individual da estrutura MWW.

Fonte: CORMA *et al.* (1999).

A Figura 3 mostra a representação esquemática da estrutura da MCM-22, da cavidade MWW e da pequena cavidade  $\{4^35^66^3[4^3]\}$ , por meio das quais a rede é construída.

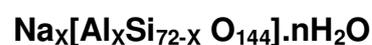


**Figura 3.** Representação esquemática da estrutura MWW: A) Estrutura estendida da MCM-22 e B) (a) representação completa mostrando as duplas camadas ligadas por pontes Si-O-Si; (b) a grande cavidade MWW, que está no centro da representação A e (c) a pequena cavidade {435663[43]} indicando os sítios T cristalograficamente distintos. Os átomos de oxigênio foram omitidos por motivos de clareza.

**Fonte:** Camblor et al., (1998).

Cada uma das lamelas do material precursor MCM-22 (P) é constituída por uma dupla camada de arranjos da pequena unidade de construção (cavidade {4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup>[4<sup>3</sup>]} (FIGURA 3c), contendo o canal sinusoidal de 10 membros. A superfície de cada dupla camada é formada por semicavidades MWW (FIGURA 3a) que, durante a calcinação, se condensam via a formação de uma ponte Si–O–Si (átomos Si1), originando a cavidade MWW completa denominada de supercavidade (FIGURA 3b) (CAMBLOR et al., 1998; KOLLÁR et al., 2007). Estas semicavidades, correspondentes à metade de uma supercavidade, possuem 0,70 nm de profundidade.

A cela unitária da MCM-22 apresenta simetria hexagonal, P6/mmm (grupo espacial cristalográfico), contendo 72 átomos T, apresentando a seguinte expressão da composição química (MASCARENHAS et al., 2000):



em que,  $x$  é o número de moléculas de sódio (Na), de alumínio (Al);  $72-x$  é o número de moléculas de silício, e  $n$  é o número de moléculas de água.

As zeólitas podem ser sintetizadas por uma série de tratamentos, a MCM-22 pode ser sintetizada por dois diferentes métodos.

### Tratamento Hidrotérmico

Alguns autores afirmam que uma síntese da zeólita MCM-22 de boa qualidade é possível somente com tratamento hidrotérmico sob agitação, em períodos de três a doze dias, entretanto, recentemente foram relatadas sínteses estáticas com tempo de duração bem menor que produziram materiais de boa cristalinidade. A fim de que a MCM-22 seja obtida em uma síntese estática, diversos parâmetros reacionais precisam ser controlados, tais como a natureza da fonte de sílica, tempo e temperatura de envelhecimento, razão molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e razão molar  $\text{Na}/\text{SiO}_2$  (ALBUQUERQUE, 2006).

A síntese da zeólita MCM-22 é baseada no mecanismo via *template*, onde um direcionador estrutural é utilizado, seguido da cristalização por técnicas hidrotérmicas dos géis hidrolíticos; outros métodos são disponíveis como reações de sinterização e pneumatólise. O termo hidrotérmico se refere à recristalização a partir de sistemas aquosos em temperaturas superiores a  $100^\circ\text{C}$ , realizadas em sistemas fechados para manter a pressão de vapor de água (FRENHANI, 2002).

A síntese da zeólita MCM-22 é realizada através do precursor, MCM-22 (P), que após a calcinação resulta na obtenção da estrutura tridimensional MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996; HE *et al.*, 1998; DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006). Todavia, faz-se indispensável um estudo mais detalhado da síntese e da cristalização desta zeólita (GÜRAY *et al.*, 1999).

Para a síntese hidrotérmica da zeólita MCM-22 são requeridos: a hexametilenoimina (HMI), os cátions inorgânicos compensadores de cargas, a sílica, o aluminato de sódio, a água e o hidróxido de sódio (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999).

De acordo com Yamamoto *et al.* (2002) são necessários tempos longos para uma completa cristalização da zeólita MCM-22, com crescimento gradual dos cristais: 5-7 dias para a síntese dinâmica e 10-14 dias para a síntese estática (HE *et*

*al.*, 1998). Se os tempos reacionais de cristalização forem excessivos: respectivamente acima de 7 e 14 dias para as sínteses dinâmicas e estáticas, poderão conduzir à formação de espécies zeolíticas hidrotermicamente mais estáveis, devido à característica metaestável da zeólita MCM-22 (MOCHIDA *et al.*, 1997; TESTA *et al.*, 1999). Como fases contaminantes destacam-se a ferrierita, a mordenita e a ZSM-5 (MARQUES; PASTORE, 2000).

A razão  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$  mais favorável, razão de reagente necessária para cristalização da zeólita MCM-22, encontra-se na faixa de 25-30. Exemplos de preparações da MCM-22 com razão  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$  alta (>30) resultou principalmente na formação de ZSM-12, ZSM-5, ou misturas destas zeólitas com a MCM-22. Quando a HMI é utilizada como agente direcionador, uma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 7 e 25 pode ser encontrada (MOCHIDA *et al.*, 1997).

### Adição de sementes

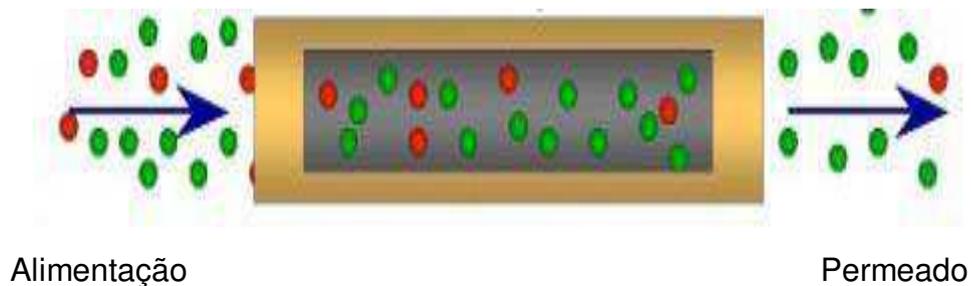
É comum a prática da adição de cristais de semente a uma solução da síntese da zeólita para promover a taxa de cristalização e para favorecer a síntese de uma fase cristalina desejada.

A síntese do MCM-22 pode ser feita com a adição de sementes. No caso apresentado, as sementes são materiais preparados com um tratamento hidrotérmico mais curto, e por isso é um material menos cristalino. Nestas sínteses foi observada uma redução no tempo para a cristalização do MCM-22, e foram obtidos materiais mais cristalinos. O uso de sementes parece promover um maior controle no período de crescimento (MARQUES, 2000).

Foi observado um crescente desenvolvimento cristalino das sementes resultando inicialmente em folhas (lamelas) muito finas. Com a continuidade da cristalização essas camadas tornam-se mais grossas (espessas). Pelo fato da nucleação ser a etapa limitante do processo de cristalização da MCM-22, foi comprovado que a adição, até mesmo parcial, de sementes forma cristais em um menor tempo de síntese, aumentando a taxa de cristalização de forma substancial (MOCHIDA *et al.*, 1997).

### 3.2. MEMBRANAS

Membrana é uma barreira seletiva entre duas fases que restringe o transporte de material particulado, coloidal e espécies químicas dissolvidas em solventes orgânicos ou água (Figura 4). O transporte seletivo é realizado com base nas diferenças de características físicas e/ou químicas dos componentes permeando através da membrana. Nos últimos anos, processos com membranas são amplamente empregados na indústria têxtil, farmacêutica, celulose, semicondutores, curtimento de couro, mineração, galvanoplastia, laticínios, processamento de alimentos e bebidas (SHIRAZI et al., 2010).



**Figura 4.** Representação esquemática do processo de separação por membrana.

Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006.

Os processos de separação por membranas apresentam vantagens devido a seus baixos custos em termos operacionais a longo prazo, devido à sua estabilidade química e térmica, economia de energia e seletividade (AGUADO et al., 2009). Os processos que utilizam membranas na separação são eficazes em comparação com a destilação convencional e processos de adsorção (HUANG et al., 2012).

Membranas inorgânicas são preparadas a partir de titânia, zircônia, sílica e alumina, para ser resistente a alta temperatura (SHIRAZI et al., 2010). A crescente demanda na elaboração de membranas inorgânicas termicamente estáveis, com alta permeabilidade e seletividade levaram a um grande interesse em controlar a estrutura de poros da membrana (TOPUZ e ÇİFTÇIOĞLU, 2010).

Membranas podem ser classificadas em dois grupos principais, membranas porosas e não porosas. A classificação do tamanho de poros dado é referida diâmetro de poros (AHMAD e MUSTAFA, 2007):

- (I) macroporosa > 50 nm.
- (II) mesoporosa  $2 \text{ nm} < \text{tamanho de poros} < 50 \text{ nm}$ .
- (III) microporosa < 2nm.

Em processos que utilizam membranas inorgânicas porosas, a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D). Além disso, as espécies presentes devem ser na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana.

A membrana de microfiltração é porosa e tem o maior diâmetro dos poros entre os vários tipos de membrana. Este processo de separação por membranas utiliza diferenciais de pressão na região de 1 - 5 bar, muito menor do que a pressão necessária nos processos de difusão controlada. Membranas de microfiltração são cada vez mais utilizadas para a separação de partículas muito finas, especialmente na esterilização através da remoção de bactérias. Elas estão sendo usadas em uma ampla gama de aplicações, e também como pré-filtros para sistemas de ultrafiltração.

Membranas de ultrafiltração são microporosas, este processo opera em diferenciais de pressão de 5 - 10 bar, bem abaixo do processo de osmose reversa e nanofiltração. A ultrafiltração é utilizada também para a separação de grandes moléculas orgânicas (SUTHERLAND, 2008).

O princípio do processo de separação por membranas, o tipo de membrana utilizada, as forças motrizes e os exemplos da aplicação das tecnologias de separação por membrana são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resumo das tecnologias de separação por membrana.

	<b>Princípio</b>	<b>Membrana</b>	<b>Alimentação</b>	<b>Força motriz</b>
<b>Microfiltração</b>	Separação de compostos orgânicos e polímeros com intervalos de microporos 0,1 a 10 $\mu\text{m}$	Microporosa 0,1 - 10 $\mu\text{m}$	Líquido ou gás	Diferença de pressão 0,35 – 3,5 bar
<b>Ultrafiltração</b>	Separação da água e microsolutos de macromoléculas e colóides	Microporosa 1 - 100 nm	Líquido	Diferença de pressão 1,4 – 7,0 bar
<b>Osmose reversa</b>	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
<b>Separação de gás</b>	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

Fonte: WEE et al., 2008.

Como uma primeira classificação, as membranas podem ser divididas em dois grupos: membranas biológicas e sintéticas. As membranas sintéticas podem ser divididas em membranas orgânicas (polímeros) e inorgânicas (alumina, metais, etc). As membranas sintéticas podem ser classificadas como simétricas ou assimétricas.

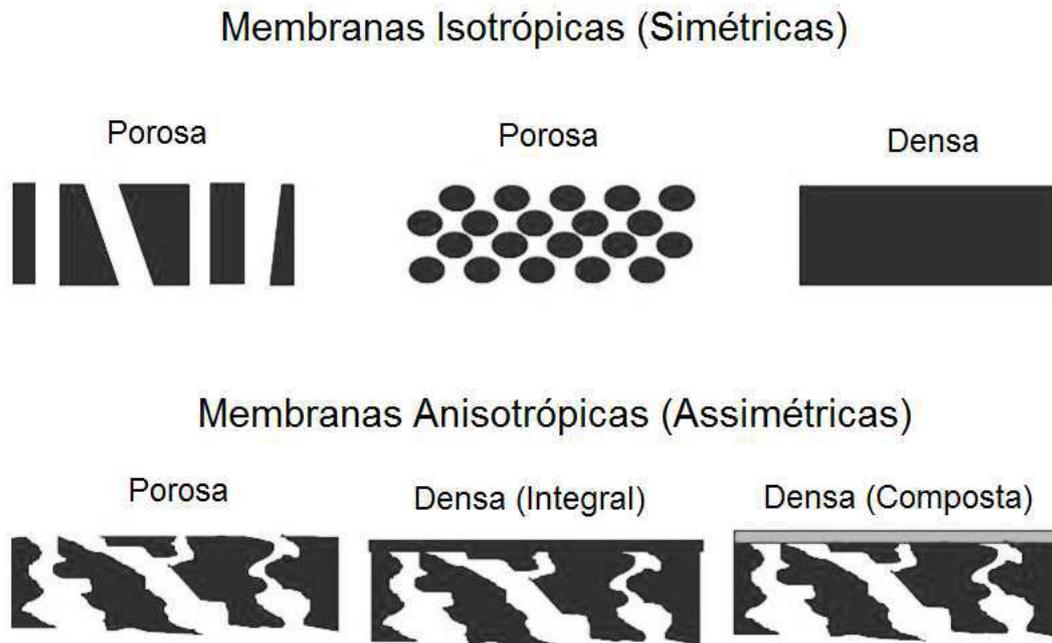
As membranas simétricas são compostas de um material de uma única composição química e morfologia estrutural. Podem ser chamadas também de membranas isotrópicas.

As membranas assimétricas são constituídas de duas ou mais estruturas planas de morfologias diferentes, e o tamanho dos poros muda de uma superfície da membrana à outra. As membranas assimétricas também são chamadas de anisotrópicas (TAVOLARO e DRIOLI, 1999).

As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução a ser preparada irão definir o uso de uma membrana densa ou porosa. Tais características podem ser definidas em função da morfologia e das propriedades funcionais da membrana.

As diferentes formas em que as membranas se apresentam segundo esta classificação, estão esquematizadas na Figura 5. As membranas isotrópicas podem ser divididas em densas, quando o transporte se dá pelo mecanismo de solução e difusão, e microporosas. Já as membranas anisotrópicas podem ser classificadas como porosas ou porosas com uma fina camada densa ("pele") em sua superfície, responsável pela seletividade. Neste caso, a membrana pode ser constituída de um único material (integral), ou a pele pode ser de outro material (composta), onde a função da camada porosa é de fornecer resistência mecânica à camada seletiva. Desta forma, a resistência ao transporte diminui, proporcionando fluxos permeados maiores (HABERT et al., 2006).

Nas seções transversais esquematizadas, as regiões escuras representam a matriz sólida da membrana e as regiões claras os espaços livres, ou seja, os poros da membrana. Portanto, observa-se que as membranas simétricas têm característica uniforme ao longo de sua estrutura, com densidade constante, podendo ser porosas ou não, enquanto as membranas assimétricas têm um gradiente de composição em sua estrutura. As propriedades de separação das membranas simétricas são determinadas por toda a sua estrutura, enquanto as propriedades de separação de membrana assimétricas são principalmente determinadas pela região mais densa da membrana. A membrana isotrópica densa é representada isenta de regiões claras e as membranas anisotrópicas estão representadas com redução no tamanho de poros ao longo da seção transversal. A região de maior densidade pode ser do mesmo material da parte porosa ou constituída de material distinto, representada por uma região de cor mais escura (HABERT et al., 2006).



**Figura 5.** Representação esquemática das seções transversais das diferentes morfologias de membranas, sendo as regiões claras os poros, e as regiões sombreadas o material sólido.

Fonte: HABERT et al., 2006.

A eficiência de uma membrana depende de dois parâmetros: o fluxo permeado através da membrana e a seletividade. O primeiro é definido como volume ou massa que atravessa a membrana por unidade tempo através de uma determinada área de membrana e a capacidade seletiva de uma membrana em relação a uma dada espécie, ou simplesmente seletividade, é medida através de parâmetros diferentes em função da força motriz aplicada (MULDER, 1991).

Quando a diferença de pressão é a força motriz do processo, a seletividade é determinada pelo Coeficiente de Rejeição (Equação 1). O valor R varia de 0 a 1, ou seja, quando o valor de R é igual a 1 significa que houve completa retenção do soluto pela membrana.

$$R_t = 1 - \frac{C_{ip}}{C_{ia}} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que:

- $C_{ip}$  = concentração da espécie i no permeado.
- $C_{ia}$  = concentração da espécie i na alimentação.

Em processos que utilizam membranas densas, a capacidade seletiva da membrana é medida pela seletividade ( $\alpha$ ) a qual, para uma mistura binária, é determinada pela Equação 2.

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

Em que:

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

Em se tratando de escala industrial, onde grandes volumes de fluido são processados, a eficiência do processo de separação é importante para a viabilidade do mesmo, sendo, portanto preferidas membranas que apresentam alto fluxo sem prejuízo de suas propriedades seletivas (MULDER, 1991).

A tecnologia de separação com membranas é utilizada em vários processos, que se diferenciam através do tipo e características das membranas utilizadas à força motriz e as áreas de aplicação industrial.

O transporte através da membrana ocorre quando uma força motriz é aplicada aos componentes na alimentação. Na maioria dos processos com membrana, a força motriz é a diferença de pressão ou de concentração (ou atividade) através da membrana. Parâmetros como a pressão, concentração (ou atividade) e até mesmo a temperatura podem ser incluídos em um parâmetro, o potencial químico  $\mu$  (RAVANCHI et al., 2009).

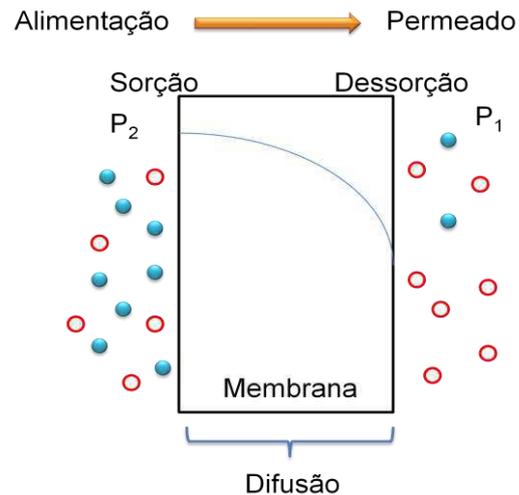
Outra força motriz na separação de membrana é a diferença de potencial elétrico. Este caminho só influencia o transporte de partículas ou moléculas eletricamente carregadas. A Tabela 2 relaciona os principais processos comerciais de separação por membranas e a força motriz aplicada em cada caso (MULDER, 1991).

**Tabela 2.** Processos de separação por membranas e a força motriz aplicada.

<b>FORÇA MOTRIZ</b>	<b>MEMBRANA</b>	<b>PROCESSO</b>
Pressão (1 a 2 bar)	Porosa	Microfiltração
Pressão (2 a 10 bar)	Porosa	Ultrafiltração
Pressão (5 a 25 bar)	Porosa	Nanofiltração
Pressão (20 a 100 bar)	Densa	Osmose Inversa
Concentração	Densa	Osmose
Concentração	Densa/Porosa	Diálise
Concentração	Densa	Pervaporação
Concentração	Porosa	Concentração osmótica
Pressão	Densa	Separação de gases
Potencial elétrico	Aniônicas / catiônicas	Eletrodiálise

A forma mais usual de transporte de massa através de uma membrana é o transporte passivo, no qual a espécie é transportada no sentido do potencial químico decrescente. A força motriz para o transporte dos componentes é fornecida por um gradiente do potencial eletroquímico, ou seja, um gradiente de potencial químico ( $\Delta\mu$ ) e/ou gradiente de potencial elétrico ( $\Delta E$ ) do componente entre as duas fases separadas pela membrana. O gradiente de potencial químico pode ser expresso em termos de gradiente de pressão ( $\Delta P$ ), gradiente de concentração ( $\Delta C$ ) ou gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ), porém, particularmente os processos de separação por membranas são isotérmicos. A Figura 6 ilustra o transporte através de membranas (HABERT et al., 2006).

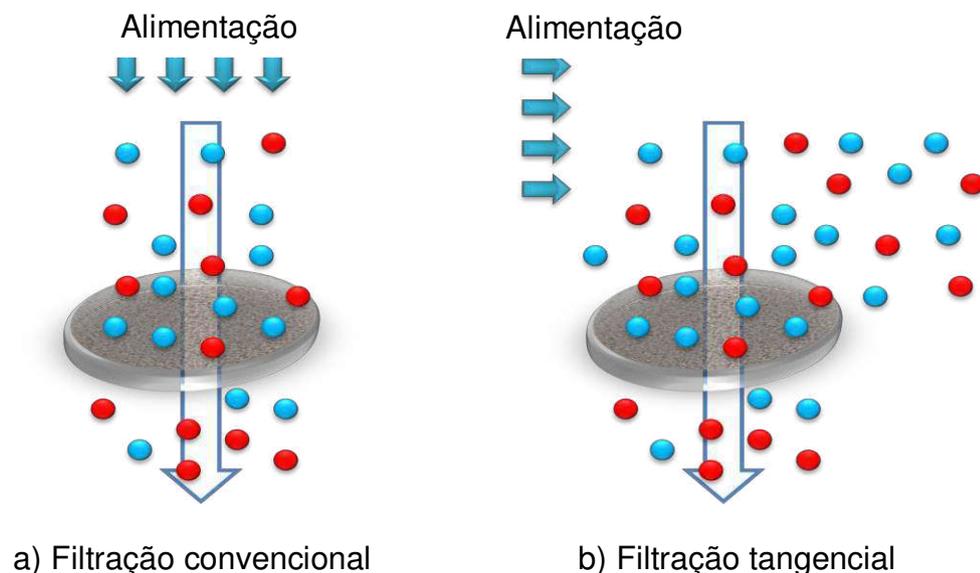
A morfologia da membrana e a força motriz empregada no processo irão governar o mecanismo de transporte através da membrana, que pode ser difusivo ou convectivo. No caso de membranas porosas, se a força motriz for o gradiente de pressão, o fluxo permeado ocorre nos poros e o mecanismo é o convectivo, porém, se a força motriz for o gradiente de concentração das espécies o fluxo do permeado será de natureza difusiva. Nos processos que envolvem membranas densas, o fluxo de permeado é sempre de natureza difusiva independente do tipo de força motriz aplicada uma vez que a membrana não apresenta poros em sua interface (HABERT et al., 2006).



**Figura 6.** Representação do transporte através da membrana.

Fonte: Adaptado de HABERT et al., 2006

Uma das características dos processos de separação com membranas é que eles podem ser operados em fluxo cruzado ou tangencial (*cross flow filtration*): fluxo tangencial à membrana, além da operação clássica do tipo (*dead end filtration*): fluxo perpendicular a membrana. Os dois modos de operação - padrão e o fluxo cruzado são mostrados na Figura 7.

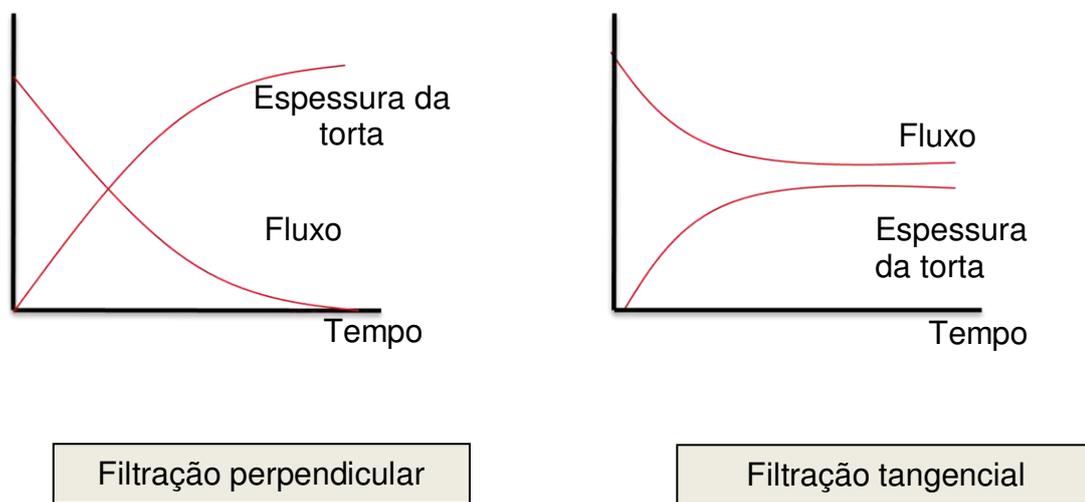


**Figura 7.** Comparação entre a filtração convencional (*“dead end filtration”*) e a filtração em fluxo cruzado (*“cross flow filtration”*) ou filtração tangencial.

Fonte: Adaptado de SAXENA et al., 2009.

O tamanho das partículas a serem separadas está relacionado ao tipo de fluxo que será utilizado. Para operações de filtração convencional, o fluxo é perpendicular à superfície do filtro, chamado de *dead-end filtration*, e todo o fluxo capaz de permear atravessa o meio filtrante. Isso faz com que ocorra uma deposição das partículas na superfície do filtro, formando uma torta de filtração, causando assim uma progressiva queda no fluxo até que atinja níveis muito baixos, portanto, há formação de um depósito em um fenômeno chamado **polarizações de concentrações**. Neste ponto o processo precisa ser interrompido, os sólidos são removidos e então o processo é reiniciado (SIBANDA et al., 2010).

Na filtração tangencial ou *crossflow filtration*, o fluxo de alimentação ocorre em uma direção paralela ao meio filtrante. O fluxo filtrado é perpendicular à corrente de alimentação e a torta de filtração formada é de uma espessura limitada, devido às partículas do filtrado não se acumularem continuamente sobre a superfície da membrana, pois são constantemente arrastadas pela velocidade do fluxo de alimentação, permitindo a operação em processo contínuo, sem interrupção para limpeza, como mostra a Figura 8 (MOTA et al., 2002).

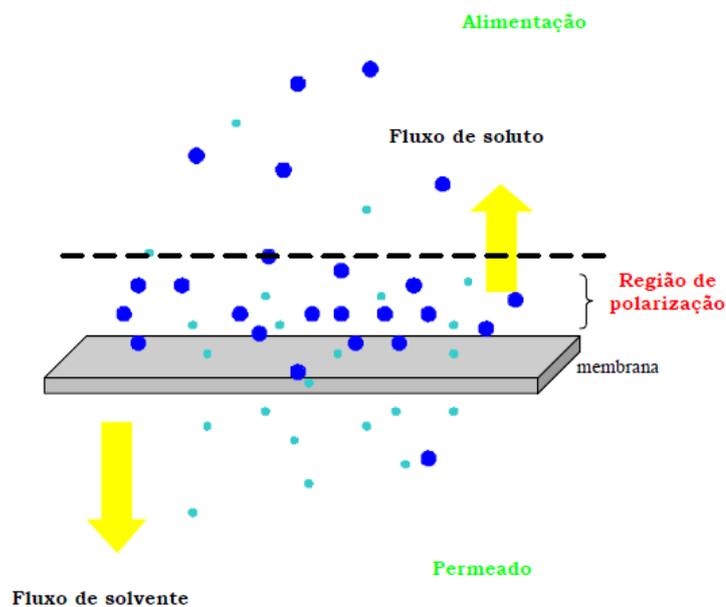


**Figura 8.** Filtração perpendicular e tangencial.

Fonte: Adaptado de MOTA et al., 2002.

Por definição, a **polarização de concentração** (Figura 9) é um fenômeno onde a concentração de solutos ou partículas nas proximidades da superfície da

membrana é maior do que no volume. Este fenômeno provoca elevada concentração de solutos e/ou partículas na superfície da membrana, aumentando não só o risco de sujar, mas de deteriorar a qualidade do permeado, devido ao aumento da pressão osmótica. Polarização de concentração ocorre devido à diferença de permeabilidade entre o solvente e a partícula/soluto. O aumento da concentração de solutos e de partículas na superfície da membrana resulta em uma maior difusão de volta para o volume até que um estado estacionário seja atingido, quando a taxa de difusão de volta equilibra a taxa de acúmulo da superfície da membrana. Um aumento na velocidade de fluxo cruzado, maior coeficiente de difusão da partícula/soluto, e uma temperatura mais elevada são fatores que aumentam a difusão de volta e reduzem a polarização de concentração durante o processo de filtração (SHIRAZI et al., 2010).



**Figura 9.** Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração.

Fonte: CHEREMISINOFF, 1998.

### 3.3. MEMBRANAS CERÂMICAS

As membranas cerâmicas (finas camadas microporosas) são membranas de importante classificação devido à sua estabilidade térmica e química (AGOUDJIL et al., 2008).

Membranas cerâmicas, também são chamadas de membranas inorgânicas são fabricadas de sílica, alumina, zeólitas, etc. Apresenta elevada resistência a solvente, estabilidade a temperatura e não se expandem facilmente. Estas membranas podem ser usadas em uma ampla gama de aplicações e, ao mesmo tempo, apresentam alta seletividade e permeabilidade (WEE et al., 2008).

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

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

Entre as membranas cerâmicas as membranas zeolíticas vêm se destacando, elas constituem uma tecnologia promissora por apresentar altos potenciais de aplicações em processos de separação com condições de alta temperatura e ambiente químico corrosivo onde as membranas poliméricas não são competentes (CORONAS e SANTAMARIA, 2004; ZHOU et al., 2013).

Membranas zeolíticas têm atraído muita atenção devido ao tamanho de poro bem definido (ZHANG et al., 2012), e estabilidades química, térmica e estrutural (XIAO et al., 2011; He et al., 2013).

### 3.4. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS

Nas últimas décadas uma intensa pesquisa foi dedicada à síntese de membranas zeolíticas, para serem utilizadas em separações simples ou reatores catalíticos (DROBEK et al., 2012).

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).

Vários tipos de zeólitas depositadas em suportes inorgânicos porosos (Membranas zeolíticas) têm sido estudadas para a separação molecular de misturas de gás e de líquido. A separação nas membranas zeolíticas é regida pela adsorção competitiva, difusão e mecanismos de exclusão de tamanho (GUILLOU et al., 2009; SESHADRI e LIN, 2011; ALGIERI et al., 2009; TISCORNIA et al., 2010).

A afinidade das moléculas do permeando em relação ao material zeolítico, a diferença entre o tamanho das moléculas e os poros da membrana, são os fatores que desempenham o papel fundamental durante as separações (SEBASTIÁN et al., 2007).

De acordo com Pierotti e Julien, (2002), membranas zeolíticas são materiais composto por um suporte poroso e um material cristalino (zeólitas) que é essencialmente contínuo sobre os poros do suporte. O filme zeolítico, que é muito mais fino do que o suporte poroso realiza a separação enquanto que o suporte oferece resistência mecânica, com pouco efeito sobre a separação (HUANG et al., 2013).

O desempenho de separação da membrana depende essencialmente da escolha do tipo de zeólita. Caro et al., 2000 recentemente relataram que membranas zeolíticas com espessuras em torno de 20 $\mu$ m apresentam boa seletividade na separação de gases. A seletividade pode aumentar com o aumento da espessura da membrana, no entanto, este aumento é geralmente acompanhado por uma diminuição do fluxo (SOYDAŞ et al., 2010).

Durante os últimos três anos, alguns grupos de pesquisa relataram a preparação de membranas zeolíticas (Tipo ZSM-5 e MCM-22) com seletividade útil para separação de gás e / ou pervaporação (ARRUEBO et al., 2008; KHOONSAP E AMNUAYPANICH, 2011; SOYDAŞ et al., 2010; SEBASTIAN et al., 2010; MAKITA,

2011). Todas estas preparações envolvem o crescimento de uma camada de zeólita sobre um disco ou tubo poroso que servem como um suporte mecânico. Na maioria dos casos, o suporte é de alfa alumina, mas gama alumina e aço poroso também foram usados. A cristalização da camada de zeólita sobre o suporte é realizada por uma variedade de procedimentos, inclusive cristalização hidrotérmica *in situ* e transporte de fase vapor sobre um suporte.

A seletividade na separação de membranas zeolíticas modifica significativamente com a estrutura, orientação de cristal, espessura do filme, razão Si/Al, efeitos de adsorção, composição e cinética de diâmetro das espécies que permeiam. A membrana zeolítica deve ser fina e livre de defeito para obter um fluxo com alta seletividade. Muitos parâmetros afetam as propriedades das membranas, a reprodutibilidade e seu desempenho (REZAI et al., 2008).

Para um melhor desempenho na separação, membranas zeolíticas devem ser preferencialmente formadas por cristais de zeólita com tamanho de partículas uniformes e pequenas. Vários métodos de preparação têm sido desenvolvidos, como síntese hidrotérmica *in situ*, método de transporte a vapor e método de crescimento secundário (XU et al., 2004; YIN et al., 2013).

A aplicação de membranas zeolíticas, em nível industrial é fortemente limitada pelos custos e por problemas de reprodutibilidade na etapa de preparação (ALGIERI et al., 2009).

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de se obter membranas zeolíticas. No Brasil, o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia (UAEQ/CCT/UFCG) iniciou as primeiras ações para desenvolver estudos sobre este assunto, conforme é mostrado no Quadro 1.

**QUADRO 2.** Pesquisas desenvolvidas, referentes à preparação de membranas zeolíticas pelo grupo pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV).

<b>Título do Trabalho</b>	<b>Autor (es)</b>	<b>Ano</b>
Preparação e caracterização de membranas zeolíticas ZSM-5	SANTOS et al.,	2000
Efeito da Calcinação na Preparação de Membranas Zeolíticas	SANTOS et al.,	2001
Síntese de Filmes de Zeólitas ZSM-5 e Y sobre Membranas Cerâmicas	SANTOS et al.,	2003
Síntese e caracterização de membranas zeolíticas, visando sua aplicação num sistema de separação água/óleo	SANTOS et al.,	2003
Síntese e Caracterização de Membranas Zeolíticas ZSM-5 e Y	SANTOS et al.,	2003
Síntese e Caracterização de Membranas Zeolíticas (NaZSM-5/ $\alpha$ -alumina)	CRISPIM et al.,	2008
Síntese e Caracterização dos sólidos: Zeólitas MCM-22 e membrana Zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -alumina)	BARBOSA et al.,	2009
Síntese de Membrana Zeolítica (Zeólita Y/Membrana Cerâmica) Visando sua aplicação na catálise	ARAÚJO et al.,	2010
Síntese de Zeólita ZSM-5 e Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) Através do Método Hidrotérmico	QUEIROZ et al.,	2010

SANTOS et al., (2000 - 2003) relataram estudos preliminares sobre as sínteses de membranas zeolíticas: (zeólita Y / suporte cerâmico) e (zeólita ZSM-5 / suporte cerâmico). Os suportes cerâmicos utilizados foram aluminas anódicas na forma de disco com 0,02  $\mu$ m de poro e 25 mm de diâmetro.

CRISPIM et al., (2008) estudaram a Síntese e Caracterização de Membranas Zeolíticas (NaZSM-5/ $\alpha$ -alumina). Foram sintetizados materiais sólidos do tipo: zeólita Na-ZSM-5, membranas cerâmicas (alumina) e membranas zeolíticas (Na-ZSM-5/membrana cerâmica). Na preparação da membrana zeolítica foi utilizada a técnica de cristalização direta “*in situ*” (síntese hidrotérmica). O suporte utilizado apresentava a forma de discos. De acordo com o DRX, para o método de síntese da membrana zeolítica Na-ZSM-5, não foi possível identificar a formação do filme zeolítico de Na-ZSM-5.

BARBOSA, (2009); sintetizou e caracterizou zeólita do tipo MCM-22, suportes cerâmicos e membranas zeolíticas MCM-22 /  $\alpha$ -alumina. Três métodos de síntese foram utilizados (síntese hidrotérmica, *rubbing* e mistura mecânica): através do método de síntese hidrotérmica observou-se que não ocorreu à formação de cristais da zeólita MCM-22 no suporte cerâmico, sendo observados apenas picos característicos da alumina no DRX. A micrografia confirmou o resultado apresentado no DRX, onde verificou-se que não houve a formação da camada de zeólita MCM-22 na superfície do suporte cerâmico. De acordo com o DRX, para o método de crescimento secundário (*Rubbing*), observou-se que a zeólita MCM-22 sintetizada sobre o suporte cerâmico apresentou estrutura cristalina. A micrografia da membrana zeolítica (MCM-22 /  $\alpha$ -alumina), mostrou a formação de uma camada de zeólita sobre o suporte cerâmico, onde cristais com formato esféricos cresceram ao substrato. O difratograma, para o método de mistura mecânica, mostrou picos característicos da zeólita MCM-22 e do suporte cerâmico, confirmando a formação da membrana zeolítica (MCM-22 /  $\alpha$ -alumina). Através da microscopia eletrônica de varredura constatou-se na membrana zeolítica que cristais com formato esféricos encontram-se dispersos ao suporte cerâmico  $\alpha$ -alumina.

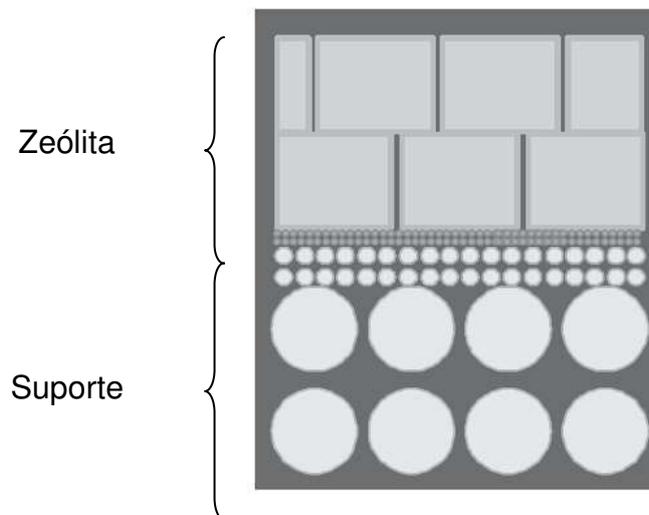
ARAÚJO et al., (2010) prepararam membranas zeolíticas (Y /  $\alpha$ -alumina) utilizando o método do crescimento secundário. A obtenção da membrana zeolítica pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X. Através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a formação de um filme zeolítico homogêneo sobre a superfície do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

QUEIROZ et al., (2010) estudaram a síntese de membrana zeolítica (ZSM-5 /  $\alpha$ -alumina) através do método hidrotérmico. Neste trabalho dois métodos de síntese foram utilizados: os resultados mostraram que os difratogramas de raios X das membranas zeolíticas obtidas através do Método do Crescimento Secundário e após

a 3ª síntese sucessiva pelo Método Direto “*in situ*” apresentaram a fase cristalina da zeólita ZSM-5, com picos característicos da estrutura do grupo MFI, nos intervalos de  $2\theta = 7 - 9^\circ$  e  $23 - 25^\circ$ , assim como a formação dos picos característicos da  $\alpha$ -alumina em  $25, 35, 38$  e  $43^\circ$ . Com relação às imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal (fraturada) das membranas zeolíticas pode-se observar que a membrana zeolítica obtida através do Método do Crescimento Secundário apresentou três regiões distintas (I, II e III) enquanto que a membrana zeolítica obtida após a 3ª síntese sucessiva pelo Método Direto “*in situ*” apresentou a formação de apenas duas regiões (I e II). Com base nos resultados pôde-se concluir que a presença dos picos específicos da zeólita ZSM-5 juntamente com os da  $\alpha$ -alumina no difratograma de raios X confirmou a formação da estrutura das membranas zeolíticas obtidas através dos dois métodos (Método do Crescimento Secundário e Método Direto “*in situ*”).

#### **3.4.1. Preparação de Membranas Zeolíticas**

A formação de membranas zeolíticas exige o desenvolvimento de um processo contínuo sem defeitos na camada. O procedimento usual consiste em depositar cristais de zeólita sobre a superfície de um suporte poroso, que confere a membrana zeolítica a resistência mecânica necessária e permite o desenvolvimento de estruturas mais extensas (Figura 10) (MALLADA and MENÉNDEZ et al., 2008).



**Figura 10.** Esquema da membrana zeolítica.

Fonte: Adaptado de MALLADA and MENÉNDEZ, 2008.

As membranas zeolíticas são sintetizadas normalmente depositando um suporte em uma solução precursora de síntese de zeólita seguida pelo tratamento hidrotérmico (MITRA, 2008). A estrutura e a qualidade da camada cristalina são sensíveis às composições de gel de síntese, a temperatura e o tempo de cristalização, bem como a natureza do suporte poroso (LI et al., 2002).

Os métodos de sínteses utilizados para a preparação de membranas zeolíticas são apresentados a seguir:

#### 3.4.1.1. Crescimento Secundário

O método mais promissor para formação das membranas zeolíticas é o método de crescimento secundário, destinado a cobrir a superfície do suporte poroso com uma camada de sementes de zeólita. Posteriormente, um tratamento hidrotérmico é realizado no suporte semeado a favor do crescimento de cristais. Esta metodologia aumenta a velocidade de cristalização, evitando a etapa de nucleação. Importantes vantagens desse método são: menor tempo de síntese (necessário para que uma camada contínua de zeólita possa crescer na superfície do suporte), orientação preferencial dos cristais de zeólita (mais facilmente alcançada) e camadas finas de zeólita são obtidas. Assim, este método apresenta

vantagens em termos de reprodutibilidade e controle da estrutura da membrana, se comparado com o método de síntese *in situ* (ALGIERI et al., 2009).

A semeadura é uma etapa crítica, uma vez que influencia a qualidade da membrana zeolítica. Muitos processos de semeadura são considerados para cobrir a superfície do suporte com sementes de cristais zeolíticos e os principais são: *Rubbing*, *Dip-coating* e *Spin-coating* (ALGIERI et al., 2009).

O *Rubbing* é um procedimento de semeadura de suporte simples, em que ocorre o implante de sementes de zeólita na superfície do suporte poroso, o suporte semeado é levado a tratamento hidrotérmico. O problema do método baseia-se na sua simplicidade: a reprodutibilidade não é obtida, dificilmente produz uma camada contínua e regular (CASADO et al., 2003; NAVAJAS et al., 2002; XIAO et al., 2011).

*Dip-coating* é um método usado frequentemente para pôr em contato o suporte poroso com a solução de gel de síntese, o suporte semeado é levado a tratamento hidrotérmico. (CHIDA e MIZUNO, 2009). O controle do pH e da taxa de imersão contínua permite sintetizar camadas de zeólitas. Várias membranas zeolíticas foram preparadas utilizando este método de semeadura (LIN et al., 2001). Alta reprodutibilidade na deposição e orientação dos cristais pode ser obtida com este método de semeadura. No entanto, é necessário repeti-lo mais vezes para ter uma camada uniforme de zeólita.

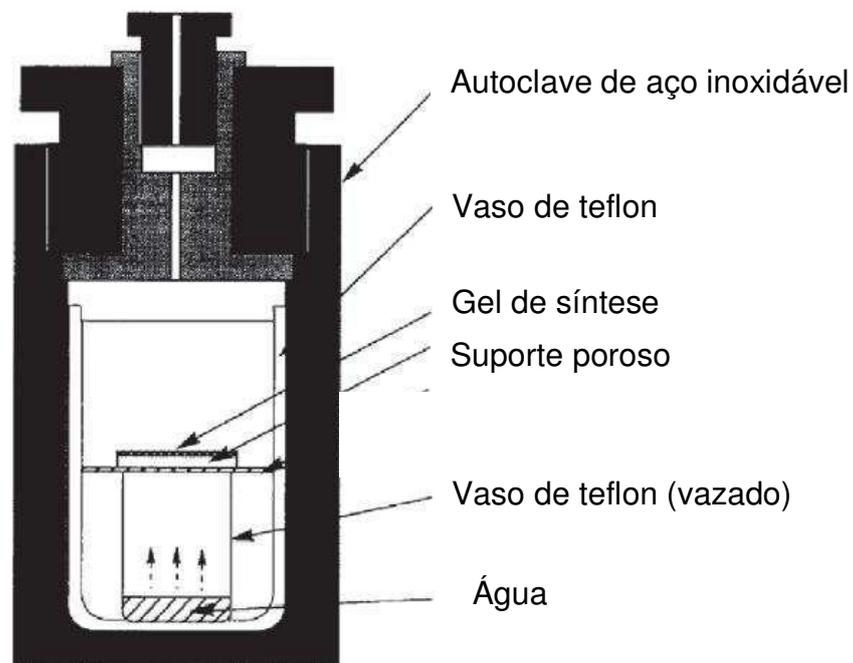
*Spin-coating* é outro procedimento mais adequado para a semeadura de suportes planos. O processo consiste em depositar uma pequena quantidade de solução líquida do material no centro do substrato. O substrato é sucessivamente posto em rotação até altas velocidades. A espessura final do filme e outras propriedades dependem da natureza do material (viscosidade, taxa de secagem, percentual sólido, tensão superficial, etc.) e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação (ALGIERI et al., 2009).

#### 3.4.1.2. Método de Transporte a Vapor

Apesar do sucesso do método de preparação de membranas zeolíticas, apresentado anteriormente, que apresentam duas desvantagens principais: em primeiro lugar, alguns cristais podem nuclear e crescer no gel de síntese e, conseqüentemente, ser incorporado na camada zeolítica sem a ordem desejada,

dando origem a defeitos adicionais na membrana final. Em segundo lugar, um excesso considerável de água e outros reagentes (tais como silício e fontes de alumínio) são empregados, levando a uma síntese mais cara.

Uma abordagem alternativa para evitar o crescimento de cristais que podem prejudicar a qualidade final da membrana zeolítica, é o uso do método de transporte a vapor, em que se deposita uma camada de gel de síntese sobre o suporte e, em seguida este gel é transformado em zeólita, na presença de vapores. Isto tem a vantagem adicional de minimizar os reagentes utilizados (MALLADA and MENÉNDEZ, 2008). O está esquematizado na figura (Figura 11).



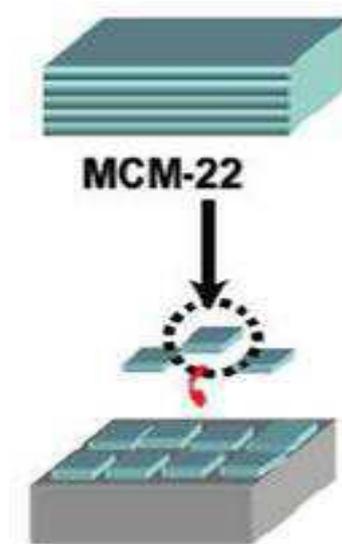
**Figura 11.** Esquema de autoclave usado na síntese de membranas zeolíticas através do método a vapor.

Fonte: Adaptado de MALLADA and MENÉNDEZ, 2008.

### 3.4.2. Membranas Zeolíticas do Tipo MCM-22

A membrana zeolítica MCM-22 apresenta boa estabilidade térmica e estrutura porosa de dimensões moleculares.

Nas membranas inorgânicas microporosas (Figura 12), cristais de zeólitas crescem em forma de filme contínuo sobre suporte poroso ( $\alpha$ ,  $\gamma$  – alumina, titânio ou aço inoxidável), de geometria plana ou tubular (OKAMOTO et al., 2001). Os suportes semeados são colocados dentro de uma solução de gel de síntese e sob condições hidrotérmicas as sementes de zeólita crescem formando uma membrana zeolítica.



**Figura 12.** Formação da Membrana zeolítica MCM-22.

Fonte: adaptado de CHOI et al., 2007.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente 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). Membranas zeolíticas MCM-22 planas foram produzidas em escala de laboratório, utilizando os métodos: *rubbing*, *dip coating* e transporte a vapor.

### 4.1. MATERIAIS

- ✓ Fonte de alumínio: Aluminato de Sódio  $\text{NaAlO}_2$  – Reagen;
- ✓ Fonte de silício: Sílica Amorfa  $\text{SiO}_2$  - Aerosil 200, Degussa;
- ✓ Agente mineralizante: Hidróxido de sódio  $\text{NaOH}$  - Merck;
- ✓ Direcionador de estrutura: Hexametilenoimina HMI - Aldrich;
- ✓ Água deionizada;
- ✓ Alumina - Óxido de alumínio –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- ✓ Ácido paraminobenzóico - PABA (dispersante);
- ✓ Ácido Oléico (lubrificante);
- ✓ Álcool etílico.

### 4.2. METODOS

A obtenção das membranas zeolíticas MCM-22 consistiu de três fases:

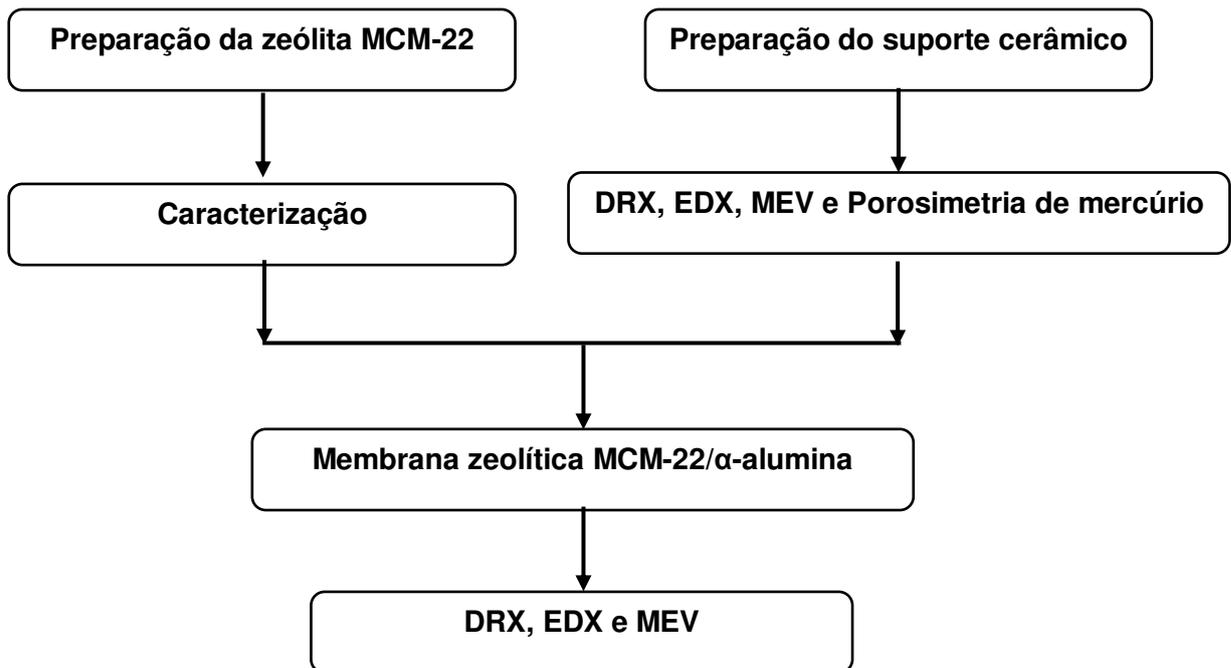
**Primeira fase:** consistiu na preparação da zeólita MCM-22 através de uma solução de síntese alcalina contendo uma fonte de sílica, alumina e sódio juntamente com um agente direcionador de estrutura. O método de síntese utilizado foi o da síntese hidrotérmica.

**Segunda fase:** fabricação dos suportes cerâmicos (porosos) tendo como componente estrutural alumina. A técnica utilizada foi à prensagem uniaxial seguida

por sinterização. O suporte obtido ( $\alpha$ -alumina) possui uma estrutura em forma de disco, com as seguintes dimensões: 26,6 mm de diâmetro e 3,6 mm de espessura.

**Terceira fase:** obtenção das membranas zeolíticas MCM-22 utilizando os métodos de crescimento secundário e o método de crescimento a vapor.

O diagrama abaixo (Figura 13) mostra o esquema seguido na elaboração deste trabalho.



**Figura 13.** Diagrama das fases que constitui este trabalho de tese.

#### 4.2.1. Síntese da Zeólita MCM-22

A zeólita foi sintetizada de acordo com o procedimento de (MARQUES et al., 1999). A metodologia para a obtenção do gel de síntese, com a seguinte composição molar: 0,511  $\text{SiO}_2$ : 0,039  $\text{NaOH}$ : 0,024  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0,6 HMI: 23,06  $\text{H}_2\text{O}$ , consiste das seguintes etapas:

1. Dissolução do  $\text{NaOH}$  em metade da água requerida para a síntese.
2. Adição do  $\text{NaAlO}_2$ , sob agitação mecânica por 20 minutos, para total dissolução do sal.

3. Adição da hexametilenoimina (HMI), gota a gota por 40 minutos.
4. Adição da  $\text{SiO}_2$ , seguida de agitação por mais 30 minutos.

Após a preparação do gel, este foi transferido para um cadinho de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável (Figura 14).



**Figura 14.** Sistema utilizado na síntese da zeólita MCM-22.

#### 4.2.1.1. Cristalização do gel de síntese

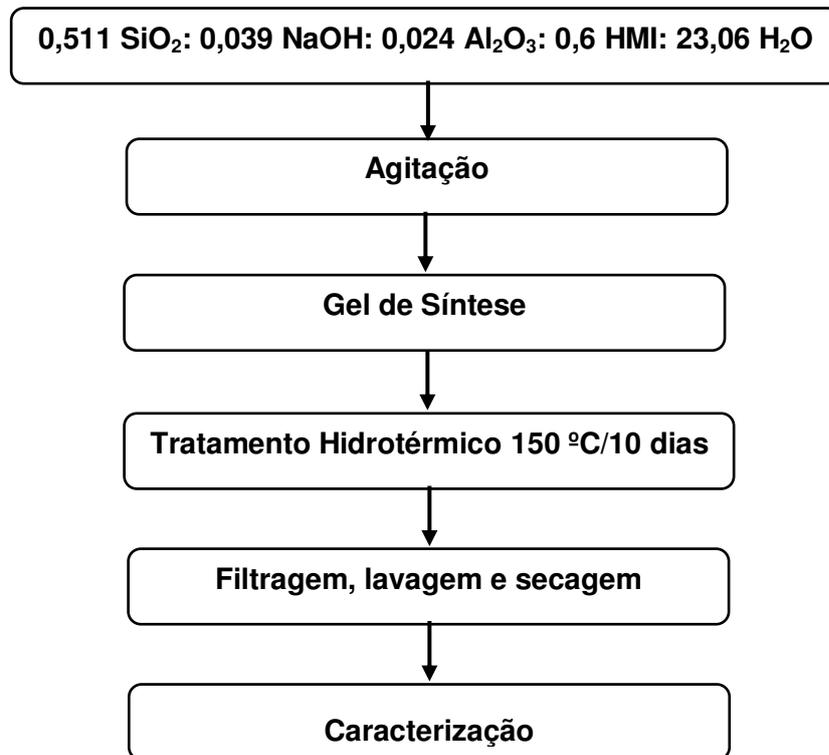
As autoclaves contendo o gel de síntese foram levadas à estufa, sem sistema de agitação mecânica, pré-aquecida a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico da zeólita MCM-22 por um período de 10 dias.

#### 4.2.1.2. Filtração, Lavagem e Secagem

Após a cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente. Em seguida, o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com água destilada até atingir pH neutro e seco a 60 °C por um período de 24 horas. Após esse processo a amostra obtida foi desagregada em um almofariz e

passado em peneira ABNT n° 200 (abertura de 0,074mm) para posterior caracterização.

O diagrama (Figura 15) apresenta as etapas seguidas na síntese da zeólita MCM-22.



**Figura 15.** Diagrama do processo de obtenção da zeólita MCM-22.

#### 4.2.2. Preparação do Suporte Cerâmico ( $\alpha$ -alumina)

A metodologia utilizada para confecção dos suportes cerâmicos (porosos) se deu da seguinte forma. Preparou-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina; 0,2% de PABA (dissolvido em álcool); 0,5% de ácido oléico e 59,3% de álcool etílico. O sistema foi submetido à homogeneização em moinho de bolas por 1 hora; em seguida a massa foi levada a estufa a 60 °C durante 24 horas.

O pó seco obtido foi pesado (3,0 g) e colocado ao molde onde foi prensado com 4 toneladas dando origem aos suportes porosos planos de  $\alpha$ -alumina. Os

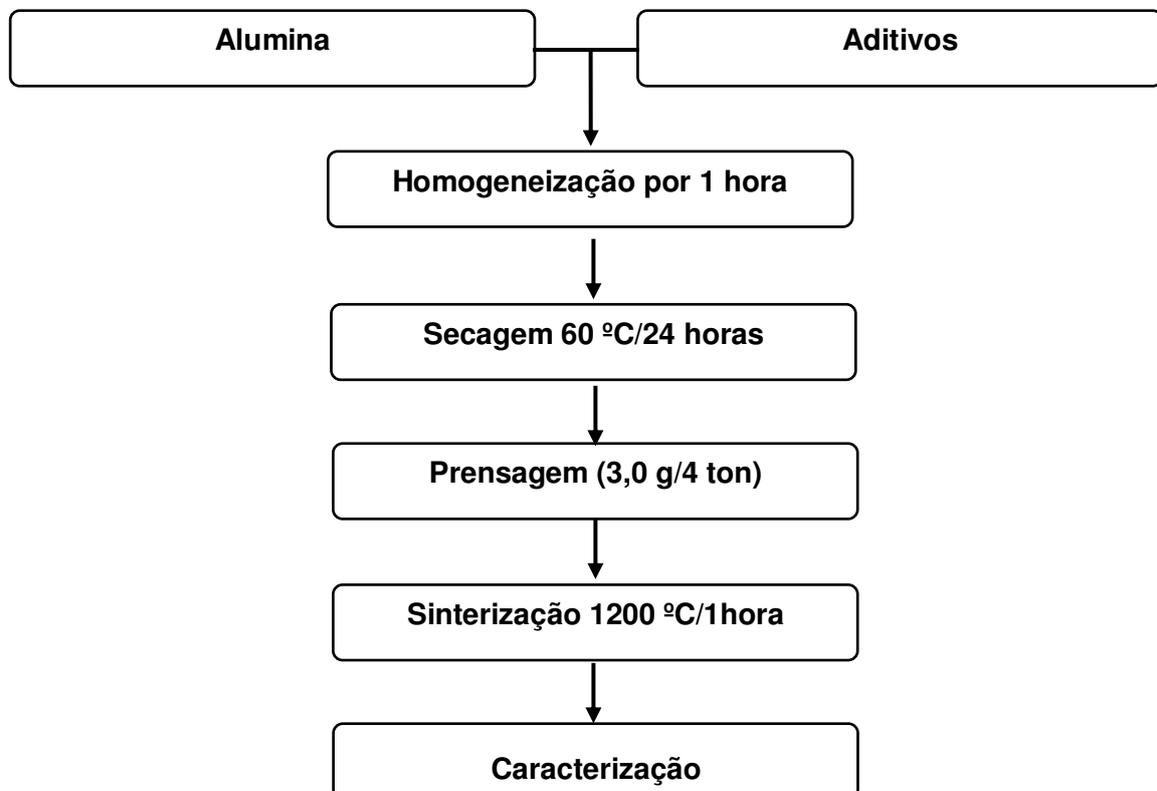
suportes porosos foram produzidos com as seguintes dimensões: diâmetro de 26,6 mm e espessura 3,6 mm (Figura 16).



**Figura 16.** Suporte cerâmico sinterizado a 1200 °C.

A sinterização do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina foi realizada em forno elétrico laboratorial (mufla) a 1200 °C, utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 1 hora.

A metodologia descrita para a obtenção do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina está apresentada na Figura 17.



**Figura 17.** Diagrama do processo de obtenção do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina.

### 4.2.3. Síntese da Membrana Zeolítica MCM-22

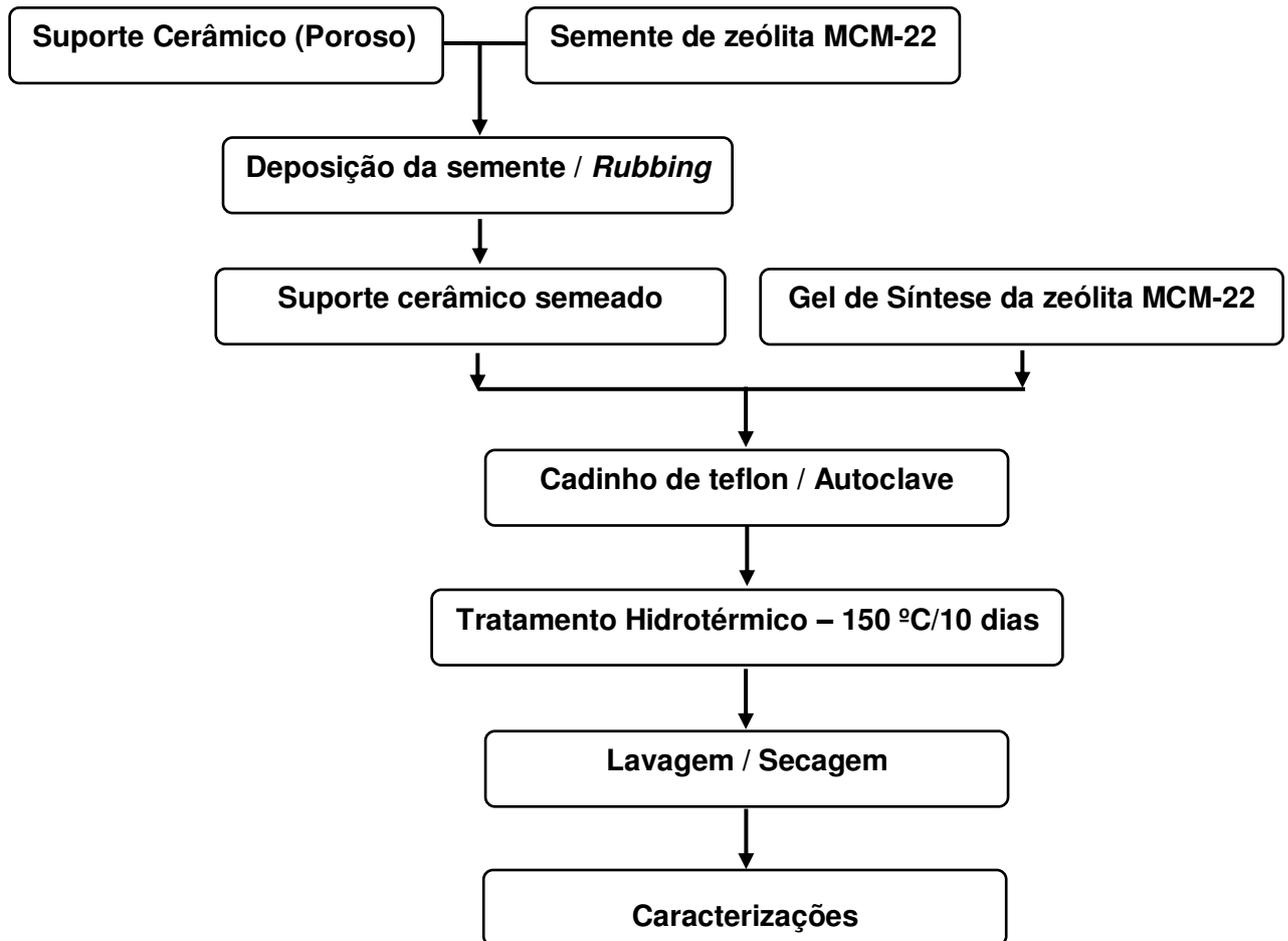
#### 4.2.3.1. Método de crescimento secundário - *Rubbing*

A metodologia utilizada para obtenção da membrana zeolítica através do método de crescimento secundário – *Rubbing* consiste em impregnar uma camada de semente (cristais zeolíticos) na superfície dos suportes cerâmicos (ROULEAU et al., 2008.).

Neste método um grama da zeólita MCM-22, preparada anteriormente no item (4.2.1), foi friccionada (semeada) na superfície do suporte cerâmico. O suporte poroso semeado foi colocado em cadinhos de teflon contendo o gel de síntese da zeólita MCM-22, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 10 dias. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e sua temperatura baixada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon foi retirado da autoclave onde verificou-se que um sólido branco estava depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa. Este precipitado pode ser representado pela zeólita MCM-22.

A membrana zeolítica MCM-22 foi retirada do cadinho de teflon e em seguida foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de buchner, os cristais foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente.

A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica MCM-22 está apresentada na Figura 18.



**Figura 18.** Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - *Rubbing*.

#### 4.2.3.2. Método de crescimento secundário - *Dip coating*

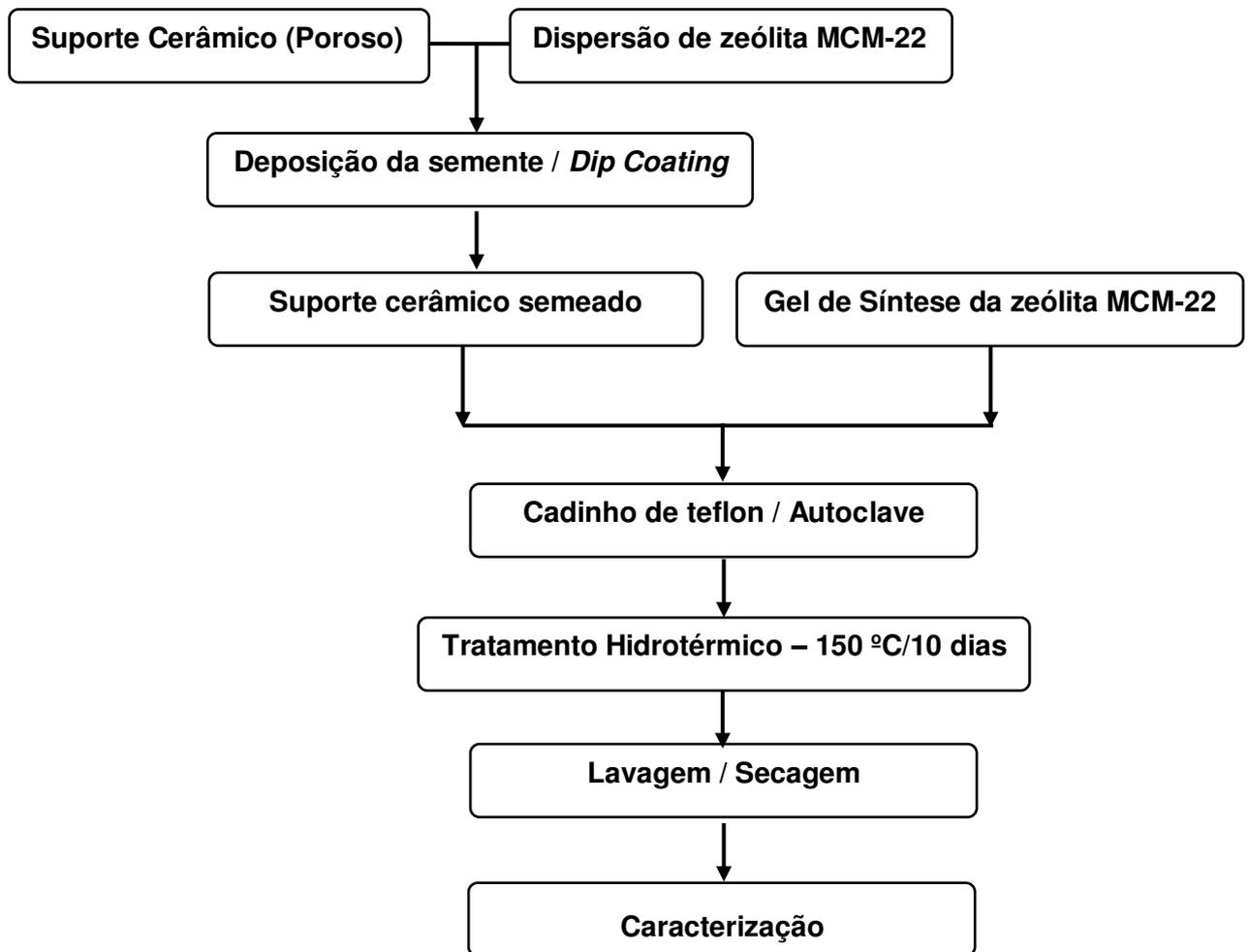
O procedimento utilizado na obtenção da membrana zeolítica através do método de crescimento secundário - *Dip coating*, também consiste em impregnar cristais zeolíticos na superfície dos suportes cerâmicos (porosos), utilizando uma dispersão de zeólita (CHIDA e MIZUNO, 2009).

Neste método a superfície do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina foi semeada por *dip coating* utilizando uma dispersão de etanol contendo 5% de sementes da zeólita MCM-22, preparada anteriormente no item (4.2.1). Os suportes foram mergulhados a esta dispersão, onde permaneceram por um período de 1 minuto e em seguida foram secos a 60 °C/min. Este procedimento foi repetido três vezes.

Os suportes porosos semeados foram colocados em cadinhos de teflon contendo o gel de síntese da zeólita MCM-22, os quais são inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 10 dias. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e sua temperatura baixada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon foi retirado da autoclave onde verificou-se que um sólido branco estava depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa. Este precipitado pode ser representado pela zeólita MCM-22.

A membrana zeolítica MCM-22 foi retirada do cadinho de teflon e em seguida foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de buchner, os cristais foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente.

A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica MCM-22 está apresentada na Figura 19.



**Figura 19.** Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) utilizando o método de crescimento secundário - *Dip coating*.

#### 4.2.3.3. Método de Transporte a Vapor

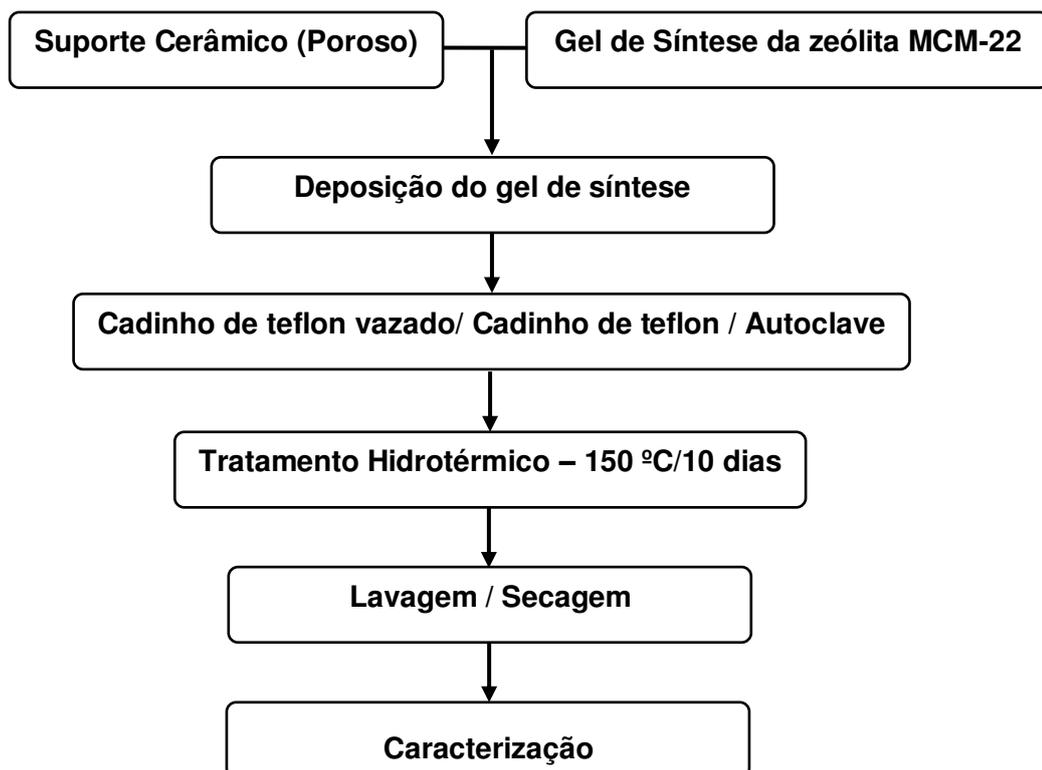
Neste método uma quantidade de gel de síntese da zeólita MCM-22, preparada anteriormente no item (4.2.1), foi depositada na superfície dos suportes cerâmicos ( $\alpha$ -alumina) (MALLADA e MENÉNDEZ, 2008). Os suportes porosos foram colocados na superfície de um apoio de teflon vazado, que se encontrava dentro de um cadinho de teflon, contendo o gel de síntese. O conjunto (apoio de teflon vazado e cadinho de teflon) foi inserido em autoclaves de aço inoxidável e foram levados à estufa a 150 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 10 dias.

Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e sua temperatura baixada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon, contendo o

cadinho de teflon vazado, foi retirado da autoclave onde verificou-se que a membrana estava depositada na parte superior do cadinho vazado.

A membrana zeolítica MCM-22 foi retirada do cadinho de teflon e em seguida foi lavada com água destilada e seca a temperatura ambiente.

A metodologia desenvolvida para a preparação da membrana zeolítica MCM-22 está apresentada na Figura 20.



**Figura 20.** Diagrama do processo de síntese da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) utilizando o método de Transporte a Vapor.

#### 4.2.4. Tratamento Térmico

As membranas zeolíticas MCM-22 foram submetidas ao teste de estabilidade térmica visando avaliar sua resistência. As amostras foram tratadas termicamente em forno mufla a 500 °C e 700 °C durante 1 hora. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min. As temperaturas escolhidas, foram as temperaturas de calcinação da zeólita MCM-22, para remoção da água e da matéria orgânica (direcionador estrutural HMI).

Após as membranas zeolíticas serem submetidas a cada temperatura, foi realizado análises de Difração de Raios X.

#### 4.3. CARACTERIZAÇÃO

Os materiais sintetizados neste trabalho de pesquisa foram caracterizados pelos seguintes métodos: difração de raios X (DRX), análise química por espectrometria de raios X por energia dispersiva (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e porosimetria de mercúrio.

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

Os materiais sintetizados foram passados em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e prensados manualmente em porta amostra de alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi  $K\alpha$  do cobre (40kV/30mA); o modo de operação foi o de tempo contínuo e passo de 0,020. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003). As análises por difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

##### 4.3.2. Análise Química por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

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

#### **4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O aparelho utilizado foi microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, SSX-550 – Superscan. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

#### **4.3.4. Porosimetria de Mercúrio**

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica importante para a descrição quantitativa da estrutura porosa de um sólido. A porosimetria foi executada em um porosímetro de mercúrio modelo AutoPore IV 9500 V1.05, a pressão máxima atingida foi de 33 mil psi.

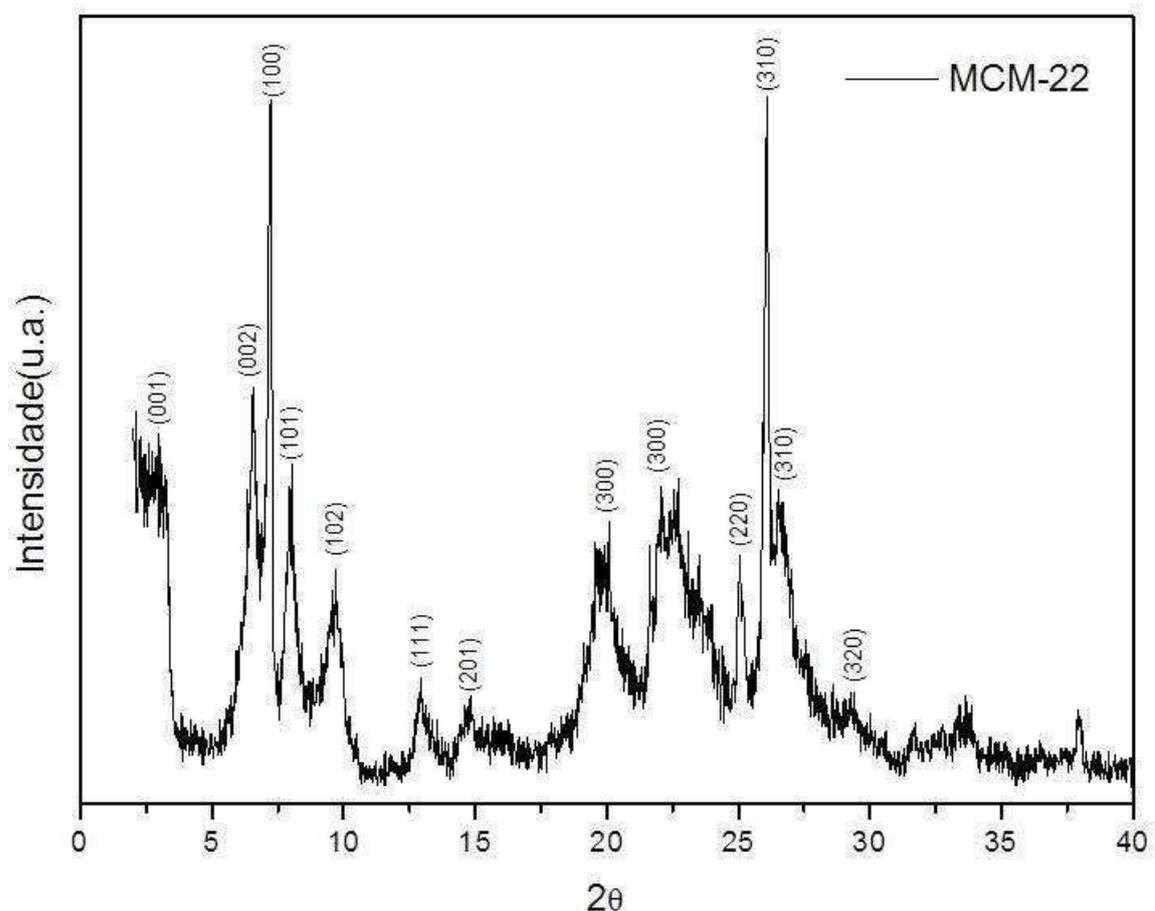
A porosimetria por intrusão de mercúrio também foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico estão apresentados e discutidos os resultados relacionados às caracterizações da zeólita MCM-22, suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina e membranas zeolíticas MCM-22.

### 5.1. ZEÓLITA MCM-22

A Figura 21 apresenta o difratograma de raios X referente à amostra da zeólita MCM-22, obtida através do método de síntese hidrotérmica.



**Figura 21.** Difratograma da zeólita MCM-22, obtido a partir da síntese hidrotérmica.

De acordo com o difratograma podemos observar que ocorre a formação da zeólita MCM-22 nas regiões correspondentes a  $2\theta = 12\text{--}25^\circ$  e  $2\theta = 26\text{--}29^\circ$ , em que

os picos característicos apresentam uma distância interplanar basal e uma boa intensidade, respectivamente.

O difratograma referente à Figura 21 obtida por tratamento hidrotérmico esta em concordância com os relatados na literatura (RUBIN; CHU, 1990; LAWTON *et al.*, 1996; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a; HE *et al.*, 1998; MARQUES; MONTEIRO; PASTORE, 1999) cujas características são correspondentes a materiais cristalinos e sem a presença de fases secundárias.

Foi possível observar, também, os picos indexados como (001) e (002) que são característicos da topologia MWW (CORMA *et al.*, 1999; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a). Os mesmos estão localizados em:  $2\theta = 2,5 - 7,5^\circ$ . A topologia MWW presente nas zeólitas MCM-22 corresponde a uma estrutura lamelar, composta por lamelas de 2,5 nm intercaladas por moléculas da HMI (DÍAZ; FORNÉS; CORMA, 2006; PERGHER; CORMA; FORNÉS, 2003a).

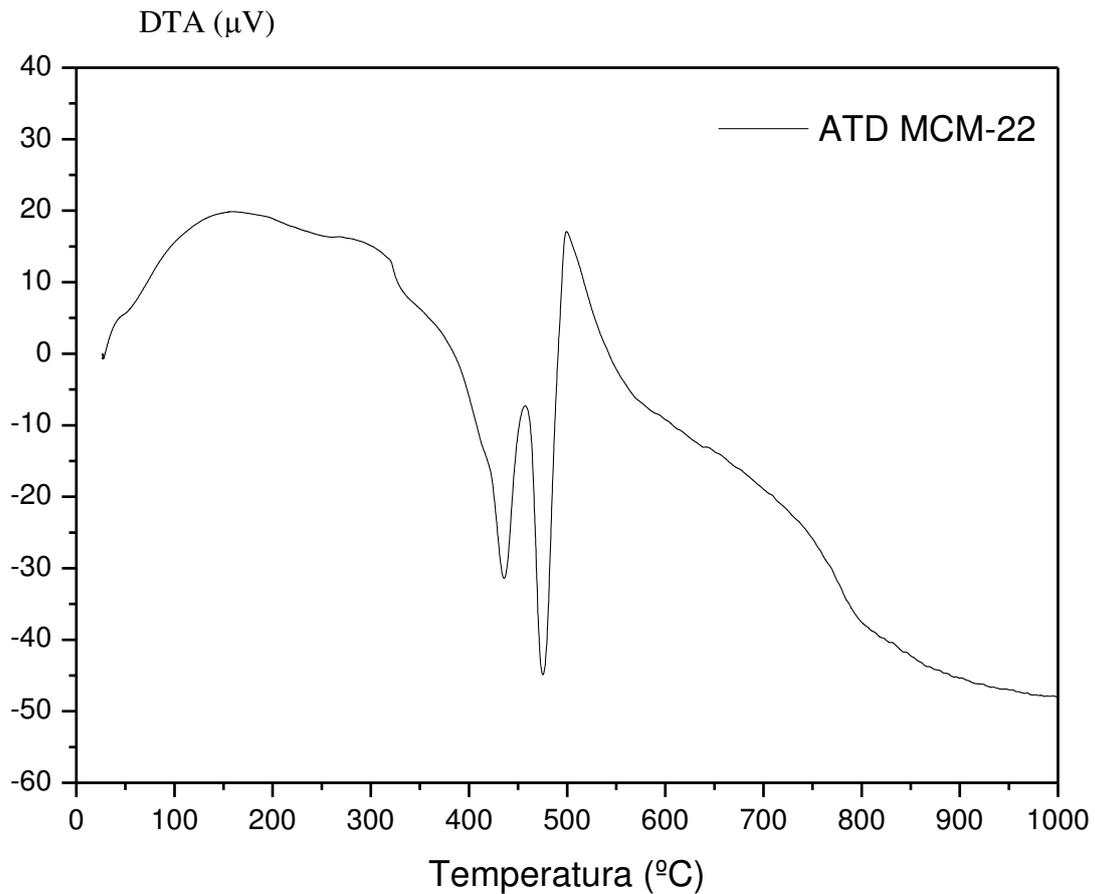
A Tabela 3 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, da zeólita MCM-22.

**Tabela 3.** Composição química das amostras da zeólita MCM-22, na forma de óxidos.

Componentes	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Impurezas (%)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
MCM-22	94,02	5,88	- -	0,09	15,98

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 3, que a amostra em estudo apresentaram alto percentual de sílica (SiO<sub>2</sub>) e baixo teor de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na estrutura zeolítica, o que lhes confere uma alta razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> característico da estrutura MWW (PERGHER *et al.*, 2003).

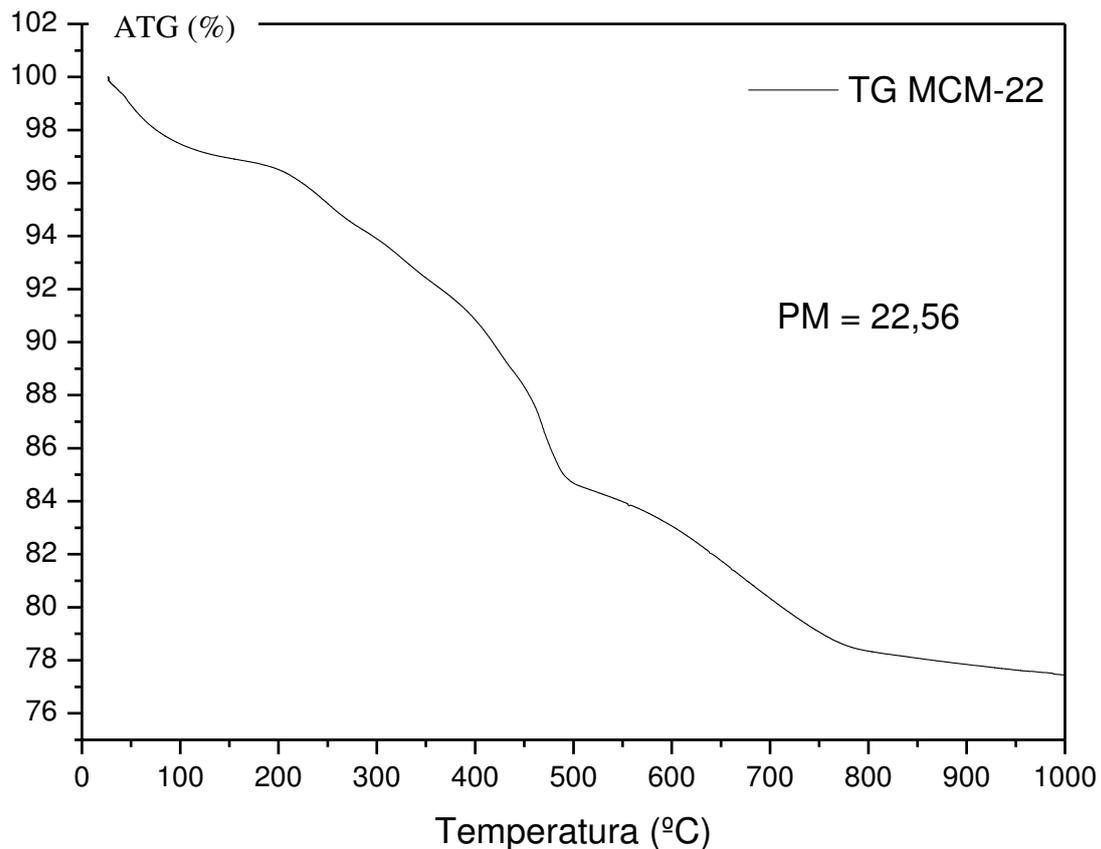
A curva de ATD da zeólita MCM-22 obtida por tratamento esta apresentada na Figura 22.



**Figura 22.** Curva ATD da zeólita MCM-22 obtida por tratamento hidrotérmico.

Através da curva termodiferencial da zeólita MCM-22 apresentada na Figura 22 verificou-se as seguintes transformações térmicas: um ombro entre 100 e 150 °C correspondente a dessorção de água (MARQUES; MONTEIRO; PASTORE; 1999). Dois picos endotérmicos em 434 °C e 475 °C referentes à perda da matéria orgânica e água procedente da condensação dos grupos silanóis. E um pico endotérmico em 570 °C associado à remoção da matéria orgânica residual.

O resultado de análise termogravimétrica da zeólita MCM-22 obtida por tratamento hidrotérmico esta apresentada na Figura 23.

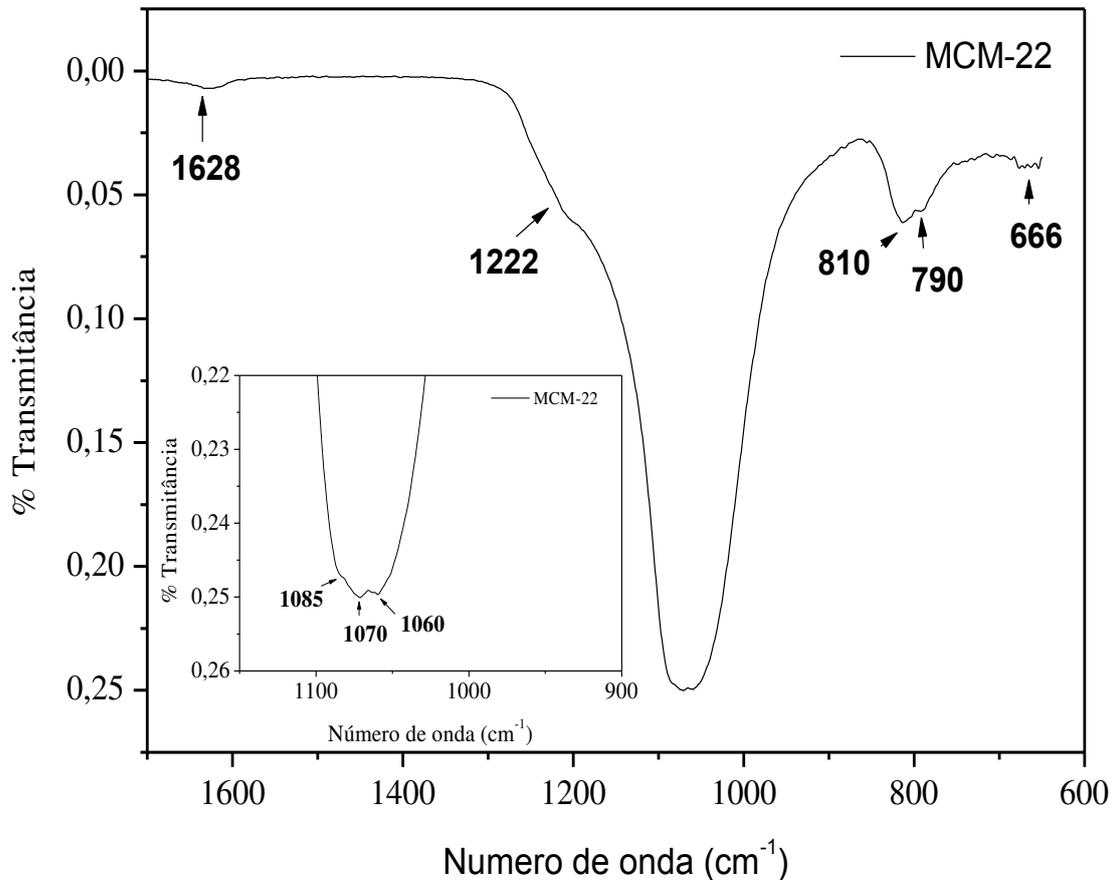


**Figura 23.** Curva TG da zeólita MCM-22 obtida por tratamento hidrotérmico.

Através da curva termogravimétrica (Figura 23) observaram-se as seguintes inflexões: até 150 °C, ocorreu uma perda de massa de 2,9 %, correspondente à perda de água adsorvida. Entre 150 e 370 °C a perda de massa foi devida à decomposição de HMI protonada ( $H^+$ -HMI) e não protonada, localizadas provavelmente nas semicavidades superficiais e interlamelares de 12 membros e, entre 370 e 520 °C, HMI e  $H^+$ -HMI nos canais senoidais bidimensionais de 10 membros. Finalmente, acima de 520 °C são observadas perdas de massa referentes à desidroxilação e/ou dessorção de resíduos produzidos pela fragmentação da HMI em altas temperaturas (ALBUQUERQUE, 2006).

A Figura 24 ilustra o espectro de Infravermelho da zeólita MCM-22 obtida por tratamento hidrotérmico.

As bandas próximas a:  $\sim 666 \sim 790$ ,  $\sim 810 \sim 1090$  e  $1240 \text{ cm}^{-1}$  apareceram em todas as amostras devido à formação da fase de MCM-22, sem a presença de impurezas, o que é consistente com (YAJING et al.,2008).



**Figura 24.** Espectro de Infravermelho da zeólita MCM-22, obtida por tratamento hidrotérmico.

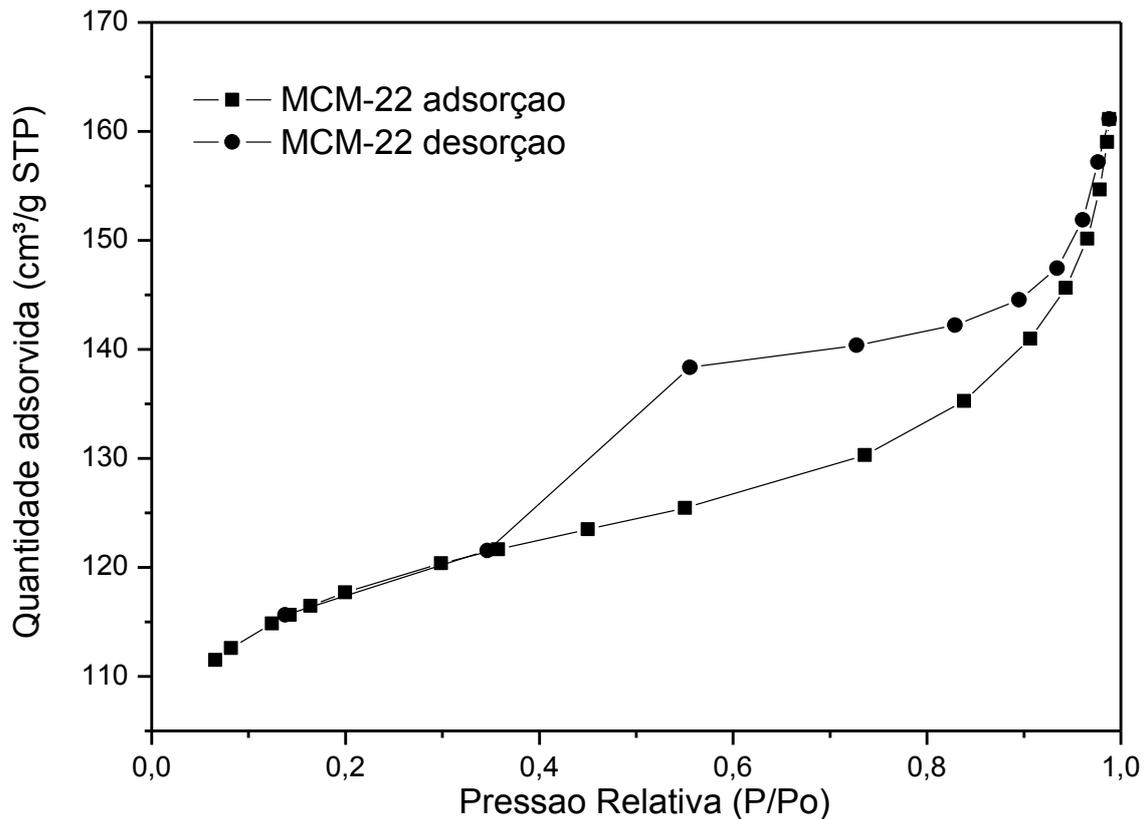
As bandas próximas a 1217 e 790  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração de estiramento Si-O-Si. As bandas na região de 500 - 600  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração dos anéis de cinco membros TOT (T = Si ou Al), resultados em concordância com a literatura (KE et al., 2009).

As bandas em  $\sim 1070$ ,  $\sim 790$   $\text{cm}^{-1}$  são classificadas como bandas "interna". Na região de  $\sim 1627$   $\text{cm}^{-1}$  as bandas são atribuídas à deformação angular da ligação NH e água.

A Figura 25 mostra a isoterma de adsorção-desorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  referente a zeólita MCM-22.

A forma da isoterma de adsorção-desorção (tipo I) de nitrogênio (Figura 25) é o esperado para uma topologia porosa dos materiais: MCM-22 (materiais microporosos) (LAFORGE et al., 2005).

A curva de dessorção apresentou histerese em altas pressões (histerese do tipo H3, segundo a classificação da IUPAC). Esse comportamento é observado por se tratar de um material microporoso, formado por cristais com formato de placas muito finas, os quais, ao se aglomeram, originam mesoporos em forma de fendas onde ocorre a condensação do N<sub>2</sub> (MARQUES et al., 1999).



**Figura 25.** Isotherma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C da zeólita MCM-22 sintetizada por tratamento hidrotérmico.

A Tabela 4 apresenta as propriedades texturais da zeólita MCM-22.

**Tabela 4.** Propriedades da zeólita MCM-22 sintetizada por tratamento hidrotérmico.

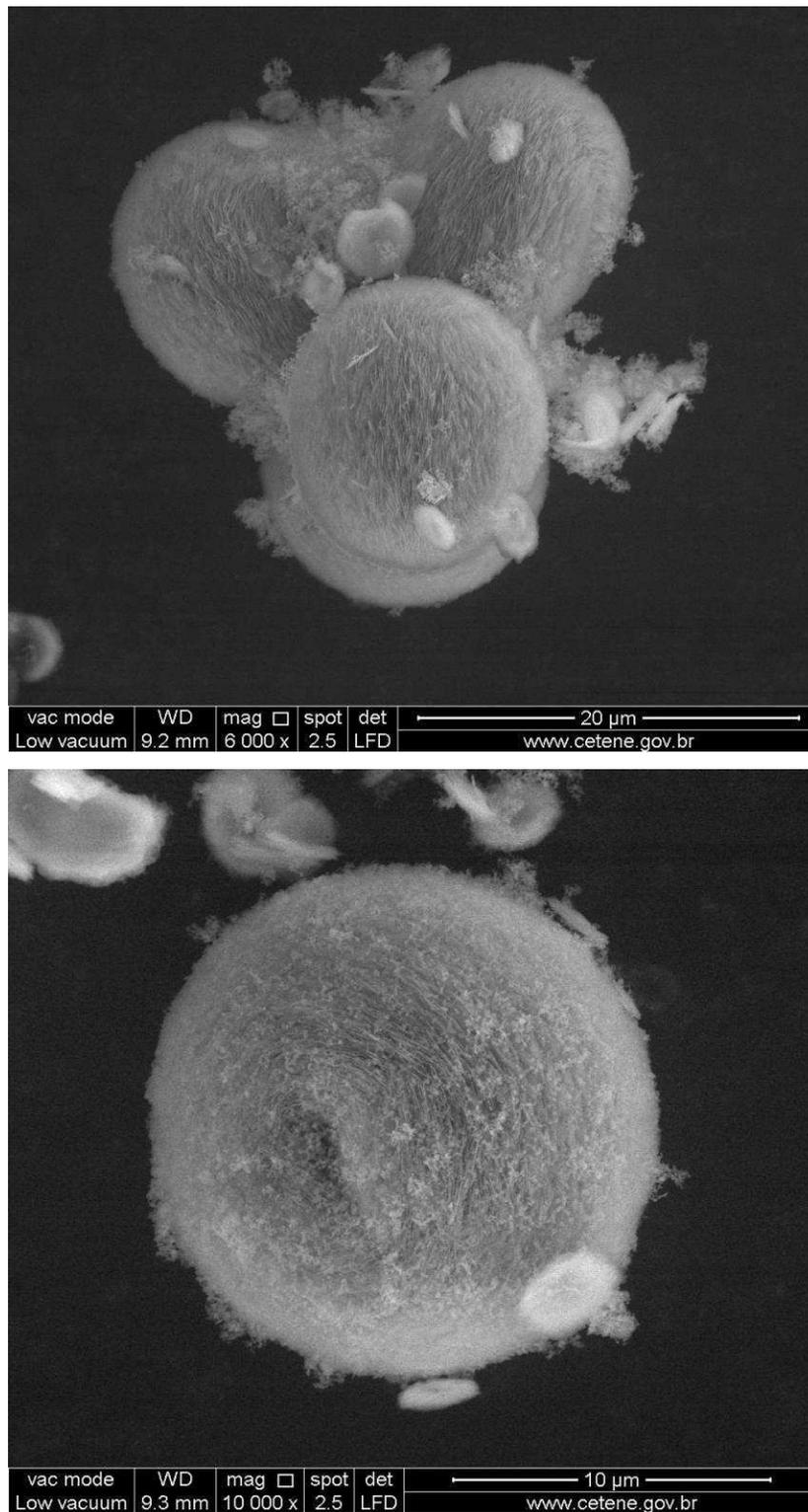
Zeólita MCM-22	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Fase
	397	0,14	MCM-22

Pode ser visto (Tabela 4) que a zeólita MCM-22 apresentou um valor de área superficial específica de  $397 \text{ m}^2/\text{g}$  que se encontra de acordo com a literatura (RAVISHANKAR et al., 2005; HE et al., 1998 e LI, et al., 2009). Também foi possível observar que a zeólita MCM-22, cujo valor de microporos é de  $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$  está de acordo com o valor de  $0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$  encontrado na literatura (HE et al., 1998).

A Figura 25 mostra a imagem obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura da zeólita MCM-22.

Observou-se a partir da Figura 26, para a zeólita MCM-22, obtida por tratamento hidrotérmico, uma estrutura formada por aglomerados de partículas esféricas, variando na ordem de  $4,4\mu\text{m}$  –  $14,4\mu\text{m}$ , considerando a magnitude de 6000x.

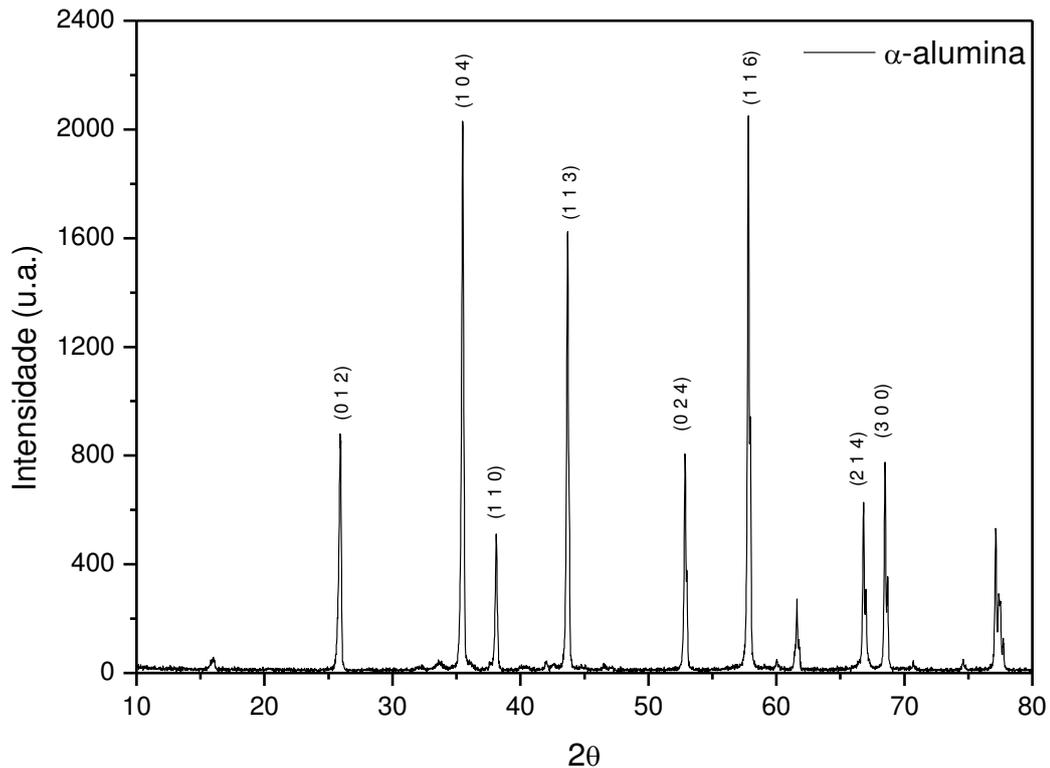
Por meio das microscopias eletrônicas de varredura não foram identificadas outras fases que não a da zeólita MCM-22, identificando a obtenção destes materiais como puros e cristalinos, cujas camadas lamelares estão umas sobre as outras em num arranjo ordenado (LEITE, 2011).



**Figura 26.** Micrografias da zeólita MCM-22, obtida a partir do método de síntese hidrotérmica.

## 5.2. SUPORTE CERÂMICO ( $\alpha$ -alumina)

Na Figura 27 encontra-se o difratograma de raios X referente ao suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina), obtido em laboratório.



**Figura 27.** Difratograma do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

Por meio do difratograma de raios X (Figura 27) podemos observar a presença da fase cristalina estável  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ficha padrão JCPDF 10 – 0173) para o suporte cerâmico. De acordo com o DRX podemos classificar o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) como materiais cristalinos e puros.

Segundo Martín-Ruiz et al., (2009) quando a alumina é sinterizada numa faixa de temperatura entre 1100 e 1300 °C, a fase alfa é a única presente. Além disso, a alfa alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é considerada a fase mais estável dentre as fases da alumina. O EDX analisa a composição química da amostra em questão e a percentagem de cada espécie dentro dela. A Tabela 5 apresenta a composição química, na forma de óxidos, do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

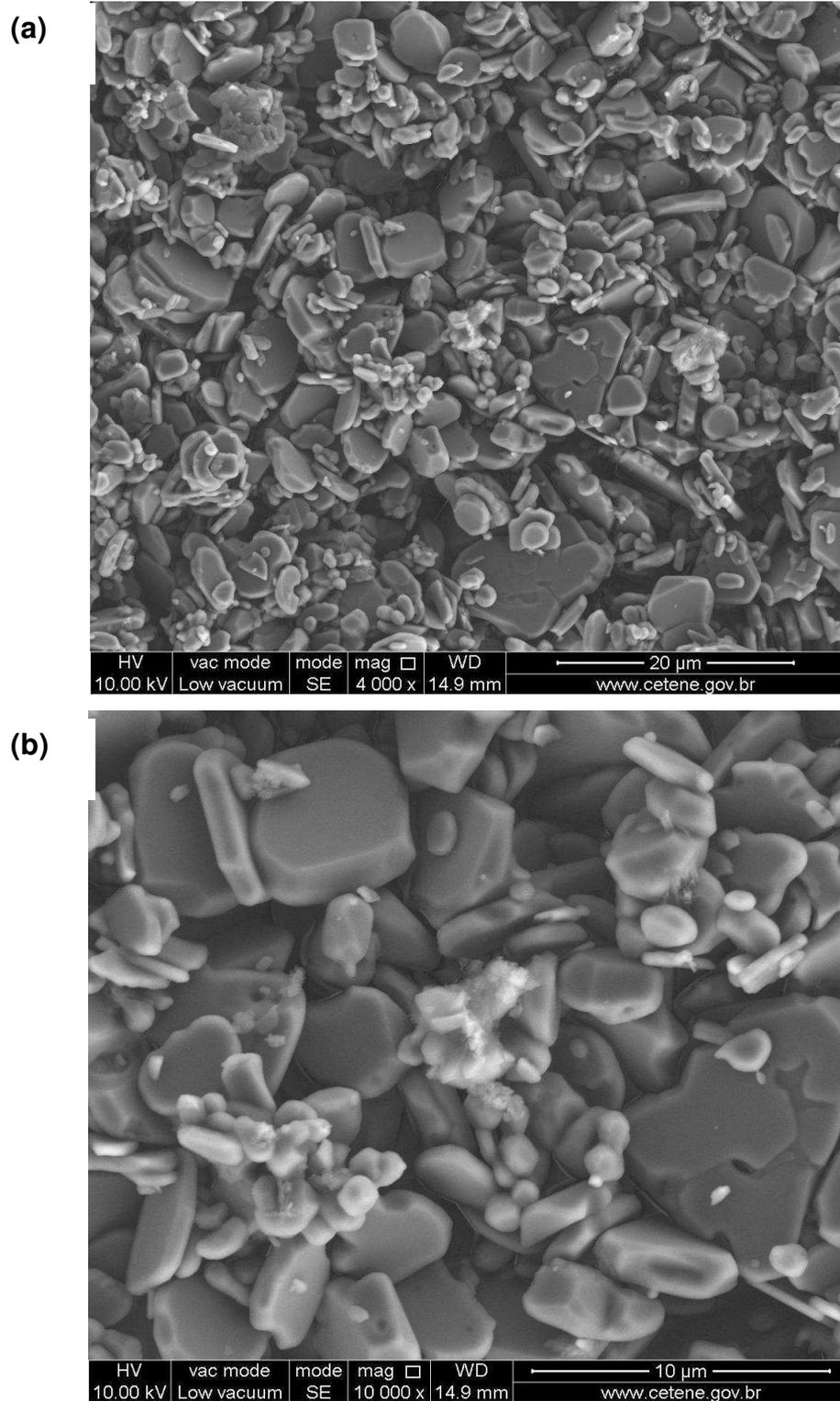
**Tabela 5.** Composição química do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

Amostra	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Impurezas (%)
Suporte cerâmico	1,8	97,6	0,5

De acordo com a Tabela 5, observou-se que o suporte cerâmico é constituído basicamente de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), apresentando apenas 1,85% de sílica. As impurezas (óxidos com baixos teores) não provocaram mudanças nos materiais, sendo consideradas impurezas oriundas dos reagentes utilizados na preparação dos materiais.

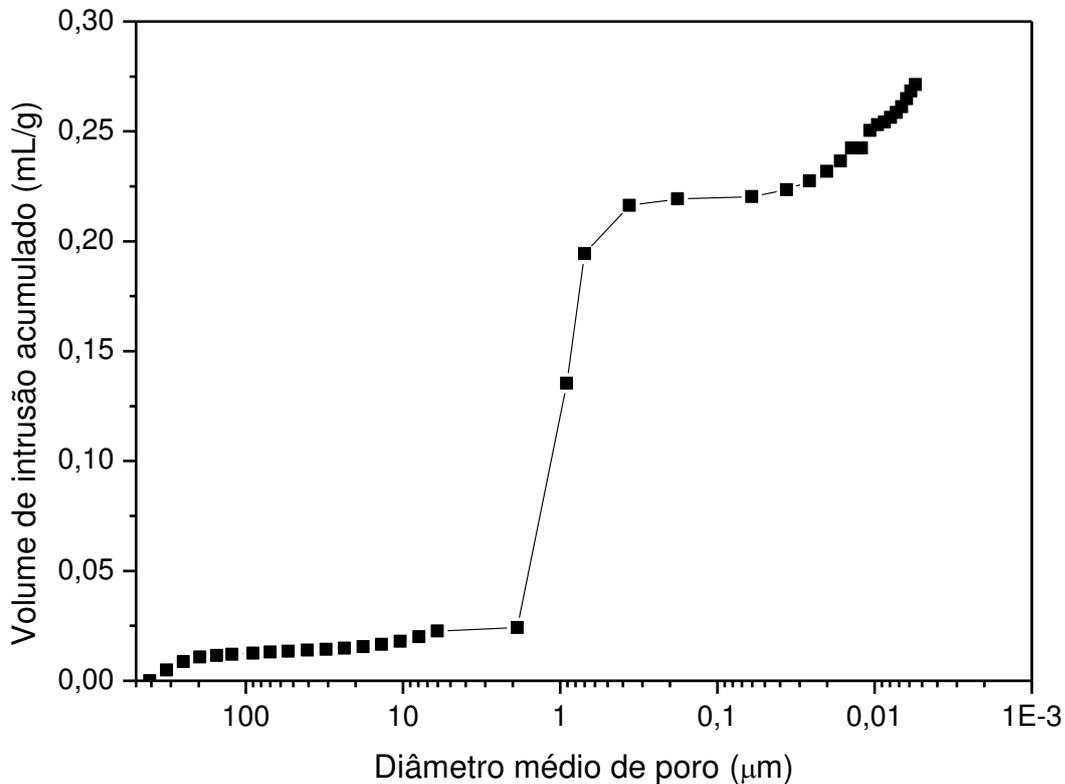
As micrografias, obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura, referente ao suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) ampliadas 4.000 e 10.000 vezes são mostradas na Figura 28. De acordo com a micrografia do suporte cerâmico obtida a 1200 °C observa-se uma microestrutura heterogênea com regiões de grãos grandes e regiões de grãos pequenos de formas irregulares e presença de poros. O tamanho dos grãos quanto à forma dos grãos apresentam estrutura heterogênea.

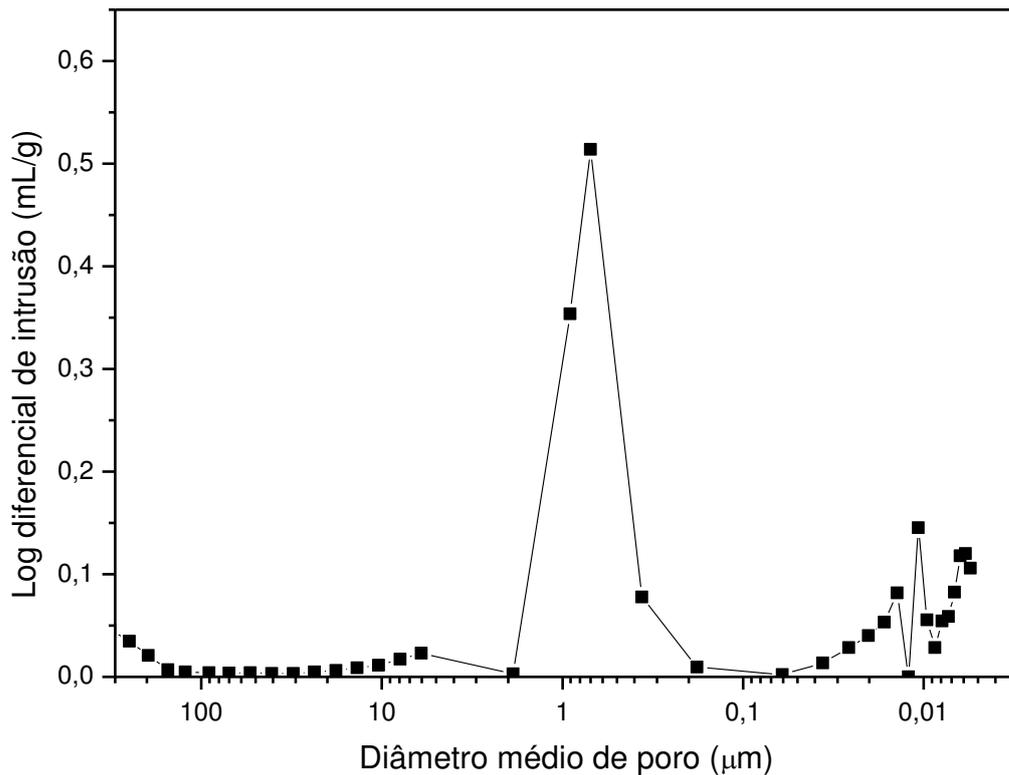
De uma forma geral o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) mostra-se de forma compacta com ausência de trincas ou defeitos superficiais. Este comportamento também foi observado por ZHAO et al., 2008.



**Figura 28.** Micrografias do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) com: (a) aproximação de 4000 vezes (b) aproximação de 10000 vezes.

O gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado de mercúrio do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) é apresentado na Figura 29.





**Figura 30.** Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina).

Verifica-se que o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) apresenta uma estrutura unimodal e uma estreita distribuição de poros, sendo este um fator determinante para caracterizá-lo como altamente seletivo na região de 2,0 a 0,4  $\mu\text{m}$  (QUEIROZ, 2010).

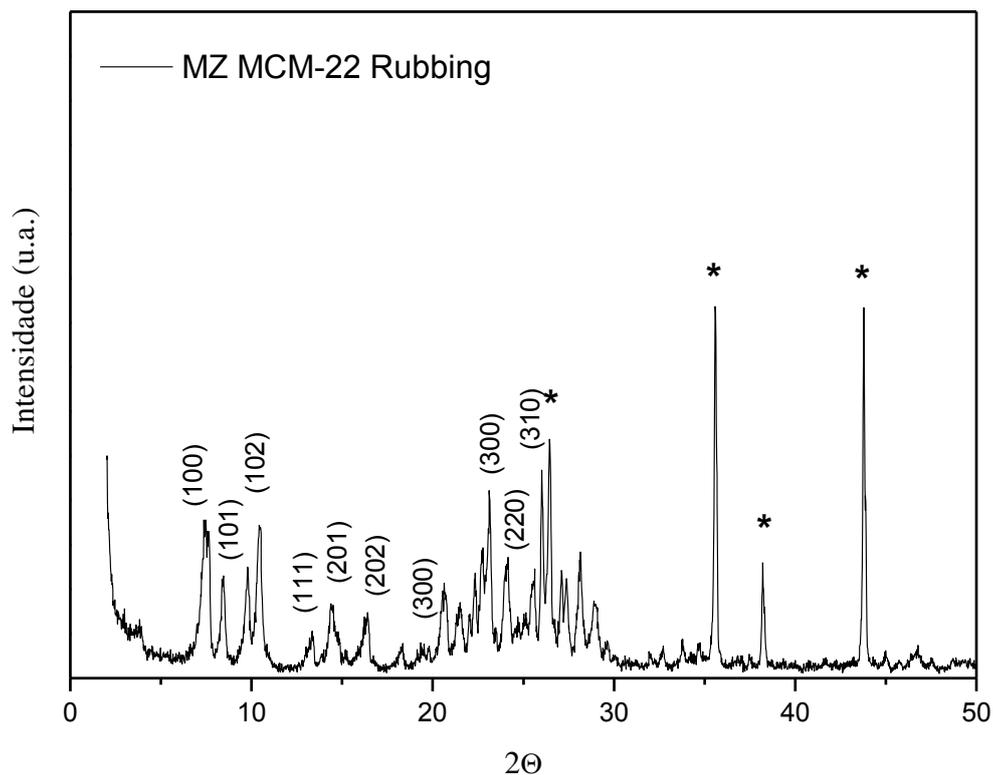
De acordo com o valor encontrado para diâmetro médio dos poros (0,71  $\mu\text{m}$ ), os suportes cerâmicos ( $\alpha$ -alumina) podem ser classificados como membranas de microfiltração, conforme Silva e Lira (2006). E em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros é muito provável que o suporte tenha alta seletividade na região de 0,71  $\mu\text{m}$ .

### 5.3. MEMBRANAS ZEOLÍTICAS

#### 5.3.1. Método de crescimento secundário – *Rubbing*

O difratograma da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtido pelo método de crescimento secundário – *Rubbing* é apresentado na Figura 30.

Através do difratograma de raios X (Figura 31), é possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MCM-22 e  $\alpha$ -alumina. O padrão de DRX mostrou que a zeólita MCM-22 sintetizada sobre o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) apresentou estrutura cristalina conforme relatado por YANG et al., 2010, sem evidência de outras fases cristalinas (impurezas).



**Figura 31.** Difratograma da membrana zeolítica MCM-22( $\alpha$ -alumina) obtido através do método de crescimento secundário – *Rubbing*, onde o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina.

A formação da zeólita MCM-22 sobre a superfície do suporte poroso pode ser confirmada observando os picos característicos nas regiões correspondentes a  $2\theta = 12-25^\circ$  e  $2\theta = 26-29^\circ$ , os picos apresentam uma boa intensidade (LEITE et al., 2009).

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos, na forma de óxidos, da composição química da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina).

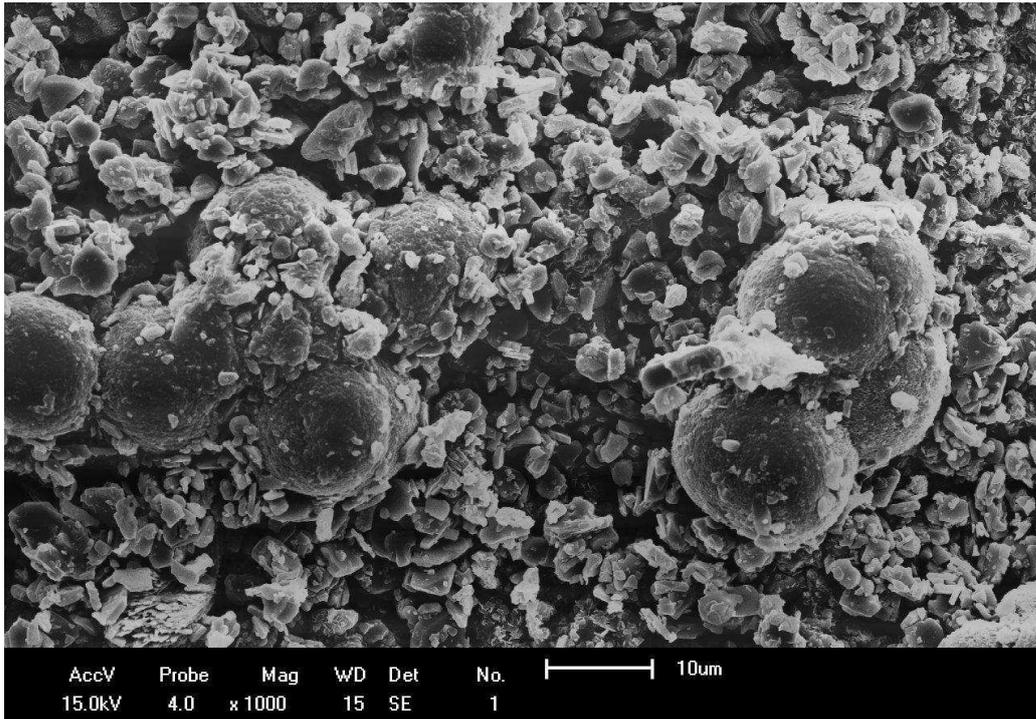
**Tabela 6.** Composição química da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina).

Componentes (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impurezas	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Membrana zeolítica ( $\alpha$ -alumina)	89,7	10,0	0,3	9,0

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 6, que a membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) apresentara alto percentual de sílica (SiO<sub>2</sub>) e baixo teor de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na estrutura zeolítica, o que lhes confere uma razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> característico da estrutura MWW (IZA – Portal web on line da (International Zeolite Association) disponível em: <<http://www.iza-online.org/>>).

Membranas zeolíticas são materiais compostos por um suporte poroso ( $\alpha$ -alumina) e um material cristalino (zeólitas) que é essencialmente contínuo sobre os poros do suporte. De acordo com os dados da Tabela 6, a membrana zeolítica MCM-22 é composta de 10,0 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Figura 32 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, para a membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina), referente à camada ativa (zeólita MCM-22), obtida através do método de crescimento secundário - *Rubbing*. Por meio da microscopia eletrônica de varredura (Figura 31), podemos observar a existência de 2 morfologias diferentes na superfície da membrana zeolítica MCM-22. Podemos verifica-se a formação de um filme zeolítico constituído de cristais de MCM-22 e verifica-se a morfologia do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina), a imagem apresentada por esta camada está de acordo com as Figuras 27 (a) e (b), referentes ao suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina.



**Figura 32.** Micrografia da secção transversal da membrana zeolítica MCM-22 obtida por método de crescimento secundário - *Rubbing*.

A morfologia da camada ativa (zeólita MCM-22) formada sobre a superfície do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) apresenta cristais com formato esféricos. Este comportamento também foi observado por BARBOSA et al., 2009.

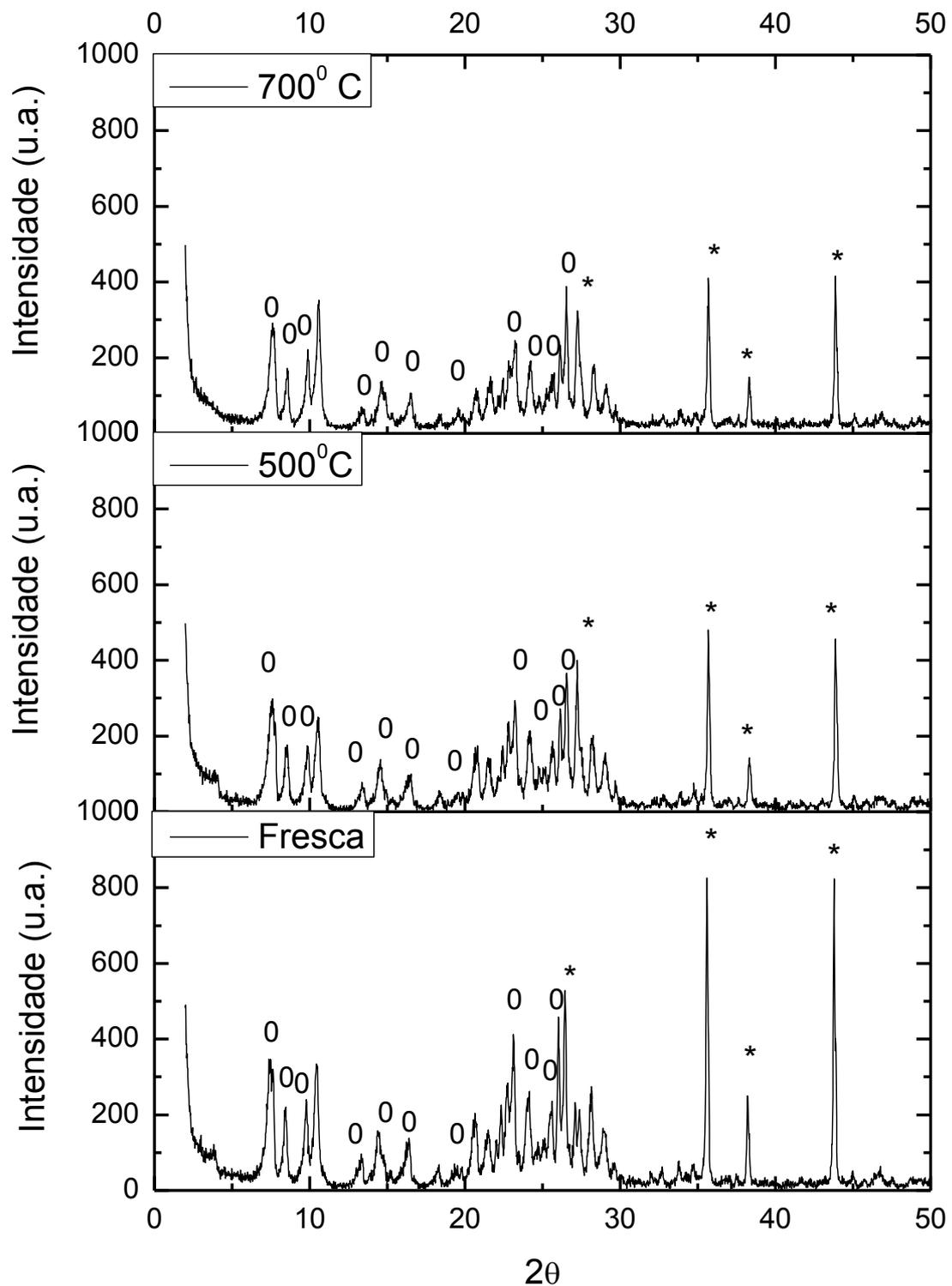
Os picos da difração de raios X da zeólita MCM-22 descrito na literatura (LAWTON et al., 1996) e os obtidos neste trabalho, através da membrana zeolítica MCM-22 - *Rubbing* antes e após tratamento térmico são comparados (Tabela 7) através de suas posições angulares ( $2\theta$ ), comprovando que os materiais sofreram apenas pequenas mudanças em sua estrutura.

**Tabela 7.** Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho.

Zeólita MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996)		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Rubbing</i> – fresca		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Rubbing</i> – 500°C		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Rubbing</i> – 700 °C	
hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ	hkl	2θ
100	7,14	100	7,20	100	7,28	100	7,65
101	7,94	101	8,26	101	8,30	101	8,45
102	9,67	102	9,84	102	9,84	102	9,86
111	12,85	111	13,10	111	13,02	111	13,37
201	14,70	201	14,37	201	14,55	201	14,66
202	15,85	202	16,26	202	16,08	202	16,41
300	19,85	300	19,75	300	19,31	300	19,55
300	22,53	300	22,27	300	23,10	300	23,30
220	24,98	220	24,17	220	24,14	220	24,36
310	25,98	310	25,43	310	25,66	310	25,87
310	26,56	310	26,06	310	26,54	310	26,94

Por meio da Tabela 7 é possível observar que as amostras de membranas zeolíticas MCM-22, fresca e após tratamento térmico (500 e 700 °C), apresentaram valores similares das posições angulares (2θ), indicando a obtenção de materiais com características estruturais bem próximas.

Os resultados de DRX para as amostras: membrana zeolítica MCM-22 antes e após tratamento térmico (500 °C e 700 °C) são apresentados na Figura 33.



**Figura 33.** Difratogramas de Raios X da membrana zeolítica: fresca (a) e após tratamento térmico (500 °C (b) e 700 °C (c)), obtida através do método de crescimento secundário – *Rubbing*, em que o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina e (0) indica os picos da zeólita MCM-22.

A ativação térmica pode introduzir pequenas mudanças na estrutura cristalina das membranas zeolíticas MCM-22.

É possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MCM-22 e  $\alpha$ -alumina (Figura 33). Os picos apresentados pelos difratogramas das membranas zeolíticas revelaram a existência de estruturas cristalinas para todas as amostras (500 e 700 °C), com picos bem definidos, indicando que elas apresentam cristalinidade após o tratamento térmico. Este fato era esperado para a  $\alpha$ -alumina devido à mesma possuir alta estabilidade térmica (BUEKENTHOUDT, 2008).

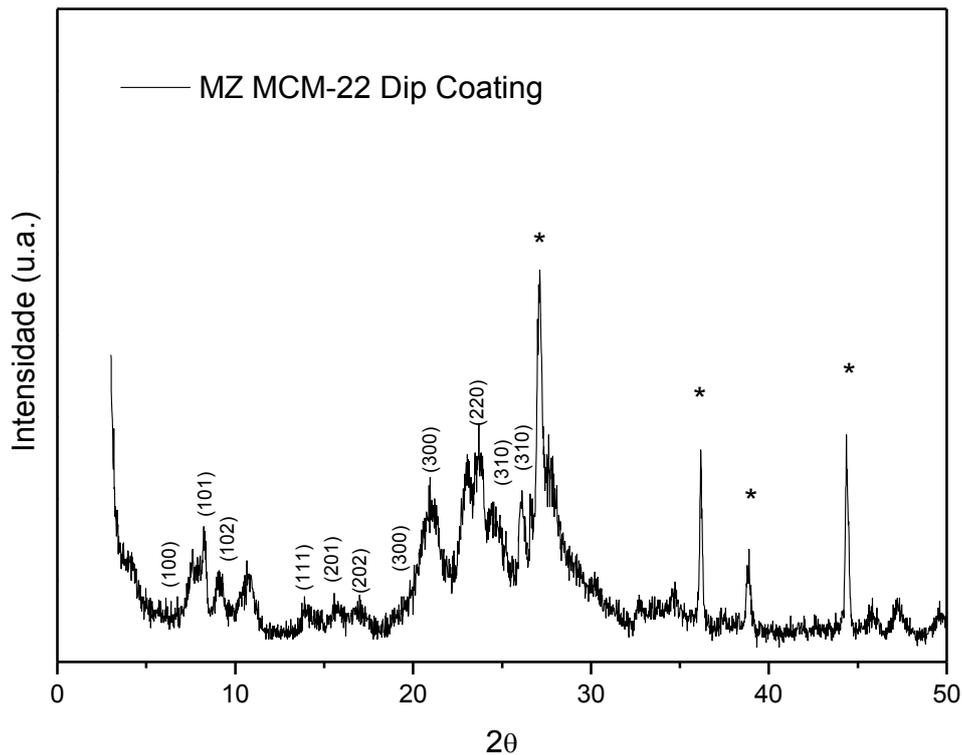
A intensidade dos picos de DRX da membrana zeolítica é reduzida levemente após a ativação térmica. Isto implica em pequenas modificações no padrão regular da estrutura da membrana zeolítica.

Após o tratamento térmico, o material zeolítico pode ser submetidos a diferentes tipos de modificações estruturais, incluindo: a contração do volume de cela, devido à remoção de água e/ou moléculas orgânicas (direcionador de estruturas) (CRUCIANI, 2006).

De acordo com Breck (1974), com base no seu comportamento de desidratação a partir de análises térmicas, as zeólitas podem ser classificadas como: (a) os que, após a desidratação não mostram mudanças estruturais importantes, e (b) os que passam por mudanças estruturais com a desidratação e que mostram descontinuidades nas curvas de desidratação. Através da Figura 33, podemos identificar que a membrana zeolítica MCM-22, obtida por método de crescimento secundário – *Rubbing*, não sofreu mudanças estruturais importantes, em que a mesma manteve uma cristalinidade e ausência de colapso em sua estrutura.

### **5.3.2. Método de crescimento secundário – *Dip coating***

Na Figura 34 é apresentado o difratograma de raios x da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtida através do método de crescimento secundário – *Dip coating*.



**Figura 34.** Difratoograma da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtido através do método de crescimento secundário – *Dip coating*, onde o símbolo (\*) indica os picos da alumina.

A análise do difratograma de raios X (Figura 34) mostra as duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MCM-22 e  $\alpha$ -alumina. O padrão de DRX mostrou que a zeólita MCM-22 sintetizada sobre o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) apresentou estrutura cristalina conforme relatado por YANG et al., 2010, sem evidência de outras fases cristalinas (impurezas).

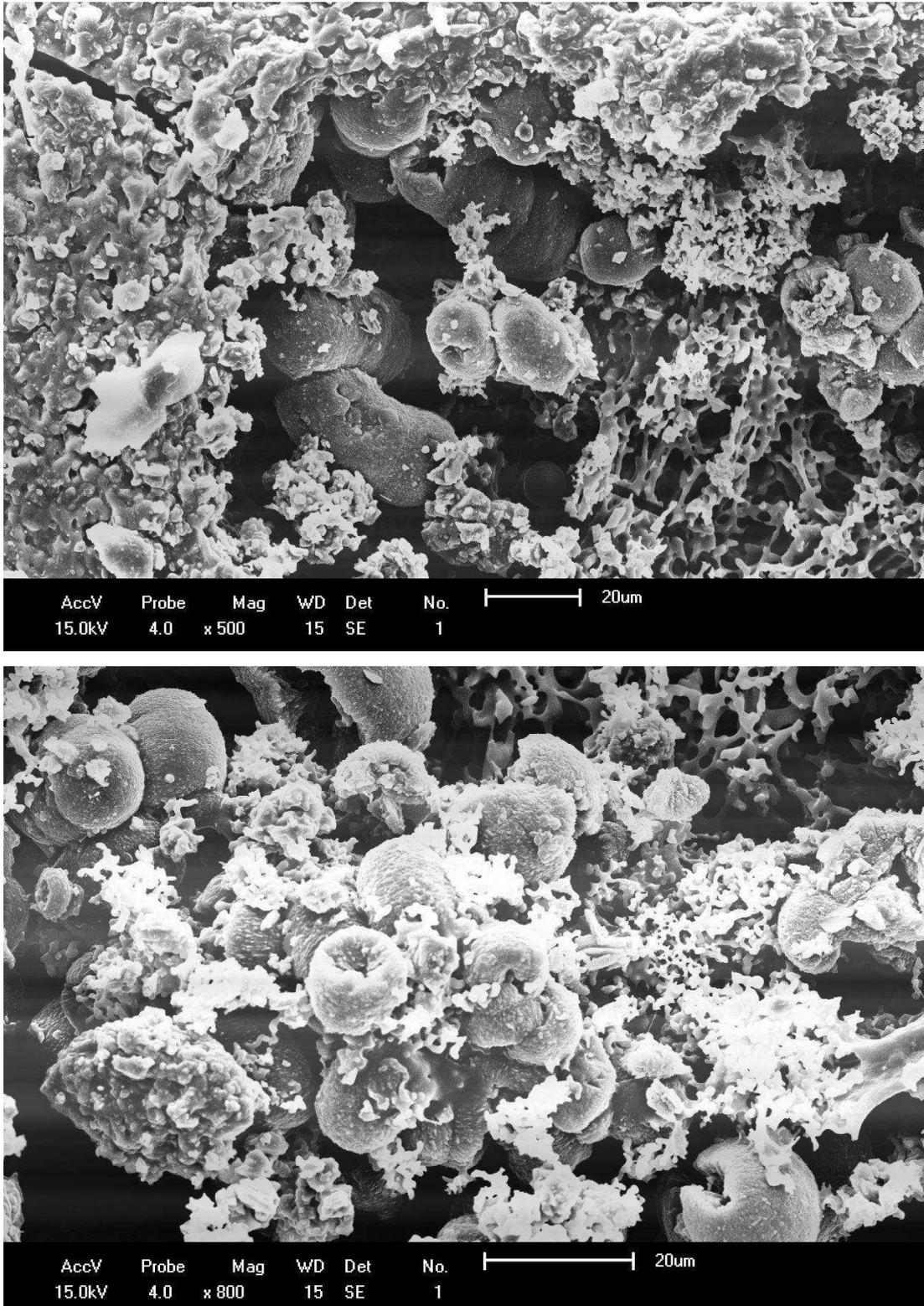
A Tabela 8 apresenta a composição química, na forma de óxidos, da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina).

**Tabela 8.** Composição química da membrana zeolítica MCM-22 (*Dip coating* /  $\alpha$ -alumina).

Componentes (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impurezas	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Membrana zeolítica ( $\alpha$ -alumina)	92,3	7,0	0,7	13,2

Os resultados apresentados na Tabela 8, mostra que a membrana zeolítica MCM-22 (*Dip coating* /  $\alpha$ -alumina) apresentou alto percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e baixo teor de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na estrutura zeolítica. O valor obtido para a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , é característico da estrutura MWW (LEITE, 2011).

A Figura 35 apresenta a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, para a membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina), referente à camada ativa (zeólita MCM-22), obtida através do método de crescimento secundário - *Dip coating*.



**Figura 35.** Micrografias da camada ativa da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtida por método de crescimento secundário - *Dip coating*.

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar a formação de uma camada ativa (zeólita MCM-22) na superfície do suporte poroso ( $\alpha$ -alumina). Observar-se a existência de 2 morfologias diferentes na superfície da membrana zeolítica MCM-22.

A morfologia da camada ativa depositada sobre o suporte poroso ( $\alpha$ -alumina) forma agregados regulares esféricos (CHENG et al., 2012).

Os picos da difração de raios X da zeólita MCM-22 descrito na literatura (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho, através da membrana zeolítica MCM-22 – *Dip coating* antes e após tratamento térmico são comparados (Tabela 9) através de suas posições angulares ( $2\theta$ ), comprovando que os materiais sofreram apenas pequenas mudanças em sua estrutura.

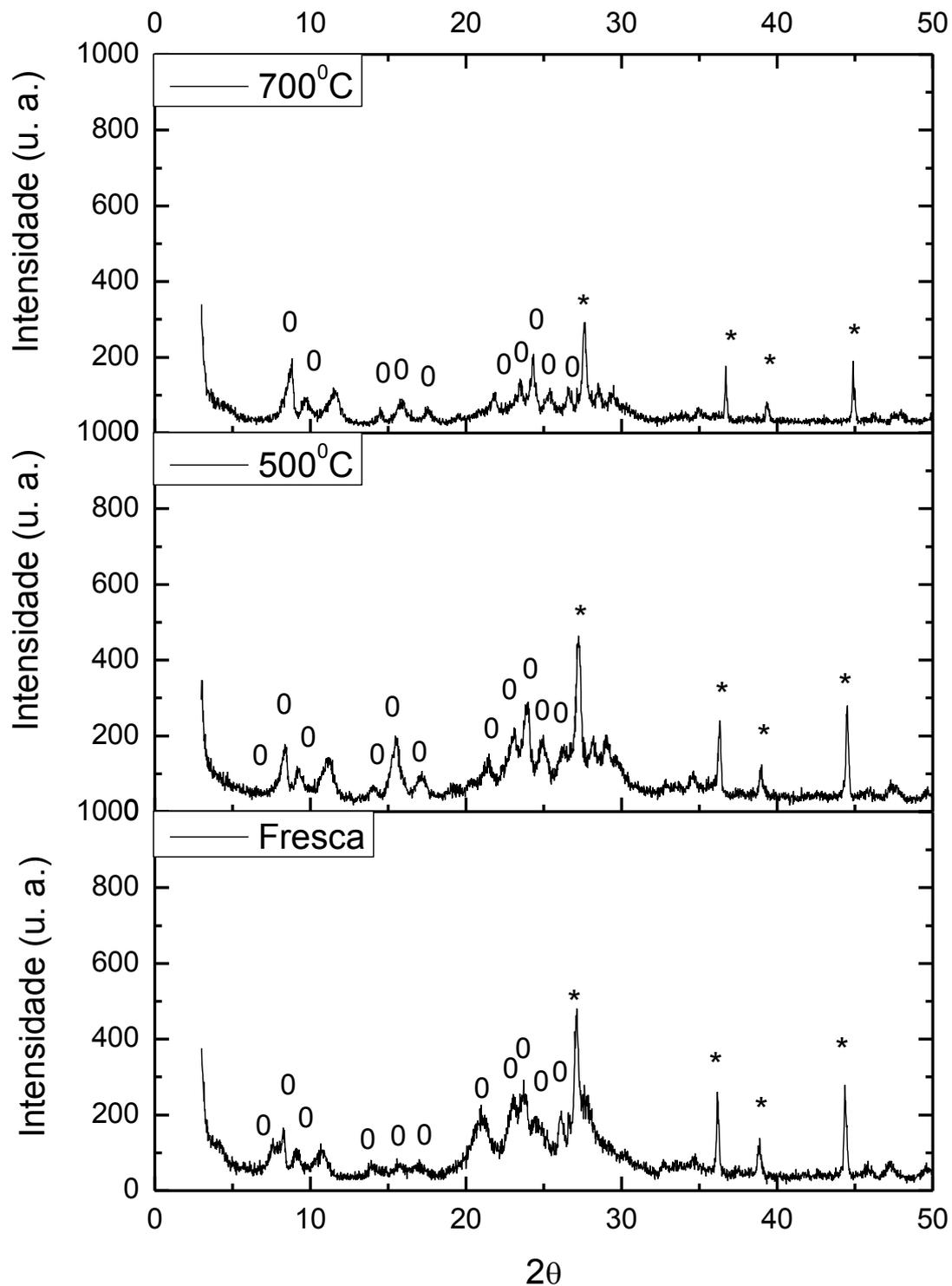
**Tabela 9.** Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho.

Zeólita MCM-22 (LAWTON et al., 1996)		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Dip Coating-Fresca</i>		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Dip Coating-500 °C</i>		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Dip Coating-700 °C</i>	
hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$
100	7,14	100	7,48	100	8,11	100	7,74
101	7,94	101	8,20	101	8,22	101	8,82
102	9,67	102	9,08	102	9,05	102	9,37
111	12,85	111	13,85	111	14,08	111	13,85
201	14,70	201	14,81	201	14,81	201	14,29
202	15,85	202	15,56	202	15,60	202	15,78
300	19,85	300	19,80	300	20,38	300	19,40
300	22,53	300	22,87	300	23,07	300	21,85
220	24,98	220	24,27	220	24,01	220	24,63
310	25,98	310	25,12	310	25,30	310	25,46
310	26,56	310	26,07	310	26,22	310	26,45

Por meio da Tabela 9 é possível observar que as amostras de membranas zeolíticas MCM-22, fresca e após tratamento térmico (500 e 700 °C), apresentaram

valores similares das posições angulares ( $2\theta$ ), indicando a obtenção de materiais com características estruturais bem próximas.

Os resultados de DRX para as amostras: membrana zeolítica MCM-22, obtida através do método de *Dip Coating*, antes e após tratamento térmico (500 °C e 700 °C) são apresentados na Figura 36.



**Figura 36.** Difratogramas de Raios X da membrana zeolítica: fresca (a) e após tratamento térmico (500 °C (b) e 700 °C (c)), obtida através do método de crescimento secundário – **Dip Coating**, em que o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina e (0) indica os picos da zeólita MCM-22.

A compreensão do comportamento do material zeolítico após aquecimento é de particular importância, uma vez que as propriedades de absorventes e os efeitos de peneira molecular são aumentadas no estado desidratado sob condições operacionais (ou seja, a temperaturas relativamente elevadas). A maioria das zeólitas podem ser desidratadas em algum grau, sem alteração significativa da sua estrutura cristalina. Algumas zeólitas (como exemplo a zeólita A), quando completamente desidratadas, sofrem alterações estruturais irreversíveis e sofrem colapso estrutural total (CRUCIANI, 2006 e Maia et al., 2008).

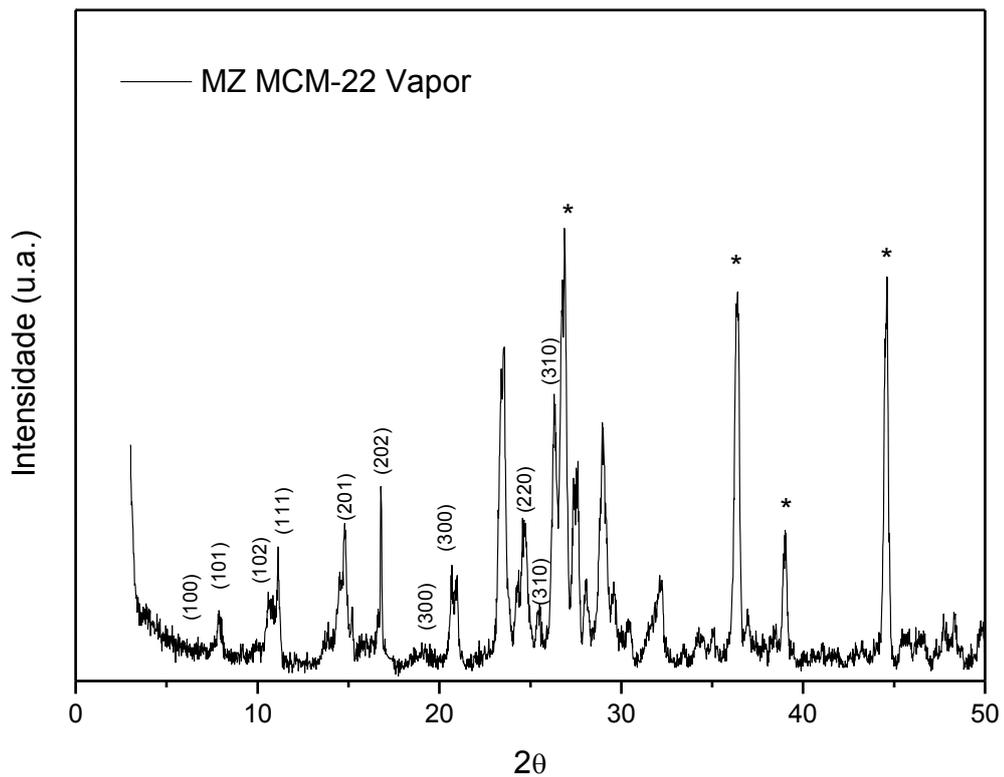
É possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MCM-22 e  $\alpha$ -alumina (Figura 36). A posição dos picos apresentados pelos difratogramas das membranas zeolíticas revelou a existência de estruturas cristalinas para as amostras tratadas termicamente a 500 °C e 700 °C. Os picos da membrana zeolítica MCM-22 apresentaram-se melhores definidos com o tratamento térmico.

Após o tratamento térmico, o material zeolítico pode sofrer diferentes tipos de modificações estruturais, incluindo: a contração do volume de cela, devido à remoção de água e/ou moléculas orgânicas (direcionador de estruturas) (CRUCIANI, 2006).

De acordo com Breck (1974), com base no seu comportamento de desidratação a partir de análises térmicas, as zeólitas podem ser classificadas como: (a) as que, após a desidratação não mostram mudanças estruturais importantes, e (b) os que passam por mudanças estruturais com a desidratação e que mostram descontinuidades nas curvas de desidratação. Através da Figura 36, podemos identificar que a membrana zeolítica MCM-22, obtida por método de crescimento secundário – *Dip Coating*, não sofreu mudanças estruturais importantes, em que a mesma manteve uma cristalinidade e ausência de colapso em sua estrutura.

### 5.3.3. Método de Transporte a Vapor

A Figura 37 apresenta o difratograma da membrana zeolítica MCM-22, obtida através do método de Transporte a Vapor.



**Figura 37.** Difratograma da membrana zeolítica MCM-22, obtido através do método de Transporte a Vapor /  $\alpha$ -alumina, onde o símbolo (\*) indica os picos da alumina.

Observa-se que o DRX apresenta a fase cristalina da zeólita MCM-22, com picos característicos da estrutura, nos intervalos de  $2\theta = 12 - 25^\circ$  e  $26 - 29^\circ$ . Pôde-se observar também a formação dos picos característicos da  $\alpha$ -alumina, os mesmos estão representados por um asterisco (\*), confirmando a formação da membrana zeolítica MCM-22 (MAKITA et al., 2011).

A Tabela 10 apresenta a composição química, na forma de óxidos, da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina).

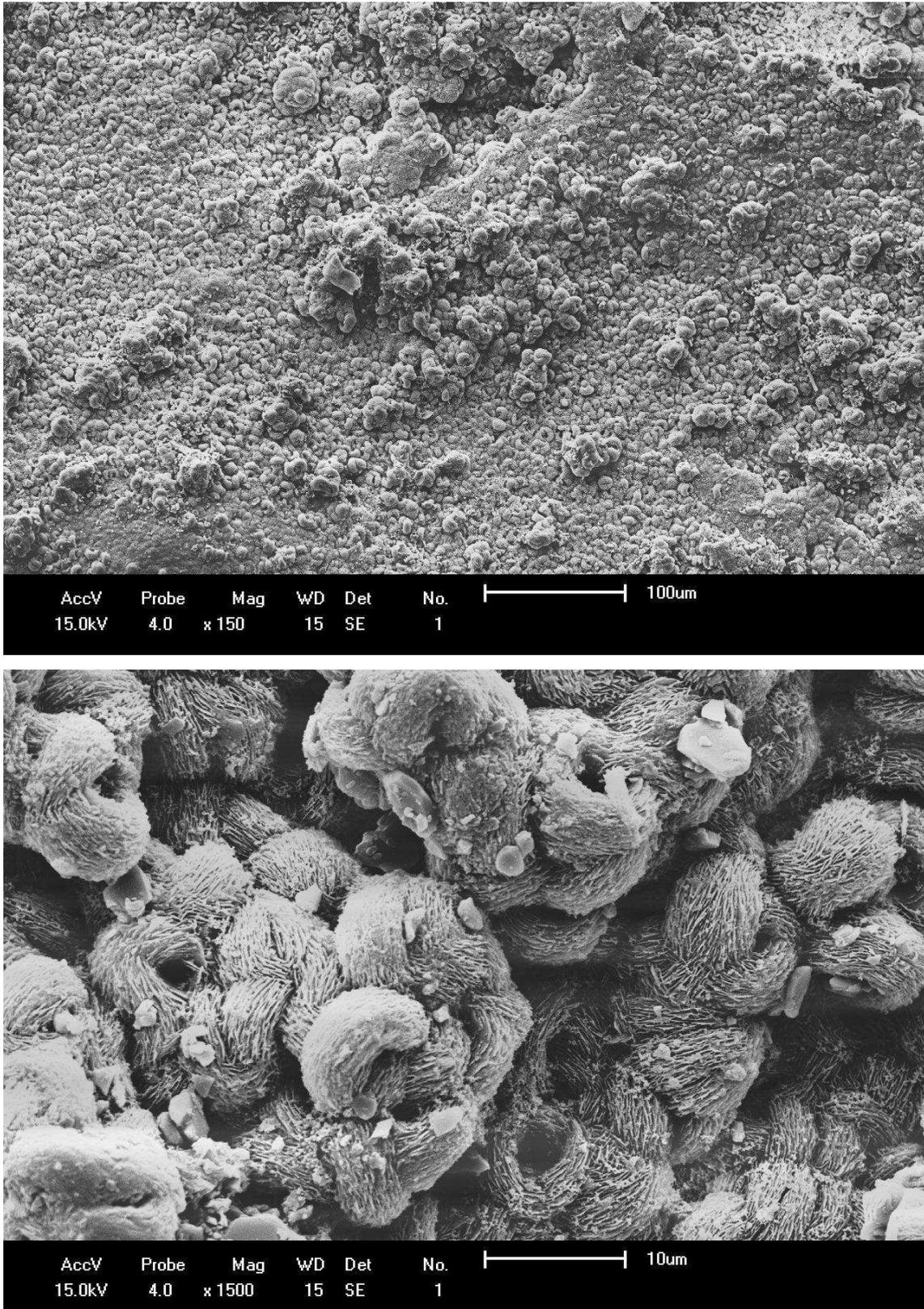
**Tabela 10.** Composição química da membrana zeolítica MCM-22 (Transporte a Vapor /  $\alpha$ -alumina).

Componentes (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impurezas	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Membrana zeolítica ( $\alpha$ -alumina)	88,4	6,0	5,6	14,7

Os resultados apresentados na Tabela 10, mostra que a membrana zeolítica MCM-22 (*Transporte a Vapor* /  $\alpha$ -alumina) apresentou alto percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e baixo teor de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na estrutura zeolítica. O valor obtido para a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , é característico da estrutura MWW (LEITE, 2011).

A Figura 38 apresenta a microscopia da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtido pelo método de Transporte a Vapor.

Através da micrografia verifica-se a formação de uma superfície homogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais. Percebe-se na membrana zeolítica MCM-22 que cristais com formato esféricos encontram-se dispersos sobre a camada do suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina, conforme Barbosa (2009).



**Figura 38.** Micrografias da camada ativa da membrana zeolítica MCM-22 ( $\alpha$ -alumina), obtida por método de Transporte a Vapor.

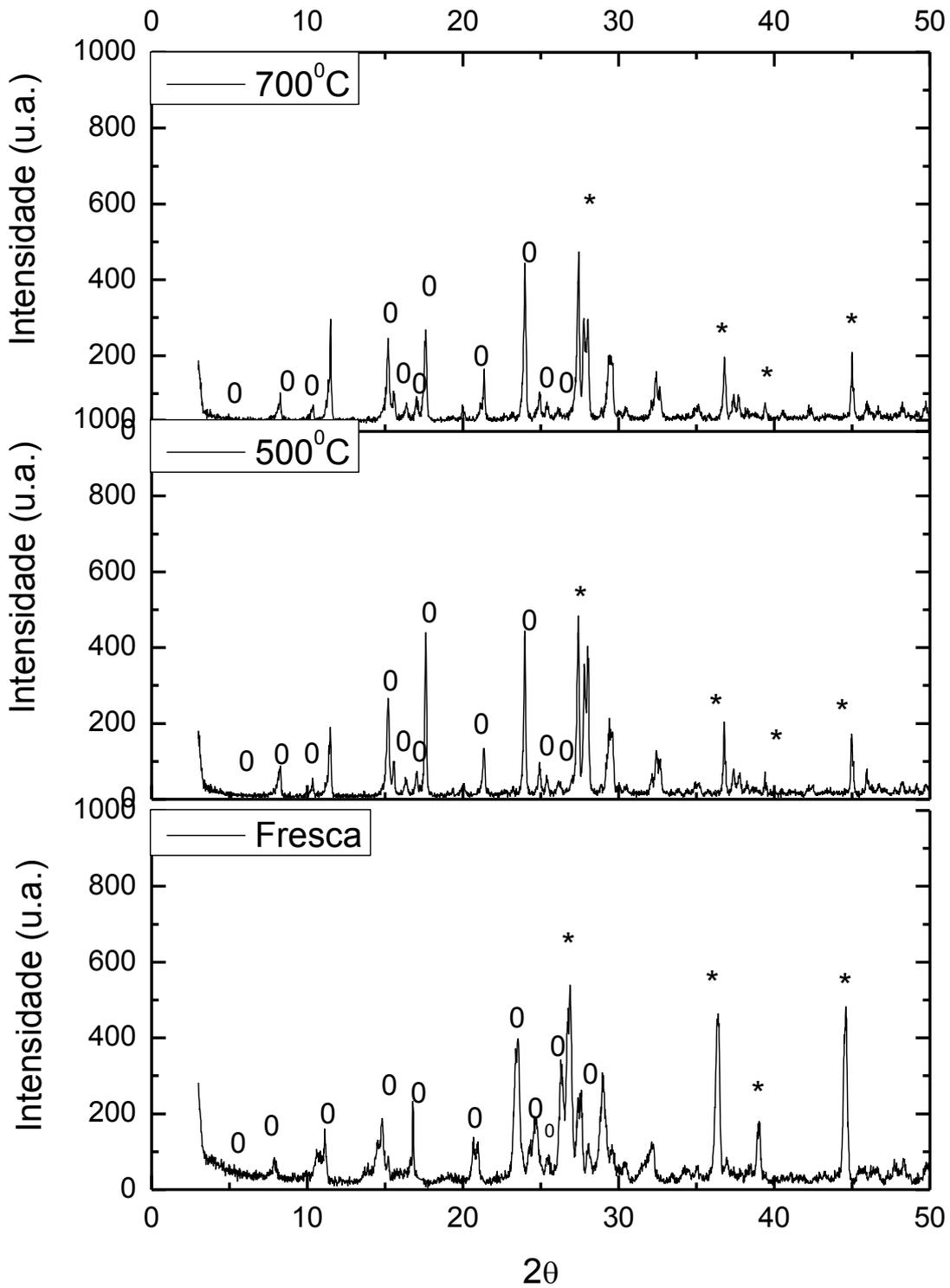
Os picos da difração de raios X da zeólita MCM-22 descrito na literatura (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho, através da membrana zeolítica MCM-22 – *Dip coating* antes e após tratamento térmico são comparados (Tabela 11) através de suas posições angulares ( $2\theta$ ), comprovando que os materiais sofreram apenas pequenas mudanças em sua estrutura.

**Tabela 11.** Comparação dos picos de raios X entre os da zeólita MCM-22 (LAWTON *et al.*, 1996) e os obtidos neste trabalho.

Zeólita MCM-22 (LAWTON <i>et al.</i> , 1996)		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Vapor</i> – Fresca		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Vapor</i> – 500 °C		Membrana zeolítica MCM-22 <i>Vapor</i> – 700 °C	
hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$
100	7,14	100	7,91	100	7,17	100	7,17
101	7,94	101	8,96	101	8,04	101	8,25
102	9,67	102	9,92	102	10,36	102	10,31
111	12,85	111	13,85	111	13,85	111	13,56
201	14,70	201	14,91	201	15,14	201	15,14
202	15,85	202	15,87	202	16,34	202	16,11
300	19,85	300	19,05	300	20,08	300	20,31
300	22,53	300	22,18	300	21,53	300	21,28
220	24,98	220	24,52	220	24,06	220	24,06
310	25,98	310	24,80	310	25,02	310	25,51
310	26,56	310	26,28	310	26,28	310	26,24

Por meio da Tabela 11 é possível observar que as amostras de membranas zeolíticas MCM-22, fresca e após tratamento térmico (500 e 700 °C), apresentaram valores similares das posições angulares ( $2\theta$ ), indicando a obtenção de materiais com características estruturais bem próximas.

Os resultados de DRX para as amostras: membrana zeolítica MCM-22, obtidas através do método de transporte a vapor, antes e após tratamento térmico (500 °C e 700 °C) é apresentados na Figura 39.



**Figura 39.** Difratogramas de Raios X da membrana zeolítica: fresca (a) e após tratamento térmico (500 °C (b) e 700 °C (c)), obtida através do método de Transporte a vapor, em que o símbolo (\*) indica os picos da  $\alpha$ -alumina e (0) indica os picos da zeólita MCM-22.

É possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MCM-22 e  $\alpha$ -alumina (Figura 39). A posição dos picos apresentados pelos difratogramas das membranas zeolíticas revelou a existência de estruturas cristalinas para todas as amostras (500 e 700 °C). Pode-se observar uma melhor definição dos picos da membrana zeolítica após o tratamento térmico.

Após o tratamento térmico, o material zeolítico pode ser submetidos a diferentes tipos de modificações estruturais, incluindo: a contração do volume de cela, devido à remoção de água e/ou moléculas orgânicas (direcionador de estruturas) (CRUCIANI, 2006).

De acordo com Breck (1974), com base no seu comportamento de desidratação a partir de análises térmicas, os zeólitos podem ser classificadas como: (a) os que, após a desidratação não mostram mudanças estruturais importantes, e (b) os que passam por mudanças estruturais com a desidratação e que mostram descontinuidades nas curvas de desidratação. Através da Figura 39, podemos identificar que a membrana zeolítica MCM-22, obtida por método de crescimento secundário – *Vapor*, não sofreu mudanças estruturais importantes, em que a mesma manteve uma cristalinidade e ausência de colapso em sua estrutura.

#### 5.4. AVALIAÇÃO DOS TRÊS MÉTODOS DE SÍNTESE UTILIZADOS NA SÍNTESE DA MEMBRANA ZEOLÍTICA MCM-22 ( $\alpha$ -alumina)

De acordo com as membranas zeolíticas MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) obtidas através dos três métodos de síntese (*Rubbing*, *Dip coating* e *Transporte a Vapor*), observou-se que nos métodos de *Rubbing* e *Dip coating* a camada ativa de zeólita MCM-22, depositada sobre a superfície da  $\alpha$ -alumina se apresentou de forma não uniforme. Esse comportamento pode ser explicado pela orientação inadequada dos cristais de zeólita MCM-22 depositados na superfície do suporte cerâmico (semeado) durante a síntese hidrotérmica. O tamanho, a orientação e o crescimento dos cristais de zeólita depositados na superfície da  $\alpha$ -alumina, durante a síntese hidrotérmica, dependem do número e dos tipos de núcleos formados no suporte durante a semeadura.

No método de transporte a vapor a camada de zeólita MCM-22 depositada sobre a superfície da  $\alpha$ -alumina se apresentou de forma mais uniforme, fazendo

deste método o mais eficiente. Essa uniformidade pode ser explicada pela ausência de sementeira no suporte cerâmico e também pela camada de gel de síntese depositada diretamente na superfície do suporte, fazendo com que os cristais de zeólita se depositem de forma mais adequada.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com a análise de DRX observou-se que o tratamento hidrotérmico utilizado para sintetizar a zeólita MCM-22 foi eficaz.

É possível observar a partir do EDX, que as amostras em estudo apresentam alto percentual de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e baixo teor de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na estrutura zeolítica, o que lhes confere uma alta razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  característico da estrutura MWW.

A partir das análises térmicas foi possível confirmar perda da matéria orgânica e água procedente da condensação dos grupos silanóis. A observação geral é que, enquanto a MCM-22 cristaliza, a quantidade de material orgânico retida no sólido aumenta. Simultaneamente, a quantidade de água liberada dos sólidos diminui enquanto a estrutura se forma. Este fato indica que o gel é mais hidrofílico que a MCM-22 e/ou que o número de sítios de adsorção de água diminui com a cristalização, uma vez que os grupos Si-OH se transformam em pontes siloxano, Si-O-Si.

A análise de MEV mostrou que a morfologia da zeólita MCM-22 apresenta-se de forma esférica.

Os resultados obtidos por DRX para o suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) mostraram que os materiais são cristalinos e puros.

Através da técnica de EDX foi possível observar que o suporte cerâmico é constituído basicamente de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Por meio das micrografias do suporte cerâmico ( $\alpha$ -alumina) foi possível observar microestrutura heterogênea com presença de poros intergranulares. Também verificou-se uma microestrutura com forma compacta e sem fissuras sobre as camadas.

De acordo com a porosimetria de mercúrio observou-se que o suporte cerâmico apresenta a maioria de poros variando em torno do diâmetro de  $0,71 \mu\text{m}$ . Verifica-se que o suporte apresenta uma estrutura unimodal e uma estreita distribuição de poros, sendo este um fator determinante para caracterizá-lo como altamente seletivo na faixa de  $0,71 \mu\text{m}$

O padrão de DRX mostrou que a membrana zeolítica MCM-22, obtida por meio do método de crescimento secundário - *Rubbing*, sintetizada sobre o suporte cerâmico apresentou estrutura cristalina, sem evidência de outras fases caracterizadas como impurezas.

A micrografia obtida por MEV, da membrana zeolítica MCM-22, mostrou a formação de uma camada de zeólita sobre o suporte cerâmico, onde partículas com formato esférico cresceram na superfície do suporte cerâmico.

O resultado de porosimetria de mercúrio mostra que a membrana zeolítica MCM-22 (*Rubbing*), apresenta a maioria dos diâmetros de poros variando em torno de 0,61  $\mu\text{m}$ .

O tratamento térmico mostrou que a membrana zeolítica MCM-22 têm sua cristalinidade pouco afetada em relação à resistência térmica.

Através da análise de Difração de Raios X, foi possível verificar que o método de preparação utilizado para semear o suporte cerâmico, (*Dip coating*), foi efetivo na obtenção da membrana zeolítica MCM-22. O difratograma apresentou picos característicos da  $\alpha$ -alumina e da zeólita MCM-22.

Os resultados de EDX mostra que a membrana zeolítica MCM-22 (*Dip coating*) apresentou uma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , característico da estrutura MWW.

A análise de microscopia eletrônica de varredura, para membrana zeolítica MCM-22, confirma a formação de uma camada ativa (zeólita MCM-22) na superfície do suporte poroso ( $\alpha$ -alumina).

O DRX da membrana zeolítica sintetizada através do método de transporte a vapor, apresentou picos característicos da estrutura zeolítica MCM-22 e da alumina, confirmando a formação da membrana zeolítica MCM-22.

A micrografia eletrônica de varredura da membrana zeolítica MCM-22, obtida por método de transporte a vapor, mostrou a formação de uma superfície homogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais.

De acordo com as membranas zeolíticas MCM-22, obtidas através dos três métodos de síntese (*Rubbing*, *Dip coating* e *Transporte a Vapor*), podemos observar que o método de Transporte a Vapor apresentou uma melhor uniformidade

na camada de zeólita depositada no suporte poroso, fazendo deste o método mais eficiente na síntese da membrana zeólita MCM-22.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de aprimorar os estudos iniciados nesta pesquisa, sugere-se o aprofundamento dos seguintes itens:

- Avaliar as membranas zeolíticas na separação de gases.
- Realizar estudos em escala piloto com as membranas zeolíticas.
- Modificar o suporte cerâmico para  $\gamma$ -alumina.
- Estudar a estabilidade química tanto do suporte cerâmico  $\alpha$ -alumina quanto  $\gamma$ -alumina.
- Estudar o efeito do processo de sinterização do suporte cerâmico  $\gamma$ -alumina.
- As membranas zeolíticas MCM-22 ( $\alpha$ -alumina) estudadas neste trabalho foram avaliadas em sistema de separação óleo/água. Os resultados obtidos nos testes não se mostraram satisfatórios, devido os valores obtidos para as membranas zeolíticas serem semelhantes aos resultados obtidos para o suporte cerâmico de  $\alpha$ -alumina. Os mesmos testes foram realizados com suporte cerâmico  $\gamma$ -alumina, em que os resultados se mostraram satisfatórios. Então, a sugestão é que sejam preparadas membranas zeolíticas MCM-22 ( $\gamma$ -alumina) para serem testadas em sistema de separação óleo/água.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKLEY, M. W.; REGE, U.; SAXENA, H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 61, p. 25–42, 2003.

AGOUDJIL, N.; KERMADI, S.; LARBOT, A. Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process. *Desalination*, v. 223, p. 417 - 424, 2008.

AGUADO, S.; GASCÓN, J.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Continuous synthesis of NaA zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 120, p. 170 - 176, 2009.

AGUILAR, J.; PERGHER, S. B. C.; DETONI, C.; CORMA, A.; MELO, F. V.; SASTRE, E. Alkylation of biphenyl with propylene using MCM-22 and ITQ-2 zeolites. *Catalysis Today*. v. 133–135, p. 667–672, 2008.

AHMAD, A. L.; MUSTAFA, N. N. N. Sol-gel synthesized of nanocomposite palladium–alumina ceramic membrane for H<sub>2</sub> permeability: Preparation and characterization. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 2010 - 2021, 2007.

AHN, W.; YANG, S.; KIM, J.; KIM, J. CO<sub>2</sub> capture over amine-functionalized MCM-22, MCM-36 and ITQ-2. *Fuel*, v. 97, p. 435–442, 2012.

ALBUQUERQUE, A., [V, Al]-MCM-22 - Um Catalisador Redox Bifuncional. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2006.

ALBUQUERQUE, A.; MARCHESI, L.; PASTORE, H. O. [V,Al]-MCM-22: A novel acid/redox bifunctional molecular sieve. *Journal of Catalysis*, v.241, p.367–377, 2006.

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

ARAÚJO, A. P. Síntese de membranas zeolíticas (Y/membrana cerâmica) Visando sua aplicação na catálise. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2010.

ARRUEBO, M., CORONAS, J., SANTAMARÍA AND TÉLLEZ, 4th International Zeolite Membrane Meeting. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, p. 1 - 2,

2008.

AYRAULT, P.; DATKA, J., LAFORGE, S., MARTIN, D.; GUISET, M. Characterization of the internal and external acidity of H-MCM-22 zeolites. *Journal of Physical Chemistry B*, v.108, p.13755-13763, 2004.

BARBOSA, A. S. Síntese de membranas zeolíticas (MCM-22/membrana cerâmica), em escala de laboratório, utilizando o método de síntese hidrotérmica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2009.

BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização da Membrana Zeolítica MCM-22: Influência do Tratamento Térmico, Brasileiro de Catálise, 2011.

BERLIER, G.; POURNY, M.; BORDIGA, S.; SPOTO, G.; ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C. Coordination and oxidation changes undergone by iron species in Fe-MCM-22 upon template removal, activation and red-ox treatments: an in situ IR, EXAFS and XANES study. *Journal of Catalysis*, v.229, p.45-54, 2005.

BERNAL, M.P.; XOMERITAKIS, G.; TSAPATIS, M. Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth. *Catalysis Today*, v. 67, p. 1 - 3, 2001.

BONHOMME, F.; WELK, M. E.; NENOFF, T. M. CO<sub>2</sub> selectivity and lifetimes of high silica ZSM-5 membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 66, p. 181–188, 2003.

BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, 1974.

BUEKENTHOUDT, A. Stability of porous ceramic membranes, *Membrane Science and Technol.* V. 13, p. 1–31, 2008.

CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; DÍAZ-CABAÑAS, M.-J.; BAERLOCHE, C. Synthesis and structural characterization of MWW type zeolite ITQ-1, the pure silica analog of MCM-22 and SSZ-25. *Journal of Physical Chemistry B*, v.102, p.44-51, 1998.

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

CASADO, L.; MALLADA, R.; TELLEZ, C.; CORONAS, J.; MENENDEZ, M.; SANTAMARIA, J., Preparation, characterization and pervaporation performance of mordenite membranes. *Journal of Membrane Science*. v. 216, p. 135 – 147, 2003.

CEJKA, J.; KREJČÍ, A.; ZILKOVÁ, N.; KOTRLA, J.; ERNST, S.; WEBER, A. Activity

and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.53, p.121-133, 2002.

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

CHEREMISINOFF, N. P., *Application of Filtration to Wastewater Treatment. Liquid Filtration (Second Edition)*, p. 142 - 162, 1998.

CHIDA, H.; MIZUNO, T. Process for producing zeolite separation membrane, U. S. Patent 0.269.276 A1, 2009.

CHOI, J.; LAI, Z.; GHOSH, S.; BEVING, D. E.; YAN, Y and TSAPATSI, M. Layer-by-Layer Deposition of Barrier and Permselective *c*-Oriented-MCM-22/ Silica Composite Films. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 7096 - 7106, 2007.

CHOI, S.; CORONAS, J.; LAI, Z.; YUST, D.; ONORATO, F.; TSAPATSI, M. Fabrication and gas separation properties of polybenzimidazole (PBI)/nanoporous silicates hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*. v.316, p.145–152, 2008.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MARTÍNEZ-TRIGUERO, J; PERGHER, S. B. Delaminated Zeolites: Combining the Benefits of Zeolites and Mesoporous Materials for Catalytic Uses. *Journal of Catalysis*, v.186, p.57-63, 1999a.

CORMA, A.; GONZÁLEZ-ALFANO, V.; OCHILLÉS, A.V. The role of pore topology on the behaviour of FCC zeolite additives. *Applied Catalysis A: General*, v.187, p.245-254, June 1999b.

CORONAS, J. and SANTAMARIA, J. State-of-the-art in zeolite membrane reactors *Topics in Catalysis, Department of Chemical and Environmental Engineering, University of Zaragoza*, v. 29, p. 1 - 2, 2004.

CRISPIM, A. C. LABORDE, H. M., RODRIGUES, M. G. F.; Síntese de membrana zeolítica (NaZSM-5/alumina) visando sua aplicação na catálise. V Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande, 2008.

CRUCIANI, G. Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, p. 1973–1994, 2006.

CUIA, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water.

Journal of Membrane Science, v. 325, p. 420–426, 2008.

DAVIS, R. J., New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports, Journal of Catalysis, v. 216, p. 396 - 405, 2003.

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

DOMÍNGUEZ, I.; PAWLESA, J.; ZUKAL, A.; AND CEJKA, J. Ferrierite and MCM-22 for the CO<sub>2</sub> adsorption/ Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. Proceedings of 4th International FEZA Conference A. Gédéon, P. Massiani and F. Babonneau (Editors) 2008.

DONG, J., LIN, Y.S., HU, M. Z. C., PEASCOE, R. A., PAYZANT, E. A.; Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes, Microporous and Mesoporous Materials, v. 34, p. 241 - 253, 2000.

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 MFI zeolite membrane synthesis. Journal of Membrane Science. ARTICLE IN PRESS, 2012.

FOLLETO, E. L., KUHNEN, H. J., JOSÉ, H. J., Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. Cerâmica, v. 46, p. 210-213, 2000.

FRENHANI, G. H., Formação de híbridos e compósitos a partir de peneiras moleculares. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, 2002.

GIANNETTO, G. P. Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. Caracas: Innovación Tecnológica, 1990.

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

GÜRAY, I.; WARZYWODA, J.; BAÇ, N.; SACCO J. A.; Synthesis of zeolite MCM-22 under rotating and static conditions. Microporous and Mesoporous Materials, v. 31, p. 241 - 251, 1999.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por

Membranas. 1 ed. Rio de Janeiro, editora e-papers, 2006.

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

HASEGAWA, Y.; SOTOWA, K.; KUSAKABE, K.; MOROOKA, S. The influence of feed composition on CO oxidation using zeolite membranes loaded with metal catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.53, p. 37 - 43, 2002.

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

HE, Y.; CUI, X.; LIU, X.; WANG, Y.; ZHANG, J.; LIU, K. Preparation of self-supporting NaA zeolite membranes using geopolymers. *Journal of Membrane Science*, v, 447, p. 66–72, 2013.

HUANG, A.; LIU, Q.; WANG, N.; TONG, X.; HUANG, B.; WANG, M.; CARO, J. Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports. *Journal of Membrane Science*, v. 437, p. 57–64, 2013.

HUANG, A.; WANG, N.; CARO, J. Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized alumina supports. *Journal of Membrane Science*, v. 389, p. 272– 279, 2012.

INUI, T.; TAKEGUCHI, T.; TANAKULRUNGSANK, W. Separation and/or concentration of CO<sub>2</sub> from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaseous mixture by pressure swing adsorption using metal-incorporated microporous crystals with high surface area. *Gas Separation & Purification*, v. 7, 1993.

JAVAID, A. Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 112, p. 219 - 226, 2005.

JUNG, H. J.; PARK, S. S.; SHIN, C.-H.; PARK, Y.-K.; HONG, S. B. Comparative catalytic studies on the conversion of 1-butene and n-butane to isobutene over MCM-22 and ITQ-2 zeolites. *Journal of Catalysis*, v.245, p.65–74, 2007.

KALIPCILAR, H.; BOWEN, T.C.; NOBLE, R. D. and FALCONER, J. L. Synthesis and separation performance of SSZ-13 zeolite membranes on tubular supports. *Chemistry Materials*14: 3458-34-64, 2002.

- KHOONSAP, S.; AMNUJAYPANICH, S. Mixed matrix membranes prepared from poly (vinyl alcohol) (PVA) incorporated with zeolite 4A-graft-poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (zeolite-g-PHEMA) for the pervaporation dehydration of water–acetone mixture. *Journal of Membrane Science*, v. 367, p. 182 - 189, 2011.
- KITA, H.; FUCHIDA, K.; HORITA, T.; ASAMURA, H.; OKAMOTO, K. Preparation of Faujasite membranes and their permeation properties. *Separation and Purification Technology*, v. 25, p. 261-268, 2001.
- KOLLÁR, M.; MIHÁLYI, R. M.; PÁL-BORBÉLY, G.; VALYON, J. Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.99, p.37–46, 2007.
- KUMAR, G. S.; SARAVANAMURUGAN, S.; HARTMANN, M.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.272, p.38–44, 2007.
- KUSAKABE, K.; KURODA, T.; MOOROKA, S. Separation of carbon dioxide from nitrogen using ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes formed on porous support tubes . *Journal of Membrane Science*, v. 148, p. 13 - 23, 1998.
- LAFORGE, S.; AYRAULT, P.; MARTIN, D.; GUISET, M. Acidic and catalytic properties of MCM-22 and MCM-36 zeolites synthesized from the same precursors. *Applied Catalysis A: General*, 279, v.79-88, 2005.
- LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUISET, M. m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 2. Method for determining the catalytic role of the three different pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.67, p.235-244, 2004.
- LAFORGE, S.; MARTIN, D.; PAILLAUD, J. L.; GUISET, M. m-Xylene transformation over H-MCM-22 zeolite: 1. Mechanisms and location of the reactions. *Journal of Catalysis*, v.220, p.92-103, 2003.
- LAWTON, S. L.; FUNG, A. S.; KENNEDY, G. J.; ALEMANY, L. B.; CHANG, C., D.; HATZIKOS, G. H.; LISSY, D. N.; RUBIN, M. K.; TIMKEN, H. K. C.; STEUERNAGEL, S.; WOESSNER, D. E. Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by *in Situ* Crystallization. *Journal of Physical and Chemical*, v. 100, n.9, p. 3788 - 3798, 1996.
- LEE, T.; CHOI, J.; TSAPATSI, M. On the performance of c-oriented MFI zeolite Membranes treated by rapid thermal processing. *Journal of Membrane Science*, v.

436, p. 79–89, 2013.

LEITE, R. C. N.; síntese hidrotérmica de zeólitas do tipo MCM-22 com rotas de síntese com mínimo de direcionadores orgânicos e preparação de catalisadores contendo níquel, platina e rutênio. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

LEITE, R. C. N.; SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G. F. Static synthesis and characterization of MCM-22 zeolite applied as additive in fluid catalytic cracking operations. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 3, n. 2, p. 075 - 082, 2009.

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

LI, P.; TEZEL, F. H. Adsorption separation of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases by  $\beta$ -zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 98, p. 94-101, 2007.

LI, S.; TUAN, V. A.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. X-type zeolite membranes: preparation, characterization, and pervaporation performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 53, p. 59 - 70, 2002.

LI, Y.; NOMURA, T.; SAKODA, A.; SUZUKI, M. Fabrication of carbon coated ceramic membranes by pyrolysis of methane using a modified chemical vapor deposition apparatus. *Journal of Membrane Science*, v. 197, p. 23-35, 2002.

LIN, X.; KITA, H.; OKAMOTO, K.I., Silicate membrane preparation, characterization and separation performance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 4069 - 4078, 2001.

LOVALLO, M.C.; GOUZINIS, A.; TSAPATSI, M. Synthesis and characterization of oriented MFI membranes prepared by secondary growth. *Aiche Journal*, v. 44, p. 1903 - 1913, 1998.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885 - 892, 2001.

MAIA, A. B.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Estabilidade térmica da zeólita A sintetizada a partir de um rejeito de caulim da Amazônia. *Cerâmica*, v. 54, p. 345-350, 2008.

MAKITA, K.; HIROTA, Y.; EGASHIRA, Y.; YOSHIDA, K.; SASAKI, Y.; NISHIYAMA, N. Synthesis of MCM-22 zeolite membranes and vapor permeation of water/acetic

acid mixtures. *Journal of Membrane Science*, v. 372, p. 269–276, 2011.

MALLADA, R.; MENÉNDEZ, M. *Membrane Science and Technology Series. Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications*, 2008.

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

MARTÍN-RUIZ, M. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CORDERO, T.; BALEK, V.; SUBRT, J.; MURAFÁ, N.; PASCUAL-COSP, J. High surface area  $\alpha$ -alumina preparation by using urban waste. *Ceramics International*, v. 35, p. 2111–2117, 2009.

MASCARENHAS, A. J. S. Utilização dos catalisadores zeolíticos Fe-, Co- e Cu-MCM-22 na decomposição dos óxidos de nitrogênio. Tese. Campinas, UNICAMP, 2004.

MELONI, D.; LAFORGE, S.; MARTIN, D.; GUINET, M.; ROMBI, E.; SOLINAS, V. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. *Applied Catalysis A: General*, v.215, p.55-66, 2001.

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

MINTOVA, S.; BEIN, T. Microporous Films Prepared by Spin-Coating Stable Colloidal Suspensions of Zeolites. *Advances Materials*, v. 13, p. 1880 - 1883, 2001.

MITRA, A. Method for manufacturing zeolite membrane. U. S. Patent 0.160.189 A1, 2008.

MOHAMMADI, T.; MIRFENDERESKI, M.; SADRZADEH, M.; Effect of synthesis parameters on single gas permeation through T-type zeolite membranes. *International journal of greenhous e gas control*, v. 2, p. 531 – 538, 2008.

MONTEIRO, J. L. F. Introdução a peneiras moleculares. In: CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, São Carlos: UFSCar, p. 1 - 18, 1995.

MOTA, M. F. Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos. Dissertação de mestrado, 2010.

MOTA, M.; TEIXEIRA, J. A.; YELSHIN, A. Influence of cell-shape on the cake resistance in dead-end and cross-flow filtrations. *Separation and Purification*

Technology, v. 27, p. 137 - 144, 2002.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, p. 363 - 414, 1991.

NAVAJAS, A.; MALLADA, R.; TELLEZ, C.; CORONAS, J.; MENENDEZ, SANTAMARIA, J., Preparation of mordenite membranes for pervaporation of water/ethanol mixtures. Desalination, v. 148, p. 25 - 29, 2002.

NOACK, M.; KÖLSCH, P.; SCHÄFER, R.; TOUSSAINT, P.; SIEBER, I.; CARO, J. Preparation of MFI membranes of enlarged area with high reproducibility. Microporous and Mesoporous Materials, v. 49, p. 25-37, 2001.

OKAMOTO, K.; KITA, H.; HORII, K.; TANAKA, K. AND KONDO, M. Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures. Ind. Eng. Chem. Res. v. 40, p. 163-175, 2001.

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

PIEROTTI, K. D.; JULIEN, D. J. ST. zeolite membrane and a process for the production thereof. U.S. Patent 6.440.885 B1, 2002.

PINHO, P. S. D.; SILVA, M. I. P. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA MCM-22. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 27 a 30 de julho de 2009. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

POSHUSTA, J. C.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Temperature and pressure effects on CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeation through MFI zeolite membranes. Journal of Membrane Science, v. 160, p. 115-125, 1999.

QUEIROZ, M. B. Síntese de zeólita ZSM-5 e membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) através do método hidrotérmico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2010.

RAVANCHI, M. T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. Desalination, v. 235, p. 199 - 244, 2009.

REZAI, S. A. S.; LINDMARK, J.; ANDERSSON, C.; JAREMAN, F.; MÖLLER, K.; HEDLUND, J. Water/hydrogen/hexane multicomponent selectivity of thin MFI

membranes with different Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 108, p. 136 - 142, 2008.

RIGOREAU, J.; LAFORGE, S.; GNEP, N.S.; GUISET, M. Alkylation of toluene with propene over H-MCM-22 zeolite. Location of the main and secondary reactions. *Journal of Catalysis*, v.236, p.45-54, 2005.

ROTH, W. J.; MERTENS, M. M.; DE CLERCK, E. C.; JOHNSON, I. D. Patente Americana 0045768, 2008.

ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; GUILLOU, F.; VALTCHEV, V. Supported zeolite composite membranes synthesized by controlling the penetration or gelation of the precursor into the support pores. *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges*, 2008.

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

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

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

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

SAXENA, A.; TRIPATHI, B. P.; KUMAR, M.; SHAHI, V. K. Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 145, p. 1 - 22, 2009.

SEBASTIÁN, V.; KUMAKIRI, I.; BREDESEN, R.; MENÉNDEZ, M. Zeolite membrane for CO<sub>2</sub> removal: Operating at high pressure. *Journal of Membrane Science*, v. 292, p. 92 - 97, 2007.

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

- SESHADRI, S. K.; LIN, Y.S. Synthesis and water vapor separation properties of pure silica and aluminosilicate MCM-48 membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 76, p. 261 - 267, 2011.
- SHIRAZI, S.; LIN, C.; CHEN, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review. *Desalination*, v. 250, p. 236 - 248, 2010.
- SIBANDA, V.; GREENWOOD, R. W.; SEVILLE, J. P. K. Y.; IYUKE, D. S. Predicting particle segregation in cross-flow gas filtration. *Powder Technology*, v. 203, p. 419 - 427, 2010.
- SILVA, F. A. E LIRA, H. L. Preparação e caracterização de membranas cerâmicas de cordierita. *Cerâmica*, v. 52, p. 276-282, 2006.
- SOYDAŞ, B.; DEDE, Ö.; ÇULFAZ, A.; KALIPÇILAR, H. Separation of gas and organic/water mixtures by MFI type zeolite membranes synthesized in a flow system. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 127, p. 96 - 103, 2010.
- SUTHERLAND, K. *Filters and Filtration Handbook*; Fifth edition 2008.
- SUZUKI, K.; NAKAMURA, S.; MIYUKIYABUKI, TOMITA, T. Process for production of zeolite film. U. S. Patent 0.214.686 A1, 2008.
- TAVOLARO, A.; DRIOLI, E. Zeolite Membranes. *Advances Materials*, v.11, No. 12, 1999.
- TESTA, F.; CREA, F.; DIODATI, G. D.; PASQUA, L.; AIELLO, R.; TERWAGNE, G.; LENTZ, P.; NAGY, J. B. Synthesis and characterization of Fe- and [Fe,Al]-MCM-22 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.30, p.187-197, 1999.
- THOMAS, J. M. Uniform heterogeneous catalysts: the role of solidstate chemistry in their development and design. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* v.27, p.1673-1691, 1998.
- TISCORNIA, I.; KUMAKIRI, I.; BREDESEN, R.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. Microporous titanosilicate ETS-10 membrane for high pressure CO<sub>2</sub> separation. *Separation and Purification Technology*, v. 73, p. 8 - 12, 2010.
- TOPUZ, B.; ÇİFTÇIOĞLU, M. Preparation of particulate/polymeric sol-gel derived microporous silica membranes and determination of their gas permeation properties. *Journal of Membrane Science*, v. 350, p. 42 - 52, 2010.
- WEE, S.; TYE, C.; BHATIA, S. Membrane separation process - Pervaporation through zeolite membrane. *Separation and Purification Technology*, v. 63, p. 500 - 516, 2008.

WEI, X. AND SMIRNIOTIS, P. G. Development and Characterization of Mesoporosity in ZSM-12 by Desilication. *Mesoporous and Microporous Materials*, v. 97, p. 97-106, 2006.

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

XU, X.; BAO, Y.; SONG, C.; YANG, W.; LIU, J.; LIN, L. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hydroxy-sodalite zeolite membrane. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 75, p. 173 - 181, 2004.

YAMAMOTO, K.; PLÉVERT, J.; UNEME, M.; TATSUMI, T. Synthesis, characterization, and catalysis of UTM-1: an MTF-type zeolite composed of the same building unit as MFI-type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 55, p. 81 - 91, 2002.

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

ZHANG, C., HONG, Z., CHEN, J., GU, X., JIN, W., XU, N. Catalytic MFI zeolite membranes supported on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates for m-xylene isomerization. *Journal of Membrane Science*. v. 389, p. 451– 458, 2012.

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

ZHOU, R.; HU, L.; ZHANG, Y.; HU, N.; CHEN, X.; LIN, X.; KITA, H. Synthesis of oriented zeolite T membranes from clear solutions and their pervaporation properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 174, p. 81–89, 2013.