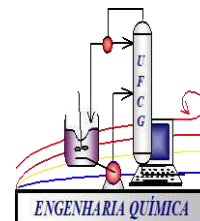




Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica em Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



Tellys Lins Almeida Barbosa

TESE

Síntese das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em alfa-Alumina) e membranas MOF (ZIF-8/alfa-Alumina) visando aplicação preditiva na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂

CAMPINA GRANDE - PB

MARÇO/2019

Tellys Lins Almeida Barbosa

Síntese das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em alfa-Alumina) e membranas MOF (ZIF-8/alfa-Alumina) visando aplicação preditiva na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂

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

Área de concentração: Fenômenos de Superfície e Reações.

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

CAMPINA GRANDE - PB

MARÇO/2019

B238s

Barbosa, Tellys Lins Almeida.

Síntese das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em alfa-Alumina) e membranas MOF (ZIF-8/alfa-Alumina) visando aplicação preditiva na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂ / Tellys Lins Almeida Barbosa. – Campina Grande, 2019.

135 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues".

Referências.

1. Metanol. 2. Pervaporação. 3. Membranas Zeolíticas. 4. Zeolíticas NaA e SAPO-34. 5. Membranas ZIF-8. 6. Estrutura de Imidazolato Zeolítico. 8. MOFs. I. Rodrigues, Meiry Gláucia Freire. II. Título.

CDU 661.721(043)


Tellys Lins Almeida Barbosa

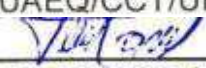
Síntese das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em alfa-Alumina) e membranas MOF (ZIF-8/alfa-Alumina) visando aplicação preditiva na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂


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


Aprovada em: 29/03/19


BANCA EXAMINADORA

- 

Profa. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, PhD
Orientadora
(UAEQ/CCT/UFCG)
- 

Prof. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, DSc
Examinador Interno
(UAEQ/CCT/UFCG)
- 

Prof. Severino Rodrigues de Farias Neto, PhD
Examinador Interno
(UAEQ/CCT/UFCG)
- 

Profa. Lígia Maria Ribeiro Lima, DSc
Examinador Externo
(DESA/CCT/UEPB)
- 

Prof. Genaro Zenaide Clericuzi, DSc
Examinador Externo
(DEQ/CCT/UEPB)

BREVE CURRÍCULO E PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

Doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande e estágio doutoral na Universidad de Zaragoza (Espanha). Pesquisador DTI-ID no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais no projeto da Petrobras na área de desenvolvimento de membranas zeolíticas (2014 – 2017). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande (2014). Bacharel em Química Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (2012).

Artigos completos publicados em periódicos

SILVA, F. M. N., LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Characterization and application of catalysts hard green clay and MoO₃/Hard Green Clay in transesterification reaction of soybean oil. **Materials Science Forum**, v. 958, p. 29-34, 2019.

SILVA, F. M. N., LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Evaluation of catalysts Mordenite and MoO₃/Mordenite in the production of biodiesel. **Materials Science Forum**, v. 958, p. 11-16, 2019.

LIMA, E. G., BARBOSA, T. L. A., VASCONCELOS, P. N. M., RODRIGUES, M. G. F. Comparação de catalisadores (VD e MoO₃/VD) na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 5, p. 158-167, 2019.

BARBOSA, A. S., BARBOSA, A. S., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis of zeolite membrane (NaY/alumina): Effect of precursor of ceramic support and its application in the process of oil-water separation. **Separation and Purification Technology**. v. 200, p. 141 – 154, 2018.

MARINHO, J. C., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Preparation of Molecular Sieve Al-SBA-15 with Two Ratios Si/Al Catalyst for Use in the Transesterification Reaction of Soybean Oil. **Materials Science Forum**. v. 912, p. 39 – 43, 2018.

ALVES, R. V., LIMA, S. A., FRANCA, K. B., FERNANDES, M. S. M., COSTA, T. S., BARBOSA, T. L. A. Social and fashion technology generation herbs from concentrate from desalination. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. v. 19, p. 237 – 245, 2015.

Artigos completos aceitos para publicação em periódicos

BARBOSA, T. L. A., SILVA, F. M. N., BARBOSA, A. S., LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and application of a composite NaA zeolite/gamma-alumina membrane for the oil-water separation process. **Cerâmica**, 2019.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

BARBOSA, T. L. A., LIMA, E. G., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F. Membrana Zeolítica NaA: Síntese, Caracterização e Aplicação na Remoção do Corante Reativo Azul no Tratamento de Águas Residuais da Indústria Têxtil. In: III CONAPESC, v. 1, 2018.

BARBOSA, T. L. A., SILVA, F. M. N., RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização da Membrana Zeolítica (MOR/alfa-alumina) pelo método de Dip-Coating para permeação de gás N₂. In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015.

BARBOSA, T. L. A., LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F. Transesterificação do óleo de soja com metanol para produção do biodiesel: Efeito da estrutura dos catalisadores NaMordenita e NaA. In: III CONAPESC, v. 1. 2018.

BARBOSA, T. L. A., LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F. Transesterificação do óleo de soja com metanol para produção do biodiesel: efeito da estrutura dos catalisadores Namordenita e NaA. In: III CONAPESC, v. 1, 2018.

MARINHO, J. C., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Preparação da peneira molecular Al-SBA-15 como catalisador e testes na reação de biodiesel. In: 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2016.

BARBOSA, T. L. A., LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F. Preparação dos catalisadores (zeólita NaA e MoNaA) aplicados na reação de transesterificação do óleo de soja. In: XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2016.

BARBOSA, T. L. A., LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F. Transesterificação de óleo de soja sobre catalisadores (Ni, Co, Mo/SBA-15). In: XXV Congreso Iberoamericano de catálisis, 2016.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

BARBOSA, T. L. A., do Carmo, E. S., RODRIGUES, M. G. F. Desenvolvimento de membrana de baixo custo a partir de argila brasileira para tratamento de efluentes oleosos e reuso. In: XXI Congreso Argentino de Catálisis y X Congreso de Catálisis del Mercosur, 2019.

BARBOSA, T. L. A., Rodrigues, D. P. A., RODRIGUES, M. G. F. Síntese da estrutura metalorgânica ZIF-67 e aplicação na remoção do corante Rodamina B. In: XXI Congreso Argentino de Catálisis y X Congreso de Catálisis del Mercosur, 2019.

BARBOSA, T. L. A., LIMA, E. G., SILVA, F. M. N., RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização da zeólita NaA: uma abordagem para avaliar a utilização de diferentes fontes de sílica. In: 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019.

Silva, L. R. B., do Carmo, E. S., Cartaxo, J. M., BARBOSA, T. L. A., Rodrigues, D. P. A., RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização de membrana cerâmica de baixo custo para a remoção de corante Rodamina B de soluções aquosas. In: 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019.

BARBOSA, T. L. A., SILVA, F. M. N., LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F. Síntese de nanocristais zeolíticos: variação de parâmetros de síntese (agitação e tempo de envelhecimento). In: 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019.

Silva, Ê. T. S., Rodrigues, D. P. A., Tomaz, P. F., Barbosa, T. L. A., Rodrigues, M. G. F. Preparação de estrutura metalorgânica ZIF-8: Aplicação em adsorção de Rodamina B. In: 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2019.

SILVA, F. M. N., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Development of MOR zeolite membranes supported on γ -alumina and alfa-alumina obtained from the decomposition of aluminum sulphate. In: 13th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, Houston, United States, 2017.

SANTOS, E. R. F., SILVA, F. M. N., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of zeolite membrane composite MFI/MCM-41. In: 12th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors. v. 1, p. 263 – 264, 2015, Szczecin, Poland.

SILVA, F. M. N., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of zeolite membrane MOR dip coating method. In: 12th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors. v. 1, p. 267-268, 2015, Szczecin, Poland.

BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of SAPO-34/alfa-alumina zeolitic membrane by coprecipitation method. In: 3rd MATBIM, 2015, Zaragoza, Spain.

SILVA, F. M. N., JUNIOR, A. C. B., BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis, characterization and single gas permeation of N₂ through zeolite microporous membranes ZSM-5 and MOR supported on alfa-alumina. In: 3rd MATBIM, 2015, Spain.

BARBOSA, T. L. A., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization composite membrane (zeolite NaX/alfa-alumina). In: 3rd MATBIM, 2015, Spain.

Dedicatória

Dedico a Deus por sempre estar ao meu lado nos momentos mais difíceis desse trabalho, por ser tão presente e essencial em minha vida, o autor do meu destino, meu guia que nunca me abandonou.

Dedico este trabalho a todos aqueles que de alguma forma contribuíram com meu desenvolvimento. Principalmente minha esposa, meus pais e irmãos que são sempre presentes e me passaram confiança a cada etapa da minha vida, amo todos vocês.

AGRADECIMENTOS

A todos os meus professores que foram de fundamental importância na construção da minha vida profissional, o meu reconhecimento desta profissão que sempre será o futuro.

À minha orientadora Meiry Gláucia Freire Rodrigues, professora e pesquisadora brilhante no qual caminhamos juntos até a conclusão desta pesquisa e levaremos para uma vida. Pesquisadora que sempre acreditou no potencial de nossa nação, mesmo em momentos difíceis. Obrigado pela sua paciência, conselhos e ensinamentos que foram essenciais para o desenvolvimento da tese.

Ao professor Miguel Menéndez Sastre, por ter nos aceitado na Universidad de Zaragoza/Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón para realizar o estágio doutoral. Obrigado pela cordialidade, respeito e acima de tudo a gentileza de transmitir seus conhecimentos.

Aos amigos que sempre estiveram presentes, direta ou indiretamente, em todos os momentos de minha formação.

Agradeço a Universidade Federal de Campina Grande e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de contribuir para o desenvolvimento tecnológico do país, em particular nossa amada região Nordeste.

Agradeço a Capes pela concessão das bolsas de doutorado e estágio doutoral no exterior.

Acredite no seu potencial. Suas ideias podem custar um bloco simples de carbono sem valor. No entanto, este mesmo bloco de carbono canalizado em condições ideais se tornará um diamante.

Tellys Lins

“Se sua mente está vazia, está sempre pronta para qualquer coisa, está aberta a tudo. Na mente do iniciante existem muitas possibilidades, mas na mente do especialista há poucas.”

Shunryu Suzuki

BARBOSA, T. L. A. Síntese das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em alfa-Alumina) e membranas MOF (ZIF-8/alfa-Alumina) visando aplicação preditiva na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂. Doutorado pela Universidade Federal de Campina grande e estágio doutoral na Universidad de Zaragoza.

RESUMO

As membranas zeolíticas e membranas de estruturas metalorgânicas (MOF) têm sido amplamente propostas como promissoras para aplicações de separação de gases e pervaporação, tecnologias que substituirão de forma mais eficiente processos como destilação. A síntese de metanol recebeu melhorias contínuas por quase um século, pois representa a matéria-prima para a produção de uma gama de outros produtos químicos e solventes, incluindo formaldeído e éter metil butílico e no contexto do Brasil a produção de biocombustíveis. Esta pesquisa tem por objetivo produzir diferentes materiais: suporte cerâmico alfa-Alumina, zeólita NaA e membrana zeolítica NaA, zeólita SAPO-34 e membrana zeolítica SAPO-34, estrutura metalorgânica ZIF-8 e membrana ZIF-8. Este trabalho foi realizado em 4 etapas, na primeira etapa foram preparados suportes cerâmicos alfa-Alumina por compactação uniaxial a seco, sinterização a 1300 °C por 2 horas, polidos e submetidos a técnicas de caracterização, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Porosimetria pelo método de intrusão de mercúrio, resistência mecânica, teste do ângulo de contato e método do ponto de bolha. Estes suportes foram utilizados na preparação das membranas zeolíticas e ZIFs. Na segunda etapa foram preparadas zeólitas NaA e membranas zeolíticas por síntese hidrotérmica a 100 °C durante 4 horas, os parâmetros temperatura e tempo de síntese foram fixados para avaliar como as fontes de sílica, tais como, metassilicato de sódio pentahidratado, Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS influenciaram na obtenção dos produtos. Na terceira etapa foram preparadas zeólitas SAPO-34 e membranas zeolíticas por síntese hidrotérmica na seguinte ordem 38 °C por 24 horas e seguido por 200 °C durante 24 horas. Os parâmetros temperatura e tempo de síntese foram fixados para avaliar como as fontes de sílica, tais como, Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS influenciaram na obtenção dos produtos. Os produtos das sínteses destes materiais (NaA e SAPO-34) foram submetidos as técnicas de caracterização: DRX, MEV e FRX-ED. Na quarta etapa foram preparadas estruturas metalorgânicas ZIF-8 e membranas por sínteses sovotérmicas a partir de dois métodos de síntese distintos e foi investigada a influência do método de síntese na obtenção dos produtos. O ZIF-8 e membrana ZIF-8 foram sintetizados a temperatura de 25 °C, na qual os precursores nitrato de zinco hexahidrato e o 2-metilimidazólio foram utilizados, no entanto, a principal diferença dos dois métodos foram os solventes utilizados. No método 1, o solvente utilizado foi a mistura de metanol e água e o tempo de reação 2 horas, no método 2 o solvente utilizado foi metanol puro e o tempo de reação utilizado foi de 1 hora. Os produtos obtidos (ZIF 8.1 e ZIF-8.2) foram caracterizados por DRX, MEV, adsorção física de N₂, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise elementar CHN. Baseado nas técnicas de caracterização utilizadas para estudar as propriedades do suporte cerâmico alfa-Alumina, ficou comprovado que a produção dele foi satisfatória. Concluiu-se que o metassilicato de sódio pentahidratado exibiu maior cristalinidade e formação de cristais perfeitos frente as demais fontes de sílica para a síntese da zeólita e membrana zeolítica NaA. As

membranas zeolíticas NaA/alfa-alumina apresentaram uma distribuição homogênea e uniforme dos cristais zeolíticos correspondentes à fase NaA livres de defeitos e sem fissuras, confirmando a formação da estrutura da membrana zeolítica. Foi comprovado que a melhor fonte de sílica, dentre as estudadas, na síntese da zeólita e membrana zeolítica SAPO-34 foi a sílica Aerosil 380. As membranas zeolíticas SAPO-34/alfa-alumina apresentaram uma distribuição homogênea e uniforme dos cristais zeolíticos correspondentes à fase SAPO-34 livres de defeitos e sem fissuras, confirmando a formação da estrutura da membrana zeolítica. A análise por DRX da estrutura metalorgânica ZIF-8 demonstrou que o material é considerado de alta cristalinidade. A formação da estrutura também foi comprovada por IV e TG. A partir dos resultados de Adsorção Física de N₂, observou-se altos valores de áreas superficiais específicas (1003 e 1145 m²/g). As análises de MEV confirmaram a morfologia dos nanocristais corroborando com as demais análises de caracterização. A partir das imagens de MEV foi possível medir os tamanhos de partículas da estrutura metalorgânica ZIF-8, 140 nm para o método 1 e 47 nm para o método 2. As membranas MOFs ZIF-8/alfa-alumina apresentaram uma distribuição homogênea e uniforme dos cristais zeolíticos correspondentes à fase ZIF-8 livres de defeitos e sem fissuras, confirmando a formação da estrutura da membrana MOF. Como conclusão geral, foi possível preparar as membranas zeolíticas NaA e SAPO-34 pelo método de síntese hidrotérmica e as membranas MOFs ZIF-8 pelo método solvotérmico. Todas as membranas apresentaram alta qualidade, entretanto a membrana MOF ZIF-8 é mais promissora para ser utilizada na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂ em virtude das suas características apresentadas.

Palavras-chave: Metanol. Pervaporação. Zeólitas NaA e SAPO-34. Membranas Zeolíticas. MOFs. Estrutura de Imidazolato Zeolítico – 8. Membranas ZIF-8.

BARBOSA, Tellys Lins Almeida. Synthesis of zeolitic membranes (NaA and SAPO-34 supported on alfa-Alumina) and MOF membranes (ZIF-8/alfa-Alumina) aiming at predictive application in the synthesis of methanol via hydrogenation of CO₂. Doctorate from the Federal University of Campina Grande and doctoral internship at the University of Zaragoza.

ABSTRACT

Zeolite membranes and metal-organic framework (MOF) membranes have been widely proposed as a promising solution for gas separation and pervaporation applications, technologies that can more effectively replace processes such as distillation. Methanol synthesis has received continuous improvement for nearly a century, as it represents the raw material for the production of a range of other chemicals and solvents, including formaldehyde, methyl butyl ether, and, in the context of Brazil, biofuel production. This study aims to produce different materials: alpha-alumina ceramic support, NaA zeolite, NaA zeolite membrane, SAPO-34 zeolite, SAPO-34 zeolite membrane, ZIF-8 metallurgical structure, and ZIF-8 membrane. The work was carried out in four stages. In the first stage, the alpha-alumina ceramic supports were prepared using dry uniaxial compaction, sintering at 1300°C for two hours, then polished and subjected to characterization techniques: X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy (ED-XRF), Mercury Intrusion Porosimetry, Mechanical Resistance, Contact Angle Testing, and the Bubble Point Method. These supports were used in the preparation of the zeolitic membranes and ZIFs. In the second stage, NaA zeolites and zeolitic membranes were prepared using hydrothermal synthesis at 100°C for four hours. The temperature and synthesis time parameters were set to evaluate how sources of silica, such as sodium pentahydrate metasilicate, Aerosil 380, colloidal silica, and TEOS influenced the products obtained. In the third stage, SAPO-34 zeolites and zeolitic membranes were prepared using hydrothermal synthesis, beginning at 38°C for 24 hours, followed by 200°C for 24 hours. The temperature and synthesis time parameters were set to evaluate how the sources of silica, such as Aerosil 380, colloidal silica, and TEOS influenced the products obtained. The synthesis products of these materials (NaA and SAPO-34) were subjected to the following characterization techniques: XRD, SEM and ED-XRF. In the fourth stage, the ZIF-8 metallorganic structures and membranes were prepared using solvothermal syntheses from two different synthesis methods and the influence of the synthesis method on the products was investigated. ZIF-8 and ZIF-8 membrane were synthesized at a temperature of 25°C, using precursors of zinc nitrate hexahydrate and 2-methylimidazole. The main difference between the two methods were the solvents used. In method 1, the solvent used was a mixture of methanol and water with a reaction time of two hours. In method 2, the solvent used was pure methanol and the reaction time was one hour. The products obtained (ZIF 8.1 and ZIF-8.2) were characterized by XRD, SEM, physical adsorption of N₂, thermogravimetric analysis, infrared (IR) spectroscopy, and CHN elemental analysis. Based on the characterization techniques used to study the properties of the alpha-alumina ceramic support, its production was determined to be satisfactory. It was concluded that sodium metasilicate pentahydrate exhibited higher crystallinity and perfect crystal formation compared to other silica sources for the synthesis of zeolite and zeolite NaA membrane. The NaA/alpha-alumina zeolitic membranes presented a homogeneous

and uniform distribution of defect-free and crack-free zeolitic crystals corresponding to the NaA phase, confirming the formation of the zeolitic membrane structure. It was proved that the best source of silica for the synthesis of zeolite and zeolite membrane SAPO-34 was Aerosil 380 silica. The SAPO-34/alpha-alumina zeolitic membranes presented a homogeneous and uniform distribution of zeolite crystals corresponding to a defect-free and crack-free SAPO-34 phase, confirming the formation of the zeolitic membrane structure. X-ray analysis of the ZIF-8 metallurgical structure demonstrated the material to be of high crystallinity. The formation of the structure was also confirmed by IV and TG. From the results of the Physical Adsorption of N₂ test, high specific surface area values (1003 and 1145 m²/g) were observed. SEM analysis confirmed the morphology of the nanocrystals, corroborating the other characterization analyses. From the SEM images, it was possible to measure the particle sizes of the ZIF-8 metallurgical structure: 140 nm for method 1 and 47 nm for method 2. The ZIF-8/alpha-alumina MOFs membranes showed a homogeneous and uniform distribution of zeolitic crystals corresponding to a defect-free and crack-free ZIF-8 phase, confirming the formation of the MOF membrane structure. As a general conclusion, it was possible to prepare the NaA and SAPO-34 zeolitic membranes using hydrothermal synthesis method and the ZIF-8 MOFs membranes using the solvothermic method. All membranes were of high quality, however the MOF ZIF-8 membrane is most promising for use in methanol synthesis via CO₂ hydrogenation, due to the characteristics it presented.

Keywords: Methanol. Pervaporation. Zeolites NaA and SAPO-34. Zeolite Membranes. MOFs. Zeolite Imidazolate Structure - 8. ZIF-8 Membranes.

Lista de Figuras

Figura 1 - Tipos de reatores adiabáticos: (a) resfriamento indireto e (b) reator de têmpera.	24
Figura 2 – Reator isotérmico.	25
Figura 3 – Mecanismos de transferência de massa em membranas.	29
Figura 4 – Estrutura LTA formada pelas unidades sodalita e interligadas através das unidades D4R, na qual as dimensões das cavidades podem ser mais facilmente visualizadas.	34
Figura 5 – Estrutura da zeólita SAPO-34 e tamanho de poro, classificado no grupo CHA.	35
Figura 6 – Ilustra�o dos blocos de constru�o e estrutura dos MOFs.	41
Figura 7 - Estruturas de cristais representativos dos ZIFs.	43
Figura 8 - ângulos de ponte similares (145 �) em ZIFs e zeólitas.	44
Figura 9 – Diagrama do processo de obten�o dos suportes cerâmicos (alfa-alumina) no formato de disco.	49
Figura 10 – Diagrama do processo de síntese da zeólita NaA.	51
Figura 11 – Diagrama esquemático da metodologia de síntese da zeólita SAPO-34.	54
Figura 12 – Esquema da metodologia de síntese, o mecanismo de rea�o e a topologia da estrutura metalorgânica do ZIF-8.	57
Figura 13 – (a) Sistema utilizado para medidas do ponto de bolha e (b) diagrama esquemático utilizado no método do ponto de bolha.	62
Figura 14 – Difratoograma do suporte cerâmico obtido após moagem, conforma�o e compacta�o uniaxial e sinteriza�o a 1300 �C da alumina.	64
Figura 15 – Micrografias do suporte cerâmico após moagem, conforma�o, compacta�o uniaxial e sinteriza�o a 1300 �C da alumina.	65
Figura 16 – Distribui�o cumulativa normalizado de tamanho de partícula do suporte cerâmico alfa-alumina, obtido após moagem, conforma�o e compacta�o uniaxial e sinteriza�o a 1300 �C da alumina (com tamanho médio de partícula 0,539 �m).	66
Figura 17 – Imagens da vista superior do suporte cerâmico antes do polimento (a) e após o polimento (b) obtidazs por Microscopia de Força Atômica.	67
Figura 18 – Gráfico do diâmetro médio de poros do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte cerâmico.	70

Figura 19 – Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte cerâmico.....	71
Figura 20 – (a) Difratoograma de raios-x da estrutura cristalina da zeólita NaA obtidos a partir do metassilicato de sódio pentahidratado como fonte de sílica. (b) Difratoograma padrão da zeólita NaA, conforme metodologia descrita pela IZA.....	74
Figura 21 – Difratoogramas de raios-x da síntese da zeólita NaA obtidos a partir de diferentes fontes de sílica: (a) metassilicato de sódio pentahidratado, (b) Aerosil 380, (c) sílica coloidal e (d) TEOS, pelo método de síntese hidrotérmica na temperatura 100 °C/4 horas.	76
Figura 22 - Micrografias dos materiais sintetizados correspondente a zeólita NaA com diferentes fontes de sílica: (a) Metassilicato - ampliação de 10 kx, (b) Aerosil 380 – ampliação de 5 kx, (c) Sílica Coloidal – ampliações de 5 e 15 kx, (d) TEOS – ampliações de 1 e 2 kx.....	78
Figura 23 – Difratoogramas das membranas zeolíticas NaA com diferentes fontes de sílica: (a) Metassilicato de sódio pentahidratado, (b) Aerosil 380, (c) Sílica coloidal, e (d)TEOS.....	82
Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas zeolíticas NaA/alfa-Alumina preparadas com diferentes fontes de sílica: metassilicato (a) e (b), Aerosil 380 (c) e (d), Sílica coloidal (e), TEOS (f).....	84
Figura 25 – Difratoogramas da zeólita SAPO-34 com diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) sílica coloidal, (c) TEOS e (d) Difratoograma padrão da zeólita SAPO-34.	87
Figura 26 – Imagens das microscopias da zeólita SAPO-34 com diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) sílica coloidal e (c) TEOS.	90
Figura 27 – Difratoogramas das membranas zeolíticas SAPO-34 a partir de diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) Sílica coloidal e (c) TEOS.	92
Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas zeolíticas SAPO-34 a partir de diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) Sílica coloidal e (c) TEOS.	93
Figura 29 – Difratoograma da estrutura metalorgânica ZIF-8 método 1.....	96
Figura 30 – Difratoograma da estrutura metalorgânica ZIF-8 método 2.....	96
Figura 31 – Imagens das amostras da ZIF-8: (a) e (b) método 1, (c) e (d) método 2.	97

Figura 32 – Espectros na região do Infravermelho a partir do método 1 (a) e o método 2 (b) na região de 4000 – 40 cm^{-1} .	98
Figura 33 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ do ZIF-8 obtido pelo método 1 (a) e do ZIF-8 obtido pelo método 2 (b).	100
Figura 34 – Curvas das análises termogravimétrica: (a) ZIF-8 – método 1 e (b) ZIF-8 – método 2 das amostras sintetizadas.	102
Figura 35 – (a) Difrátogramas das membranas MOFs: ZIF-8/alfa-Alumina, obtida pelo método 1 e (b) ZIF-8/alfa-Alumina, obtida pelo método 2.	104
Figura 36 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana MOF (ZIF-8/alfa-Alumina), obtida pelo método 1: (a) superfície da membrana ZIF-8 e (b) seção transversal.	106
Figura 37 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da membrana MOF (ZIF-8/alfa-Alumina), obtida pelo método 2: (a) e (b) perfil da superfície e seção transversal da membrana ZIF-8 com diferentes ampliações.	107

Lista de Quadros

Quadro 1 – Sumário das morfologias dos cristais e fases obtidas na síntese da zeólita NaA.	81
--	----

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Equações de estado para reator de metanol de "baixa pressão".	22
Tabela 2 - Trabalhos desenvolvidos no LABNOV na área de preparação e aplicação de membranas zeolíticas.	40
Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese das zeólitas do tipo NaA.	50
Tabela 4 – Reagentes utilizados nas sínteses das zeólitas SAPO-34.	53
Tabela 5 – Reagentes utilizados na síntese da Estrutura de imidazolato zeolítico-8.	55
Tabela 6 – Posições angulares (2θ), distância interplanares (d), intensidade (I), intensidade relativa (I_R), o FWHM dos picos de difração e os ângulos 2θ e as distância interplanares padrões (d_P) característicos do material alfa-alumina estudado nesta pesquisa.	64
Tabela 7 – Dimensões (d_x e d_y) no plano x-y e área ($d_x.d_y$) das partículas de alumina para suporte cerâmico de microfiltração.	68
Tabela 8 – Ponto de bolha do suporte cerâmica alfa-alumina.	69
Tabela 9 – Valores de diâmetro médio de poros, porosidade e resistência mecânica.	71
Tabela 10 – Composição química do suporte cerâmico após moagem, conformação, compactação uniaxial e sinterização a 1300 °C da alumina.	73
Tabela 11 – Composição química da zeólita NaA obtido pelo método de síntese hidrotérmica, fonte de sílica metassilicato de sódio pentahidratado e analisado por FRX-ED.	77
Tabela 12– Efeito da fonte de sílica sobre a cristalização da zeólita SAPO-34.	88
Tabela 13 – Composição química da zeólita SAPO-34 obtido pelo método de síntese hidrotérmica utilizando como de fonte de sílica Aerosil 380 e analisado por FRX-ED.	89
Tabela 14 – Resumo dos dados mais importantes relatados em sínteses de membranas zeolíticas SAPO-34.	94
Tabela 15 – Análise Textural por Adsorção Física de N ₂ das amostras sintetizadas (ZIF-8 – método 1 e ZIF-8 – método 2).	101
Tabela 16 – Dados das microanálises elementar CHN.	103

Lista de Abreviaturas e Siglas

CAGR	Compound Annual Growth Rate
DRX	Difração de Raios – X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
FRX-ED	Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva
PM	Porosimetria de Mercúrio
AC	Teste de Ângulo de Contato
PB	Método de Ponto de Bolha
SH	Síntese Hidrotérmica
MS	Método Solvotérmico
IV	Espectroscopia na região do Infravermelho
TG	Análise Termogravimétrica
SAPO-34	Silicoaluminofosfato – 34
MOFs	Metal Organic Frameworks
ZIFs	Zeolitic Imidazolate Frameworks
PSA	Pressure Swing Adsorption
Mt	Megatoneladas

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	OBJETIVOS	20
2.1.	Geral.....	20
2.2.	Específicos	20
3.	REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1.	Metanol – Uma Visão Geral.....	21
3.2.	Tecnologias de Membranas	25
3.3.	Zeólitas	32
3.4.	Membranas Zeolíticas	36
3.5.	Estruturas Metalorgânicas - Metal-Organic Frameworks (MOF)	41
3.6.	Membranas ZIF-8	42
4.	MATERIAIS E METÓDOS.....	47
4.1.	Produção dos Suportes Cerâmicos (alfa-alumina)	47
4.1.1.	Produção da alfa-alumina, compactação, sinterização e polimento dos suportes cerâmicos alfa-Alumina	48
4.2.	Zeólita NaA: Influência das diferentes fontes de sílica	50
4.2.1.	Reagentes	50
4.2.2.	Preparação da zeólita NaA a partir de diferentes fontes de Sílica.....	50
4.3.	Membranas Zeolíticas NaA: Influência das diferentes fontes de sílica	52
4.3.1.	Produção da membrana zeolítica NaA/alfa-alumina.....	52
4.4.	Zeólita SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica	52
4.4.1.	Reagentes	52
4.4.2.	Preparação da zeólita SAPO-34 a partir de diferentes fontes de Sílica.....	53
4.5.	Membranas Zeolíticas SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica.....	54
4.5.1.	Produção das Membranas Zeolíticas SAPO-34/alfa-alumina.....	54
4.6.	Estrutura de imidazolato zeolítico – 8: Influência dos métodos de síntese...	55
4.6.1.	Reagentes	55
4.6.2.	Preparação do ZIF-8: Influência dos métodos de síntese	56

4.7.	Membranas ZIF-8: Influência dos métodos de síntese	57
4.7.1.	Produção das membranas de estrutura de imidazolato zeolítico – 8	57
4.8.	Técnicas de Caracterização	58
4.8.1.	Difração de Raios – X.....	58
4.8.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
4.8.3.	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	59
4.8.4.	Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio	59
4.8.5.	Adsorção Física de Nitrogênio.....	59
4.8.6.	Análise Termogravimétrica	59
4.8.7.	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	60
4.8.8.	Análise Elementar CHN.....	60
4.8.9.	Análise de Espectroscopia de Fluorescência de Raios – X por Energia Dispersiva.....	60
4.8.10.	Resistência Mecânica.....	60
4.8.11.	Teste de Ângulo de Contato	61
4.8.12.	Método do Ponto de bolha.....	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
5.1.	Caracterização dos Suportes Cerâmicos	63
5.1.1.	Difração de Raios – X.....	63
5.1.2.	Microscopias Eletrônica de Varredura e de Força Atômica	65
5.1.3.	Método do Ponto de bolha.....	68
5.1.4.	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	69
5.1.5.	Medidas de diâmetro médio de poros, porosidade e resistência mecânica..	71
5.1.6.	Ângulo de Contato: Teste de hidrofiliçidade	72
5.1.7.	Análise de Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	72
5.2.	Zeólita NaA: Influência das diferentes fontes de sílica	73
5.2.1.	Difração de raios – X	73
5.2.2.	Análise de Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED).....	77

5.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	78
5.3.	Membranas NaA/alfa-alumina: Influência das diferentes fontes de sílica.....	81
5.3.1.	Difração de Raios – X.....	82
5.3.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	84
5.4.	Zeólita SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica	86
5.4.1.	Difração de raios – X	86
5.4.2.	Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva.....	89
5.4.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	90
5.5.	Membranas zeolítica SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica ...	91
5.5.1.	Difração de Raios – X.....	91
5.5.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	93
5.6.	Estrutura de imidazolato zeolítico – 8: Influência dos métodos de síntese...	95
5.6.1.	Difração de raios – X	95
5.6.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	97
5.6.3.	Espectroscopia na região do Infravermelho	98
5.6.4.	Análise Textural por Adsorção Física de Nitrogênio	99
5.6.5.	Análise Termogravimétrica	102
5.6.6.	Análise Elementar CHN.....	103
5.7.	Membranas ZIF-8/alfa-Alumina: Estudo da influência dos métodos de síntese.....	104
5.7.1.	Difração de raios – X	104
5.7.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	105
6.	CONCLUSÕES.....	108
7.	REFERÊNCIAS	112
	APÊNDICE A – Resultados Complementares do Suporte Cerâmico.....	127
	APÊNDICE B – Resultados Complementares da Zeólita NaA.....	128
	APÊNDICE C – Resultados Complementares da Zeólita SAPO-34.....	130

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, no contexto mundial a síntese do metanol é derivada do gás natural onde é processado para a produção de *syngas*, no qual os processos convencionais necessitam condições operacionais severas de pressão e temperatura (50 – 300 bar e 250 – 450 °C variando para cada processo utilizado na síntese do metanol) para que haja um aumento na conversão e rendimento a metanol. No entanto, devido à baixa conversão neste processo, a necessidade de realizar o reciclo dos reagentes para aumentar o rendimento o que acarreta num maior consumo de energia. Em seguida, os produtos da reação são levados para etapas de destilação (topo: metanol; base: água) obtendo metanol nas especificações desejadas conhecida como Grau AA (99,9 wt%, ASTM E-346).

Vários processos tradicionais são utilizados, entretanto a tecnologia por membranas é mais eficiente. Dentro deste contexto, a preparação de membranas é de extrema importância industrial. Neste sentido, as classes de membranas zeolíticas e estrutura metalorgânicas (MOFs) possuem grandes vantagens sobre os processos tradicionais de separação e fracionamento, tais como destilação criogênica e adsorção. Uma vez, que as membranas dispõem de estruturas porosas uniformes a nível molecular, capaz de separar misturas azeotrópicas com alta seletividade e com menor consumo energético. No entanto, um dos principais problemas encontrado para o uso de membrana nos processos de separação é a ausência de membranas com alto fluxo e alta seletividade. O desenvolvimento de membranas cristalinas com espessura mínima e propriedades de adsorção desejáveis para separação de produtos da reação do metanol continua sendo um desafio.

Alguns projetos industriais recentes utilizaram as membranas zeolíticas, tais como a desidratação do etanol, porém, a quantidade de plantas com tecnologia de membranas zeolíticas ou MOFs são limitadas. A restrição ao uso dessa classe de membranas nos processos de separação de misturas azeotrópicas é devido à ausência de membranas com alto fluxo e alta seletividade. Todavia, a tecnologia de membranas zeolíticas e MOFs vêm avançando na redução da espessura e maior uniformidade da camada depositada na superfície do suporte, como isso, fomentando novas oportunidades para aplicações industriais.

As principais diferenças entre as membranas zeólitas e membranas MOF são destacadas com foco em estratégias de síntese. Um das principais diferenças entre as duas membranas é que a membrana MOF tipo ZIF-8 pode ser sintetizada a temperatura ambiente e a membrana zeolítica pode é sintetizada a temperaturas altas e pressão autógena, necessitando de autoclaves. Uma outra diferença importante é que as membranas zeolíticas normalmente necessita de ativação por calcinação a altas temperaturas que pode causar danos a estrutura zeolítica. Contudo, as membranas MOF possuem menor estabilidade térmica e hidrotérmica em relação as membranas zeolíticas.

A expansão das membranas suportadas com zeólita e MOF continua sendo um desafio. A formação de membranas por processos passíveis de processamento contínuo (por exemplo, extrusão, fiação, revestimento) deve ser o foco tecnológico. Microestruturas de membranas bem caracterizadas (por exemplo, orientação preferencial, interfaces projetadas, controle de limites), ênfase na reprodutibilidade e na estabilidade desempenho sob misturas multicomponentes deve permanecer o foco de estudos fundamentais.

Portanto, neste trabalho está apresentado o desenvolvimento de membranas que oferecem a possibilidade de melhorar a seletividade e o fluxo em reatores de membranas na síntese do metanol via hidrogenação do CO_2 . Foram preparadas duas membranas zeolíticas tradicionais do tipo NaA e SAPO-34 suportadas em alumina e uma membrana MOF ZIF-8. Em particular, a pesquisa proposta tem implicações práticas em questões energéticas e ambientais.

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa de produção de membranas zeolíticas desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais do Programa de Engenharia Química da UFCG. Esta linha de pesquisa abrangeu estudos na área de desenvolvimento de membranas zeolíticas e membranas MOFs. Este trabalho vem contribuir com a preparação de distintas membranas para serem aplicadas na síntese do metanol via hidrogenação de CO_2 .

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Produzir membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34) e membranas de estrutura metalorgânica (ZIF-8) que ofereçam a possibilidade de alto desempenho em reatores de membranas na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂.

2.2. Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- 1) Selecionar zeólitas e estrutura metalorgânica com características adequadas a síntese do metanol via hidrogenação do CO₂.
- 2) Produzir suportes cerâmicos (alfa-alumina) utilizando o método de conformação e compactação uniaxial e sinterização a 1300 °C, e caracterizá-los por técnicas de DRX, MEV, MFA, FRX-ED, PM, AC e PB.
- 3) Preparar as zeólitas (NaA e SAPO-34) a partir do método de síntese hidrotérmica (SH) e caracterizá-las por técnicas de DRX, MEV, FRX-ED e investigar o efeito das diferentes fontes de sílica no processo de cristalização.
- 4) Desenvolver a estrutura metalorgânica ZIF-8 pelo método solvotérmico (MS) e caracterizá-las por técnicas de DRX, MEV, Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TG), Adsorção Física de N₂, Análise Elementar CHN e investigar a influência dos diferentes métodos de síntese no processo de cristalização.
- 5) Produzir membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em alfa-alumina) a partir do método de síntese hidrotérmica e caracterizá-las por DRX e MEV.
- 6) Desenvolver membrana MOF (ZIF-8 suportada em alfa-alumina) utilizando dois métodos de síntese e caracterizá-las por DRX e MEV.

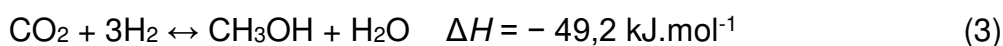
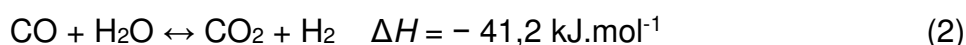
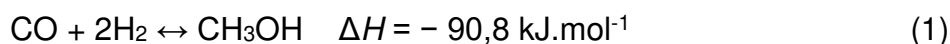
3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Metanol – Uma Visão Geral

Atualmente o metanol é uma das matérias-primas mais significativas da indústria química, possuindo quase 100 plantas de produção, em todo o mundo. Possuindo uma capacidade de produção estabelecida de 110 Mt, enquanto, de acordo com a IHS, a demanda global atingiu aproximadamente 75 % da capacidade de produção em 2015. A crescente demanda mundial por metanol está sendo impulsionada pelo crescimento no mercado asiático, de tal forma que, nos últimos 15 anos, a demanda por metanol aumentou 500 %, com uma previsão de aumentar ainda mais nos próximos cinco anos.

Hoje, a maior parte do metanol produzido é usado para aplicações de energia emergente, no entanto, o metanol ainda é amplamente utilizado na indústria de polímeros, para aplicações farmacêuticas e, mais geralmente, na síntese orgânica. Em particular, o metanol é amplamente empregado na síntese de formaldeído, mas também metacrilato de metila (MMA), tereftalato de dimetila (DMT) e outros produtos químicos. Além disso, pode ser usado como solvente ou extensor da gasolina. Além disso, o uso de metanol nos processos de *methanol-to-olefins* e *methanol-to-paraffins* (MTO/MTP) está crescendo com uma taxa média de crescimento de quase 6,5%, com a expectativa de se tornar o segundo maior derivado de metanol.

O metanol é obtido industrialmente através da conversão catalítica de *syngas*, principalmente da reforma de combustíveis fósseis. O processo de produção consiste em três reações principais: monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), na presença de um catalisador de reação (1) para produzir metanol (CH₃OH), enquanto o excesso de hidrogênio, no gás reformado, reage com o dióxido de carbono (CO₂) para produzir mais CO reação (2) e CH₃OH reação (3) (Graaf et al., 1986).



Como mostrado nas reações (1), (2) e (3), a síntese de metanol é um processo exotérmico com uma redução dos moles; portanto, é favorecido a baixas temperaturas e a altas pressões (Dybkjær et al., 2006). Uma avaliação experimental exaustiva do equilíbrio químico na síntese de metanol (1) e da reação de water gas shift (2) foi relatada por Graaf et al. (1986). Os autores estudaram um reator catalítico de leito fixo numa faixa de pressão de 10–80 bar e uma faixa de temperatura de 200–270 °C e descreveram o equilíbrio como sendo o resultado do comportamento ideal do gás, após várias correções da falta de idealidade da mistura de gás usando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972; Redlich-Kwong, 1949). Na Tabela 1, estão listadas as equações de estado mais adequadas para uso sob as condições em um reator de metanol de “baixa pressão” (Graaf et al., 1986).

Tabela 1 – Equações de estado para reator de metanol de "baixa pressão".

Equações de Estado	Fórmula $Z = Pv/RT =$
Lei dos gases ideais	1
Equações de estado Redlich-Kwong	$\frac{v}{v-b} - \frac{1}{RT^{\frac{3}{2}}(v+b)}$
Equações de estado Soave-Redlich-Kwong	$\frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{RT(v+b)}$
Equações de estado Peng-Robinson	$\frac{v}{v-b} - \frac{a(T)v}{RT(v(v+b) + b(v-b))}$
Equação de Virial	$1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$

Fonte: Adaptado de Graaf et al., 1986.

De qualquer forma, os novos dados mostraram que os melhores resultados foram obtidos com as correções de Soave-Redlich-Kwong, no entanto, a diferença entre eles e a equação de estado Peng and Robinson (1976) não foi significativa (Graaf et al., 1986). Como mencionado anteriormente, a exotermicidade do processo e a redução dos moles durante a reação implicam a necessidade de baixas temperaturas de processo e altas pressões. Ao planejar uma usina, o principal problema a ser resolvido é como remover o calor da reação de maneira eficiente e econômica. A presença de gases inertes, como metano, nitrogênio ou argônio, reduz a conversão atingível, e um aumento no teor de dióxido de carbono diminui a

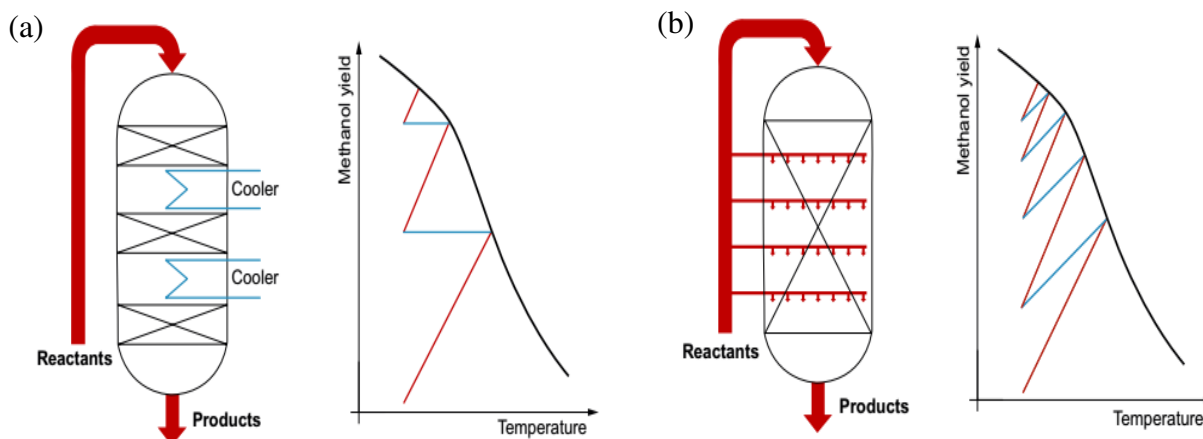
conversão máxima. Em qualquer caso, sob condições normais de síntese (7,5 MPa, 225 °C), a conversão de carbono em reatores tradicionais não pode superar o limite termodinâmico, que é aproximadamente 60 % (Dybkjær et al., 2006).

Atualmente, dois tipos principais de reatores são usados na síntese de metanol, adiabático e isotérmico, e seu uso difere de acordo com as condições de trabalho. Mais raros são os reatores de leito de lama usados para a síntese em fase líquida de metanol. Os sistemas adiabáticos comumente incluem uma série de reatores de leito fixo, com remoção do calor, operados em refluxo de cada reator. Esses tipos de reatores são caracterizados por baixo custo de instalação e alta capacidade de produção; no entanto, devido ao processo adiabático, as altas temperaturas de equilíbrio implicam conversões muito baixas para cada ciclo e, conseqüentemente, uma alta taxa de reciclagem, uma alta diluição dos reagentes e um alto volume de catalisadores.

O reator isotérmico é continuamente resfriado através de outra fonte, água ou gás. É principalmente um trocador de calor, no qual o resfriamento é obtido pela circulação de água na manta do feixe de tubos. A natureza isotérmica deste sistema permite obter altas conversões e um baixo volume de catalisadores; no entanto, para atingir uma taxa de reação útil, a temperatura necessita ser de 240 °C–260 °C, com uma alta taxa de reciclagem. Os custos de instalação são muito superiores aos de um sistema adiabático, e o tamanho das plantas é limitado por causa do feixe de tubos.

O projeto de reatores típicos para a síntese de metanol se concentra nessas duas abordagens, com três categorias típicas de reatores definidos. Um dos mais comuns é o reator resfriado indireto (Figura 1a) que consiste de uma série de reatores adiabáticos separados por resfriadores externos, visando reduzir a temperatura da corrente do processo (Dry, 1988).

Figura 1 - Tipos de reatores adiabáticos: (a) resfriamento indireto e (b) reator de têmpera.



Fonte: Retirado de Palma et al., 2018.

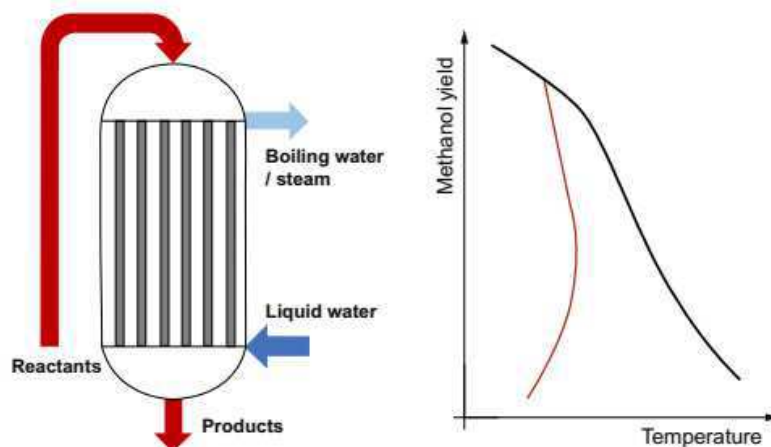
Essa abordagem simples garante produtividade muito alta e o uso do sistema de resfriamento aumenta a fun o externa do sistema.

Um reator adiabático alternativo é o reator de têmpera (Figura 1b). É um dos sistemas mais simples para a síntese de metanol, em que apenas uma parte dos reagentes   pré-aquecida e alimentada no topo do reator, que será então convertida, aumentando assim a temperatura do sistema. Os restantes dos reagentes são alimentados a frio ao longo do volume catalítico, o que reduz a temperatura do fluxo do processo e aumenta ainda mais a conversão do gás de síntese. Apesar do fácil gerenciamento do sistema, a abordagem do reator de têmpera apresenta uma explora o não uniforme do volume catalítico: os reagentes alimentados no topo do reator são processados pelo catalisador total, enquanto os reagentes alimentados nos múltiplos níveis ao longo do reator percolam de tempos em tempos uma parte do volume catalítico (Alberto et al., 2014).

A abordagem do reator isotérmico é amplamente utilizada em processos industriais, especialmente em reatores de água fervente (ou reatores resfriados internamente) (Figura 2). Sua forma geométrica o torna muito próximo de um trocador de calor de casco de tubo, no qual o catalisador é carregado no lado do tubo, enquanto a água fervente flui no lado do casco. Esse esquema foi desenvolvido e customizado por várias indústrias, como Lurgi (Milani et al., 2015), Topsoe (Lahne e Lohmuller, 1986), Linde (Makihara et al., 1987) e Mitsubishi Heavy Industries (Shimomura e Nojima 1988). O conceito de planta assegura um processo fácil de gerenciar e um alto nível de conversão, uma vez que uma trajetória ótima de rea o é atingida. No

entanto, tem várias limitações, principalmente pelo motivo dos tubos e do grande casco que restringem a produtividade máxima do metanol a cerca de 2000 t/d (Milani et al., 2015).

Figura 2 – Reator isotérmico.



Fonte: Retirado de Palma et al., 2018.

Uma alternativa interessante, mas não difundida em relação aos reatores de leito fixo são os reatores de leito de lama, nos quais o sistema está em fase líquida, o catalisador é disperso em um óleo inerte e o calor é removido por um trocador térmico externo. Os principais obstáculos à utilização de um reator de leito de lama são a dimensão da planta e um alto grau de retromistura que reduz a conversão.

3.2. Tecnologias de Membranas

Uma membrana pode ser definida como uma barreira ativa ou passiva semipermeável que, sob uma certa força motriz, permite a passagem preferencial de uma ou mais espécies ou compostos (moléculas, partículas ou polímeros) de uma mistura ou solução gasosa e/ou líquida. A corrente rejeitada por uma membrana é denominada concentrado, enquanto a passagem pela membrana é denominada permeado. Os parâmetros-chave na operação de uma membrana são o fluxo, permeância¹ ou permeabilidade² e seletividade ou fator de separação, que fornecem

¹ O termo permeância é usualmente usado no campo da separação de gases.

² O termo permeabilidade é preferido para separações em fase líquida.

informações, respectivamente, sobre a transferência de massa através da barreira e sua capacidade de separar uma ou mais espécies de uma mistura.

O fluxo tem unidades de $[\text{massa} \cdot \text{área}^{-1} \cdot \text{tempo}^{-1}]$, cujo valor é calculado dividindo-se a taxa de fluxo de permeação pela área da membrana. A permeância¹, com unidades de $[\text{massa} \cdot \text{área}^{-1} \cdot \text{tempo}^{-1} \cdot \text{pressão}^{-1}]$, é definido como o fluxo dividido pela diferença de pressão através da membrana. Finalmente, a permeabilidade² é calculada multiplicando a permeância pela espessura de uma camada de membrana $[\text{massa}^{-1} \cdot \text{Espessura}^{-1} \cdot \text{tempo}^{-1} \cdot \text{pressão}^{-1}]$.

A seletividade é definida como a razão entre as frações molares de duas espécies no permeado e a do concentrado no módulo de membrana. A seletividade multicomponente depende não apenas das propriedades termodinâmicas e de transferência de massa da membrana/mistura do fluido, mas também da configuração do módulo de permeação e as condições de fluxo da medição de permeação. Como regra geral, membranas com alta permeâncias ou permeabilidade geralmente apresentam baixas seletividades, e o oposto.

A força motriz através de uma membrana pode existir como forma de pressão, concentração ou diferença de tensão. De acordo com a força motriz da separação e com o tamanho físico das espécies separadas, os processos de membrana podem ser classificados como: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), osmose reversa (RO), diálise (D), eletrodiálise (ED), pervaporação (PV) e separação de gases (GS).

Desde os anos 60, o mercado de membranas tem sido dominado por membranas poliméricas, que depois de muitos anos de pesquisa e desenvolvimento desfrutam de aplicações que vão desde a dessalinização de águas salobras e marinhas, processamento de alimentos e bebidas, separação de misturas azeotrópicas e próximas do ponto ebulição, separação de gases e hemodiálise.

As vendas de membranas e módulos em 1998 foram estimadas em mais de US \$ 4,4 bilhões em todo o mundo (Nunes e Peinemann, 2001), compartilhadas pelas aplicações mencionadas anteriormente. A MF cobre a maioria das aplicações práticas com cerca de 2/3 do volume de mercado (Caro et al., 2000). O relatório da empresa Market Research, (2017), apresenta uma projeção para atingir US\$ 11,95 bilhões até 2021, com um CAGR de 10,3%. Este relatório projeta o mercado de membranas por tipo (polimérico, cerâmica), tecnologia (RO, UF, MF, NF, Pervaporação, Separação de Gás), aplicações (tratamento de águas e efluentes, alimentos e bebidas, médico &

farmacêutico, processamento de gás industrial). Embora a pesquisa de membranas tenha se concentrado principalmente em membranas poliméricas, um dos principais alvos permaneceu até hoje o desenvolvimento de membranas inorgânicas microporosas.

Membranas inorgânicas

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse na produção de membranas inorgânicas para processos em que a temperatura, pressão ou o ambiente químico (por exemplo, pH e cloro) impedem o uso de membranas poliméricas. O desenvolvimento de membranas inorgânicas para fins de MF e UF começou nos anos 80, e agora eles estão comercialmente disponíveis. Segundo Caro et al. (2000), a taxa média anual de crescimento de membranas inorgânicas é de cerca de 30 % e sua produção atinge aproximadamente 15 % do volume atual do mercado de membranas. Além de sua estabilidade térmica, mecânica e química melhorada, as membranas inorgânicas apresentam vantagens específicas, como a possibilidade de esterilização e a biocompatibilidade exibida por alguns materiais de membrana inorgânica.

As membranas de células a combustível e em reatores de membranas catalíticas são cada vez mais necessárias. O desenvolvimento previsível de membranas zeolíticas suportadas e membranas sol-gel estabilizadas em tubo multicanal ou fibra oca de cerâmica é considerado para melhorar a competitividade de membranas microporosas inorgânicas para separações de NF, PV e gás/vapor (Caro et al., 2000). Diversas propriedades exclusivas de permeação e separação foram relatadas em membranas inorgânicas microporosas.

Classificação de membranas inorgânicas

Um amplo espectro de membranas inorgânicas preparadas a partir de diferentes materiais e métodos pode ser encontrado na literatura. As membranas inorgânicas podem ser classificadas como simétricas ou isotrópicas e assimétricas ou anisotrópicas, dependendo se as membranas são constituídas por uma fase pura (membranas auto suportadas) ou são sintetizadas sobre um suporte de natureza diferente (membranas suportadas).

- **Membranas simétricas ou isotrópicas:** As membranas podem ser preparadas diretamente, sem suporte, ou sobre um suporte provisório, geralmente PTFE ou aço inoxidável, que é removido após a síntese. Não há muitas aplicações dessas membranas devido às suas desvantagens relacionadas às suas pequenas dimensões, à heterogeneidade da camada e à baixa resistência mecânica.
- **Membranas assimétricas ou anisotrópicas:** As membranas são sintetizadas sobre um suporte de MF ou UF polimérico ou inorgânico, plano/tubular (metal, alumina, etc). Mais aplicações dessas membranas em relação a auto suportadas têm sido relatadas, especialmente em suportes inorgânicos, devido às suas melhores propriedades relacionadas à sua estabilidade térmica, química e mecânica do que suportes poliméricos. A espessura da camada varia de nanômetros (camadas finas) a microns (camadas grossas).

De acordo com suas características estruturais, que têm impacto significativo em seu desempenho, tanto as membranas inorgânicas simétricas como as assimétricas podem ser divididas em três categorias principais: densa, porosa e composta (combinação de materiais densos-densos ou densos-porosos) (Hsieh, 1996).

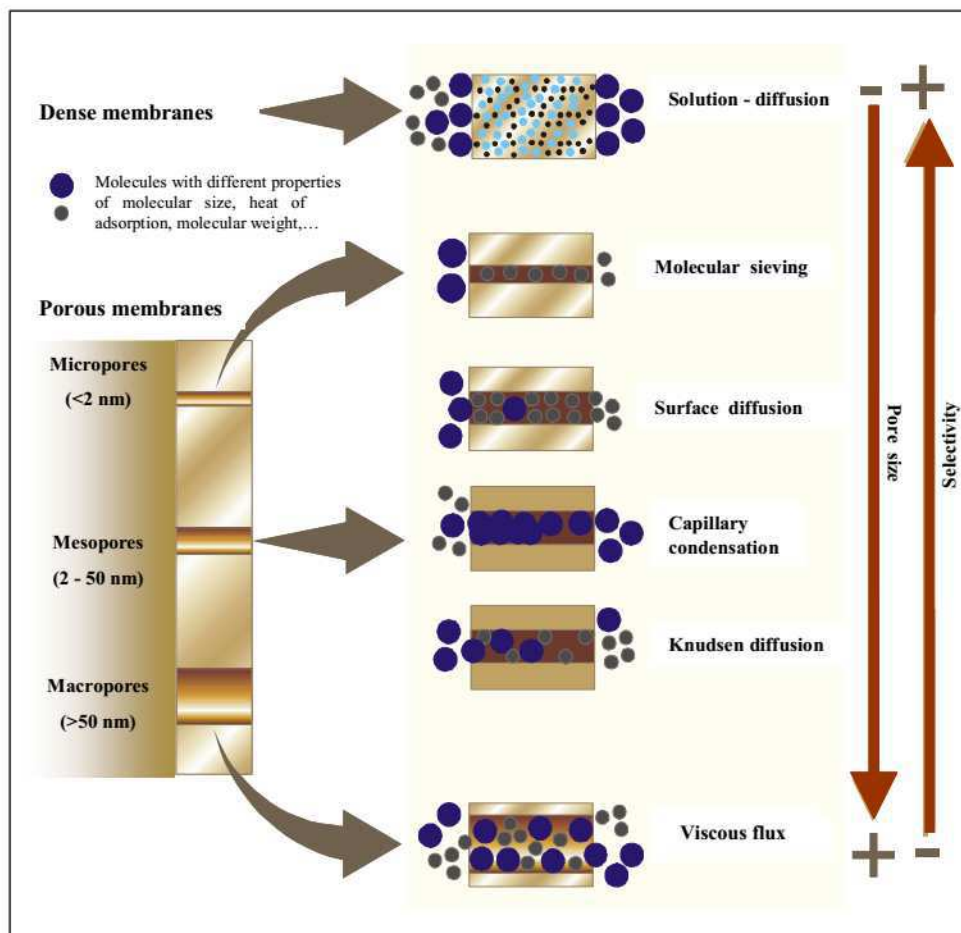
Mecanismos de transferência de massa em membranas inorgânicas

Os mecanismos de transferência de massa em uma membrana indicam como um conjunto de moléculas de uma ou várias espécies são transferidas ao longo dos poros de uma camada de membrana. A transferência de massa através de uma membrana depende das condições de pressão e temperatura, bem como do tamanho

dos poros da membrana e das propriedades das moléculas permutadoras (peso molecular, diâmetro cinético e calor de adsorção). A Figura 3 resume os mecanismos que podem ocorrer numa membrana inorgânica.

- 1) **Fluxo viscoso ou Poiseuille:** Este mecanismo é baseado numa transferência de massa não seletiva laminar ao longo dos poros da membrana devido à ação de um gradiente de pressão entre seus dois lados. Ocorre em membranas porosas cujo tamanho de poro é maior que o caminho livre médio (λ) das moléculas permeantes, que é definido na Teoria Cinética de Gases como a distância média que uma molécula percorre entre duas colisões consecutivas e que depende nas condições de pressão e temperatura.

Figura 3 – Mecanismos de transferência de massa em membranas.



Fonte: Retirado de Hsieh (1996).

- 2) **Difusão de Knudsen:** Neste caso, o tamanho dos poros da membrana é menor do que o caminho livre médio das moléculas de permeação. Como resultado, a

frequência de colisões com as paredes dos poros é maior do que a das colisões intermoleculares. A seletividade é geralmente baixa, exceto por permear moléculas com pesos moleculares muito diferentes, por exemplo, na desidrogenação de hidrocarbonetos de alto peso molecular.

- 3) **Difusão de superfície:** A difusão de superfície ocorre a baixas temperaturas (< 500 K) quando as moléculas dos gases não podem escapar do campo potencial da superfície, porque a interação entre a superfície interna e as moléculas dos gases se torna forte em comparação com a energia cinética. A difusão de superfície ocorre quando pelo menos um componente na alimentação é adsorvido preferencialmente na superfície da membrana. A difusão superficial e o fluxo viscoso geralmente ocorrem simultaneamente, mas o primeiro desempenha um papel mais relevante, porque as moléculas mais adsorvidas tendem a bloquear total ou parcialmente a entrada de outras moléculas nos poros, tornando-se assim uma membrana mais seletiva. O transporte dos gases adsorventes através dos poros da membrana é uma sequência de quatro estágios:
 - a. difusão de moléculas adsorventes através do volume de alimentação na qual ficam próximas da superfície da membrana;
 - b. sorção reversível das moléculas para a superfície da membrana;
 - c. transporte das moléculas adsorvidas através dos poros da membrana por difusão superficial;
 - d. dessorção das moléculas da superfície da membrana para o volume do permeado.

- 4) **Condensação capilar:** Este mecanismo ocorre na separação de misturas gasosas com vapores condensáveis. Uma ou mais espécies de vapor de uma mistura podem ser condensadas nos poros da membrana se forem suficientemente pequenas, embora a pressão de saturação do vapor não seja atingida. Este mecanismo é altamente seletivo, porque a difusão de espécies não condensáveis depende idealmente de sua retenção nos poros da membrana.

- 5) **Peneira molecular:** ocorre quando o tamanho médio dos poros da membrana é muito pequeno e pode discriminar entre duas ou mais espécies, dependendo do

seu tamanho molecular. A membrana atua como uma peneira que permite apenas a permeação de espécies com tamanho molecular menor que a do poro.

- 6) **Solução-difusão:** Este é o mecanismo comum para membranas inorgânicas densas (e classicamente para membranas poliméricas) e não ocorre geralmente em membranas porosas. As espécies permeantes adsorvem sobre a superfície da membrana (são consideradas como dissolvidas), difundem-se para a superfície do permeado e finalmente são desorvidas.

A presença de um mecanismo dominante no processo de transferência de massa através de uma membrana depende do seu tamanho médio de poros, condições de pressão e temperatura, e das propriedades das espécies permeáveis (peso molecular, tamanho molecular e calor de adsorção). Quando as membranas são assimétricas, a resistência à transferência de massa da camada fina e a do suporte são combinadas em série, tendendo a primeira a controlar a transferência de massa através da membrana. Alguns mecanismos paralelos também podem aparecer quando a camada fina mostra heterogeneidade ou defeitos no tamanho dos poros.

A capacidade de separação das membranas porosas é fortemente governada pela distribuição do tamanho dos poros de acordo com o fluxo viscoso, difusão Knudsen, peneira molecular e mecanismos de difusão superficial (apresentado na Figura 3). Em termos gerais, os dois últimos mecanismos tendem a ser dominantes, pois a razão entre o diâmetro cinético das moléculas e o tamanho médio dos poros da membrana tende a 1 ($d_m/d_p \rightarrow 1$), isto é, para membranas microporosas ($d_m =$ diferença de peso molecular; $d_p =$ diâmetro da molécula). Por outro lado, para as membranas meso e macroporus, seu desempenho de permeação é fortemente governado pelo fluxo viscoso e pelos mecanismos de difusão de Knudsen.

Pervaporação: Conceitos gerais

Pervaporação (PV) é um processo de separação baseado em membrana que tem despertado crescente interesse da indústria química como uma tecnologia eficaz e eficiente em termos energéticos para realizar separações que são problemáticas ou difíceis de alcançar por meios convencionais (isto é, destilação, extração ou adsorção), tais como a separação da mistura líquida azeotrópica e de baixo ponto de ebulição, a desidratação com solvente orgânico e a recuperação de espécies diluídas de

elevado valor acrescentado a partir de água (Feng e Huang, 1997; Wang et al., 2016; Haaz e Toth, 2018).

A técnica é denominada “pervaporação” porque envolve a “vaporização” permseletiva de uma mistura líquida (alimentação) através de uma membrana adequada cuja pressão do permeado é normalmente mantida sob vácuo (Vapor Pervaporação, VPV) ou que pode ser transportado por um gás. Pervaporação, (PV) no caso especial de que o permeado pode ser descarregado sem condensação. Além desses dois modos de operação, existem outras variáveis do processo, incluindo pervaporação térmica, destilação osmótica, permeação de vapor saturado e pervaporação acionada por pressão (Feng e Huang, 1997; Haaz e Toth, 2018).

Como diferentes espécies permeiam através da membrana a taxas muito diferentes, uma substância em baixa concentração na alimentação líquida pode ser altamente enriquecida no permeado de vapor. Assim, ocorre a separação, sendo a eficiência pervaporativa fortemente determinada pela natureza físico-química da membrana e pelo tipo de mistura de alimentação a ser separada.

Pervaporação versus Destilação

A pervaporação tem atraído a atenção da indústria como uma técnica de eficiência energética para a separação de misturas azeotrópicas, e para a desidratação de solventes orgânicos em muitos processos químicos e farmacêuticos (Feng e Huang, 1997; Shah et al., 1999; Liu et al., 2018; Wang et al., 2016). A pervaporação oferece as seguintes vantagens gerais com relação à destilação convencional: 1) Reduz a demanda de energia, porque somente a fração líquida a ser separada é vaporizada; 2) O equipamento é simples, porque apenas uma bomba de vácuo ou um fluxo de gás de varredura é necessário; 3) alta seletividade; 4) Baixos custos operacionais; 5) Menor degradação térmica de materiais sensíveis ao calor; 6) Não é limitado por azeótropos; 7) Não produz emissões para o meio ambiente.

3.3. Zeólitas

O termo zeólita (das palavras gregas zeo: ferver e litos: pedra) designa uma variedade de aluminossilicatos cristalinos, hidratados e microporosos de fórmula $M_{x/n} \cdot [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ com estrutura base em um sistema bem definido de canais

e cavidades. Este termo foi proposto pela primeira vez pelo geólogo sueco A.F. Cronstedt em 1756 para uma família de minerais naturais cujas principais propriedades são a troca de íons e uma dessorção reversível da água. Desde então, foram relatados mais de 234 tipos de zeólitas, naturais ou artificiais (Ramsay e Kallus, 2000; Baerlocher et al., 2007). De acordo com a simetria de sua estrutura, as zeólitas são geralmente classificadas com um código de três letras dados por (Treacy e Higgins, 2001).

Os elementos básicos das estruturas da zeólita são os tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) ligados uns aos outros através dos átomos de oxigênio. De acordo com a Baerlocher et al. (2007), a descrição e classificação da topologia das zeólitas é baseada no conceito de unidades de construções maiores conhecidas como unidades de construção secundária (SBUs). Elas podem consistir, por exemplo, em anéis e prismas de vários tipos e tamanhos. Combinando essas unidades básicas, as estruturas de zeólita conhecidas podem ser construídas.

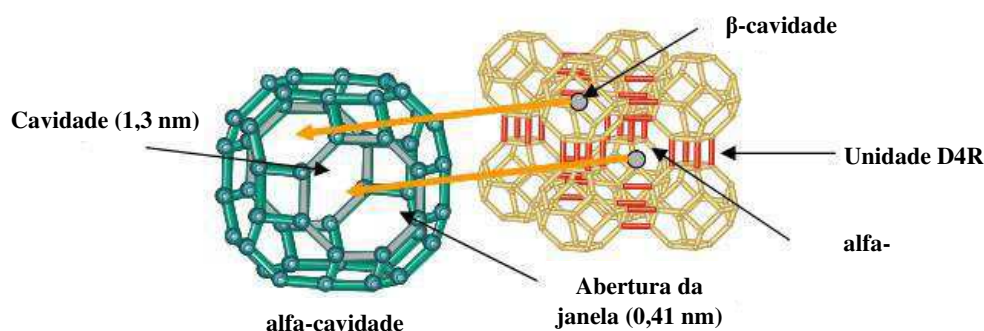
As várias estruturas de zeólitas diferem não apenas no tipo e dimensionalidade de seus sistemas de poros, mas também no tamanho de suas aberturas de poros. De acordo com este último aspecto, as zeólitas podem ser classificadas como poro pequeno (0,35-0,45 nm), poro médio (0,45-0,60 nm), poro grande (0,60-0,90 nm) e poro extra-grande ($> 0,90$ nm). A sodalita (SD) e a zeólita A (LTA) podem ser catalogadas como zeólitas de poro pequenos, zeólitas ZSM-5 (MFI) como poro médio, e zeólitas X, Y (FAU) e mordenita (MOR) como poros grandes.

A natureza regular dos poros e suas aberturas, cujas dimensões são da mesma ordem de grandeza que os diâmetros cinéticos das moléculas, permite que as zeólitas se comportem como peneiras moleculares. Esta é uma propriedade importante que confere as zeólitas seu valor como adsorventes e catalisadores seletivos para separar substâncias. Dependendo do tipo de zeólita e seu sistema de poros, as moléculas podem penetrar no sistema de cavidades ou podem ser excluídas dele. Estruturas de poros zeolíticos podem ser classificadas em dois grupos: os que possuem supercavidade (estrutura interna da zeólita, ex: LTA e FAU) em suas estruturas, ou estruturados em canais cilíndricos (ex: MFI e MOR).

Zeólita NaA - De acordo com a IUPAC, a zeólita A pertence ao grupo LTA (Linde Type A). A estrutura LTA pode realizar a troca do Na^+ por outros cátions (Ca^{2+} e K^+), com fórmula geral $Na_{12}(Si_{12}Al_{12}O_{48}) \cdot 27H_2O$, é formada por unidades cubo-octaedro truncadas, conhecidas como sodalita ou β -gaiolas (diâmetro 0,66 nm), que

são ligadas umas às outras através de unidades D4R cúbicas para formar alfa-cavidades maiores (diâmetro 1,23 nm) com a forma de um cubo-octaedro truncado (Figura 4) que são interconectadas por janelas formadas por anéis que consistem em 8 átomos (Si ou Al) de 0,41x0,41 nm, gerando um sistema de poros 3D uniforme de acordo com o sistema cúbico ($a = b = c = 2.46$ nm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) no qual a zeólita NaA cristaliza.

Figura 4 – Estrutura LTA formada pelas unidades sodalita e interligadas através das unidades D4R, na qual as dimensões das cavidades podem ser mais facilmente visualizadas.



Fonte: Adaptada de Treacy e Higgins (2001).

A zeólita A apresenta baixo teor de sílica e sua estrutura é rica em íons de sódio. Portanto, a zeólita A apresenta alta condutividade iônica e alta capacidade de troca iônica, mas não é estável em ambientes ácidos e alcalinos, pois pode sofrer modificações em sua estrutura. Além disso, a zeólita A apresenta um caráter hidrofílico, na qual tende a adsorver moléculas polares, em particular a água. A zeólita A é usada diretamente como aditivo em detergentes e constitui como material essencial de uma grande variedade de adsorventes que são utilizados em muitos processos de separação e purificação. A posição dos íons sódio nas cavidades é importante, pois elas atuam como locais de adsorção. Entre o número total de átomos de sódio numa célula unitária, 8 de 12 deles são colocados dentro da alfa-cavidade, enquanto os outros 4 são colocados nas β -cavidade. Portanto, as alfa-cavidades desempenham um papel mais importante do que as β -cavidades no processo de adsorção de moléculas pequenas.

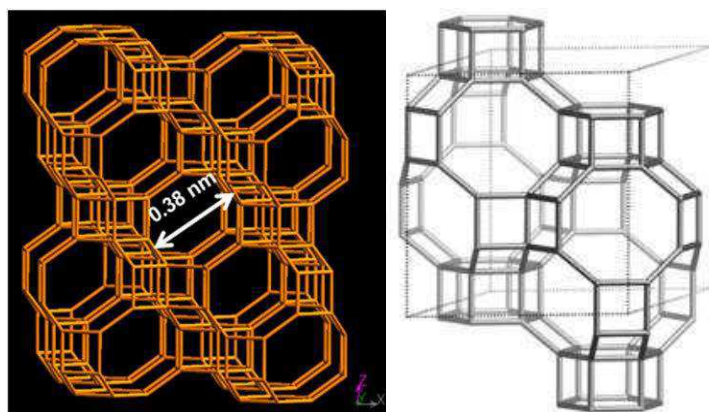
As zeólitas são adsorventes industriais relevantes com uma gama de aplicações, não só na adsorção de espécies, mas também nos processos de separação e purificação devido a sua alta seletividade. As zeólitas A e X são materiais mais utilizados nos processos de adsorção, tanto nas fases gasosa como líquida.

Os catalisadores, com exceção dos zeólitas A e X, que não são estáveis em condições ácidas, as zeólitas podem ser transformados na forma ácida, exibindo acidez de Brønsted ou Lewis, o que lhes confere atividade catalítica. Além disso, as zeólitas mostram uma seletividade de forma quando os seus tamanhos de poro são semelhantes aos diâmetros cinéticos das moléculas. Podem ser propostos três tipos diferentes de seletividade de forma: reagentes, produtos e estados de transição.

Silicoaluminofosfatos (SAPOs) são materiais nanoporosos cristalinos formados por silício, alumínio, fósforo e átomos de oxigênio em coordenação tetraédrica e organizados de forma ordenada. **SAPO-34**, fórmula geral $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ onde $x = 0,01-0,98$, $y = 0,01-0,60$, e $z = 0,01-0,52$, é um tipo de zeólita microporosa conhecida como silicoaluminofosfato, é particularmente interessante nas tecnologias de separação, de catálise e de adsorção devido às suas propriedades químicas e estabilidade térmica, seletividade de forma, propriedades de peneiramento molecular e tamanho de poro 0,38 nm (Lok et al., 1984; Li et al., 2006; Lung et al., 2003; Poshusta et al., 2000; Carreon et al., 2008a; Vistad et al., 2001).

O SAPO-34 tem as características estruturais da zeólita chabazita natural (CHA), como mostrado na Figura 5. Esta peneira molecular inclui aberturas de 8 anéis com um diâmetro de poro de 0,38 nm que permitem o acesso a um sistema de canal 3-D e cavidade. Tal geometria permite que moléculas com pequenos diâmetros cinéticos se difundam facilmente através da estrutura cristalina. Os SAPOs também têm uma estrutura com uma carga líquida que varia dependendo de como a substituição de silício em um grupo de aluminofosfato é alcançada (Ashtekar et al., 1994; Wilson et al., 1982).

Figura 5 – Estrutura da zeólita SAPO-34 e tamanho de poro, classificado no grupo CHA.



Fonte: Adaptada de Treacy e Higgins (2001).

O SAPO-34 foi descoberto pela primeira vez na Union Carbide Corporation, a estrutura cristalina de SAPO-34 e sua analogia com a chabazita natural foi relatada pela primeira vez por Lok et al (1982). O SAPO-34 foi preparado por várias rotas sintéticas, por exemplo, Lok (1984) e colaboradores relataram pela primeira vez a síntese hidrotérmica do SAPO-34 usando hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como agente direcionador de estrutura. Diferentes agentes direcionadores de estrutura, como morfolina, piperidina, dietilamina, triethylamine, isopropilamina e TEOH-dipropilamina, foram empregados para preparar o SAPO-34.

Outras abordagens sintéticas para o SAPO-34 envolvem diferentes métodos de tratamento térmico, como a síntese hidrotérmica variável em dois estágios de temperatura, síntese de microondas, transporte de fase de vapor, síntese de irradiação ultrassom, o uso de várias fontes de sílica e alumina como precursores e a incorporação de diferentes metais. No entanto, o controle do tamanho do cristal do SAPO-34 com alta área superficial específica, alta cristalinidade, homogeneidade e capacidade de adsorção preferencial sobre os gases leves ainda é um desafio.

O SAPO-34 com pequeno tamanho de cristal e estreita distribuição de tamanho de partícula potencialmente conduz a maior área superficial acessível, menor resistência à difusão e maior capacidade de adsorção, o que pode impactar positivamente seu desempenho em aplicações funcionais como separação de gases e catálise heterogênea.

As fontes convencionais de sílica usadas para a síntese da zeólita SAPO-34 são TEOS, sílica pirogênica, sílica coloidal e ácido silícico (Askari et al., 2012; Salmasi et al., 2012). Vários pesquisadores demonstraram que a fonte de sílica tem um forte efeito na cristalinidade, tamanho do cristal e morfologia das partículas das zeólitas devido às suas diferentes solubilidades em meio alcalino (Wu et al., 2008). De fato, cada uma das fontes de sílica tem uma área superficial diferente que afeta consideravelmente a cristalização (Yu, 2007).

3.4. Membranas Zeolíticas

As membranas zeolíticas são membranas porosas e estáveis a altas temperaturas, de natureza ácida ou básica, e exibem propriedades hidrofílicas ou organofílicas (Julbe, 2007; Caro e Noack, 2008; Caro e Noack, 2010; Gascon et al., 2012; Lin e Duke 2013; Perego et al., 2013). Em comparação com outros métodos, os

resultados da tecnologia de membranas verdes produzem efluentes de boa qualidade, é simplesmente uma operação que requer uma pequena área de operação, e os resultados são geralmente imediatos e sem necessidade de produtos químicos adicionais, reduzindo o risco de incrustação (Bowen et al., 2004).

Dentro das membranas inorgânicas microporosas, as membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora para processos de reatores catalíticos com membranas, onde a integração da separação com a reação catalítica pode melhorar a conversão da reação ou sua seletividade.

Também são úteis em muitas aplicações de separação, como a separação de gases (Wang et al., 2014), desidratação de compostos orgânicos (Jafari et al., 2013), separação de misturas orgânicas (Kumakiri et al., 2014) e dessalinização da água do mar (Zhu et al., 2014) devido à sua estabilidade química, térmica e mecânica. Vários tipos de membranas zeolíticas estão comercialmente disponíveis para aplicações na indústria química (Imasaka et al., 2018).

As membranas zeolíticas possuem vantagens pelas propriedades únicas das zeólitas (alta cristalinidade, estrutura bem ordenada, poros com tamanhos moleculares, estabilidade térmica e resistência em meio corrosivo) quando são utilizadas em configurações de filme. Isto torna a membrana zeolítica uma alternativa atrativa para a separação de compostos, cujos componentes apresentam adsorção ou diferenças de tamanho, que são difíceis de tratar usando membranas poliméricas ou outra técnica de separação convencional (Li et al., 2005; Vilaseca et al., 2003).

Nos últimos 33 anos tem havido um grande desenvolvimento no campo das membranas zeolíticas, o que se reflete no aumento do número de patentes e artigos relacionados a este tipo de membranas (Coronas e Santamaria, 2004; Caro e Noack, 2008).

Vários métodos foram desenvolvidos para preparar as membranas zeolíticas. Por exemplo, membrana zeolítica auto-suportada e membrana zeolítica suportada num suporte poroso. No final dos anos 80, foram iniciados esforços para preparar membranas zeolítica com suportes policristalinos. O primeiro método de pesquisa foi relatado pela Suzuki em 1987 que corresponde à "cristalização direta in situ". Depois outros dois métodos adicionais, o "método de conversão de gel seco ou úmido" e o "crescimento semeado e secundário" também foram desenvolvidos (Julbe, 2007).

Método de cristalização direta in situ

A síntese hidrotérmica in situ direta é a técnica mais usada para preparar membranas zeolíticas sobre suporte poroso de cerâmica ou aço inoxidável (Caro e Noack, 2010). Geralmente refere-se a reações que ocorrem sob condições de temperatura e pressão autógena em soluções aquosas num sistema fechado (Cejka, 2007).

Exemplos de zeólitas que foram sintetizadas utilizando o método hidrotérmico in situ incluem membranas ZSM-5 (MFI) (0,53–0,56 nm) (Feng et al., 2008; Li et al., 2001), tipo A (LTA) (0,42 nm) (Morigami, et al., 2001; Xu et al., 2000), SAPO-34 (Li et al., 2006; Li et al., 2004).

O precursor da zeólita geralmente contém água, sílica amorfa, uma fonte de átomos de estrutura tetraédrica diferente de sílica, um agente direcionador de estrutura orgânica (SDA), e às vezes um agente mineralizante tal como NaOH (Bowen et al., 2004). A composição da solução precursora depende do tipo de zeólita que está sendo sintetizada e da composição química final desejada da membrana (O'Brien e Lin, 2010).

Na síntese hidrotérmica in situ, a superfície do suporte poroso da membrana é colocada na solução contendo os precursores da zeólita e submetidos em condições hidrotermais sob pressão autógena numa autoclave, que é normalmente operada a temperaturas entre 80-230 °C, dependendo da zeólita a ser cristalizada, por várias horas ou até dias (Gorgojo et al., 2008). Então, cristais de zeólita irão nuclear sobre o suporte e crescer para formar uma camada contínua de zeólita. Se um direcionador orgânico for usado, tem-se um defeito na membrana que não permeia após a síntese devido à presença do direcionador dentro dos poros zeolíticos da membrana (Gorgojo et al., 2008).

Assim, o tratamento pós-síntese é necessário uma vez que a membrana é ativada para permeação por remoção do direcionador pela dessorção ou combustão de moléculas orgânicas durante a calcinação. A remoção do direcionador nas sínteses das membranas zeolíticas frequentemente acompanhada por retração dos cristais de zeólita e o aumento dos poros intercristalinos. No entanto, as zeólitas policristalinas de boa qualidade deveriam conter uma quantidade insignificante de cavidades, defeitos ou poros não zeolíticos maiores que 2 nm (Lin, 2001).

O crescimento da zeólita em um suporte envolve uma interação complexa entre a mistura precursora e o suporte, que depende fortemente das condições de síntese, composições da mistura reacional, a rugosidade e a hidrofiliabilidade da superfície do substrato. Além disso, a sílica ou alumina como material de partida também pode influenciar o tamanho e a morfologia dos cristais de zeólita formados. A fonte de sílica mais reativa fornece uma solução supersaturada e, portanto, muitos mais sítios de nucleação são formados aumentando a velocidade de cristalização (Mies et al., 2007).

A síntese hidrotérmica in-situ é muito sensível a uma variedade de fatores, incluindo o material do suporte, composição da solução síntese, o contato entre a solução precursora e o suporte da membrana, bem como as condições de síntese. Devido a nucleação, deposição e crescimento ocorrendo ao mesmo tempo, a membrana é composta por múltiplas camadas de cristais orientados aleatoriamente resultando em numerosas lacunas intercristalinas. As modificações pós-síntese, como coqueificação ou depósito de silício, poderiam ser realizadas para minimizar tais defeitos (O'Brien, 2010).

Um problema importante com a síntese hidrotérmica in situ é o longo período de indução e a nucleação homogênea que frequentemente altera a qualidade da membrana (Julbe, 2005). Além do mais, uma vez que as condições sintéticas devem ser otimizadas para nucleação e crescimento numa preparação em única etapa ou etapas sequenciais, há pouco espaço para o controle da microestrutura dos filmes finais da membrana (Ramsay e Kallus, 2000).

Método de crescimento secundário (semeado)

O método de crescimento secundário, similar a síntese hidrotérmica também é amplamente utilizada para sintetizar membranas zeolíticas (Titus, 2006). Este método consiste em duas etapas: a primeira consiste em semear a superfície do suporte com cristais de zeólita, quando é utilizado o processo de fricção (Rubbing), que se baseia na deposição manual dos cristais de zeólita na forma de pó sobre a superfície do suporte; as sementes crescem numa segunda etapa, através da síntese hidrotérmica. Este método tem sido amplamente utilizado na preparação de membranas zeolíticas NaA e mordenita (Casado et al., 2003; Navajas et al., 2002).

Nosso grupo de pesquisa publicou alguns trabalhos sobre a preparação e caracterização de membranas zeolíticas e membranas. Na Tabela 2 estão

apresentados os trabalhos realizados no LABNOV na área de síntese e aplicação de membranas zeolíticas e MOFs.

Tabela 2 - Trabalhos desenvolvidos no LABNOV na área de preparação e aplicação de membranas zeolíticas.

Membranas zeolíticas	Suporte (alumina)	Método de síntese	Temperatura (°C)	tempo (h)	Ref.
MCM-22	alfa	Dip-coating Rubbing Mistura mecânica	150	192 216 240	Barbosa, 2009
ZSM-5	alfa	Hidrotérmica	170	48	Queiroz, 2010
NaY	alfa	rubbing	95	72	Araújo, 2010
MCM-22	alfa	Dip-coating Rubbing Transporte em fase vapor	150	240	Barbosa, 2013
ZSM-5	gama	Mistura mecânica	150	72	Santos, 2014
Peneira molecular MCM-41	gama	Mistura mecânica	140	120	Santos, 2014
Compósito MFI-MCM-41	gama	Mistura mecânica	90	144	Santos, 2014
Y	alfa	rubbing	95	72	Araújo, 2014
ZSM-5	alfa	Pore plugging	150	98	Scheibler, 2015
ZSM-5	gama	Pore plugging	150	98	Scheibler, 2015
Y	Gama Sulfato acetato	Rubbing Dip-coating Transporte em fase vapor	90	7	Barbosa, 2015
ZSM-5	alfa	Dip-coating Hidrotérmica	150	72	Bezerra Junior, 2016
Y	gama	Rubbing Dip-coating Mistura mecânica	90	7	Araújo, 2016
Mordenita	Alfa Sulfato Gipsita	Dip-coating Hidrotérmica Transporte em fase vapor	170	72	Silva, 2017
NaA	alfa	Hidrotérmica	100	4	Este trabalho
SAPO-34	alfa	Hidrotérmica	38/200	24/24	Este trabalho
Membrana ZIF-8	alfa	Sovoltérmica (Método 1)	25	2	Este trabalho
Membrana ZIF-8	alfa	Sovoltérmica (Método 2)	25	1	Este trabalho

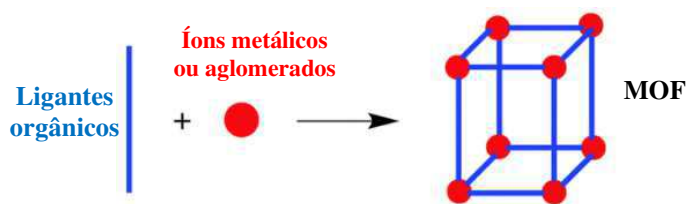
Elaborado pelo autor (2019).

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa de preparação de membranas desenvolvida no LABNOV. Esta linha de pesquisa abrange estudos na área de síntese de diversos tipos de membranas zeolíticas (ZSM-5, MCM-22, Y e Mordenita) utilizando métodos distintos de síntese. Após esses trabalhos, iniciou-se com esse estudo a preparação de membranas zeolíticas do tipo A, SAPO-34 e membranas ZIF-8.

3.5. Estruturas Metalorgânicas - Metal-Organic Frameworks (MOF)

Os MOFs são uma classe notável de materiais híbridos porosos, que consistem em centros metálicos (incluindo íons metálicos e aglomerados metálicos) e ligantes orgânicos (Kitagawa et al., 2004; Rowsell e Yaghi, 2004; Janiak e Vieth, 2010). A Figura 6 apresenta os blocos de construção e a unidade estrutural básica dos MOFs. Alguns princípios fundamentais da pesquisa de MOFs baseiam-se na química de coordenação e na química das zeólitas. Por exemplo, o conceito de Unidades Secundárias de Construção (SBUs), que se originaram das zeólitas, foi adotado para ilustrar as informações estruturais e topológicas dos MOFs (James, 2003; Li et al., 1999). Além disso, os métodos de síntese de zeólitas também são empregados para a síntese de MOFs.

Figura 6 – Ilustração dos blocos de construção e estrutura dos MOFs.



Fonte: Adaptado de Dhakshinamoorthy, 2014.

As pesquisas dos MOFs cresceram rapidamente durante as duas últimas décadas. Há duas razões principais pelas quais os MOFs atraíram tanto interesse entre a comunidade de pesquisa: em primeiro lugar, como materiais porosos híbridos, as estruturas e propriedades dos MOFs são diretamente ditadas por seus ligantes orgânicos e centros de aglomerados metálicos. Quando estes ligantes orgânicos e centros metálicos são alterados, diferentes estruturas de MOFs serão obtidas. Portanto, teoricamente, existem números infinitos de possíveis estruturas de MOFs (O'Keeffe, 2009). Esse tipo de possibilidades infinitas oferece aos químicos infinitas

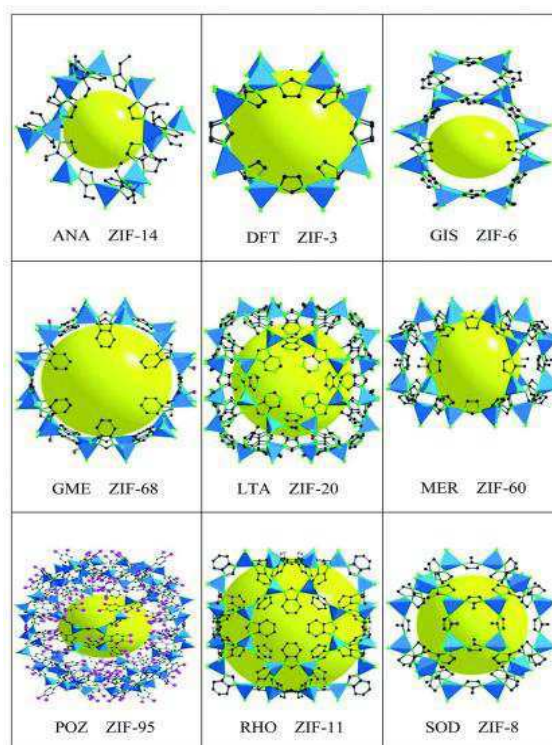
oportunidades de encontrar materiais interessantes. Em segundo lugar, os MOFs são materiais versáteis. Como materiais porosos cristalinos, seu tamanho de poro pode ser facilmente ajustado. Isso permite que os pesquisadores projetem seus materiais porosos desejados ajustando os parâmetros de síntese dos MOFs (Eddaoudi et al., 2002; Lu, 2014). Várias importantes famílias de MOFs foram desenvolvidas, incluindo: Zeolitic Imidazole Frameworks (ZIFs), Micro-porosos MOFs (MMOFs), Porous Coordination Networks (PCNs) e Porous Coordination Polymers (PCPs).

Inúmeros métodos práticos de formação de MOFs foram desenvolvidos e mais de 2.000 tipos de novos MOFs foram relatados. Com base nessas descobertas, os MOFs estão obtendo cada vez mais potencial para muitos tipos de aplicações, como separação de gases, armazenamento de gases, detecção seletiva, catálise, luminescência, liberação de medicamentos e assim por diante (Yang et al., 2008; Keskin e Kızılel, 2011; Li et al., 2008a).

3.6. Membranas ZIF-8

A estrutura de imidazolato zeolítico (ZIF) é uma classe de MOFs, vários representantes desta subclasse estão ilustrados na Figura 7. Todos eles são compostos de ligantes Imidazolato (Hlmim) e centro de íons metálicos tetraédricos (como Zn e Co) (Park et al., 2006; Cravillon et al., 2009; Cravillon et al., 2012; Liu et al., 2013b; Tan et al., 2010; Lai et al., 2016; Khan et al., 2018; Lai et al., 2014; Coudert, 2017).

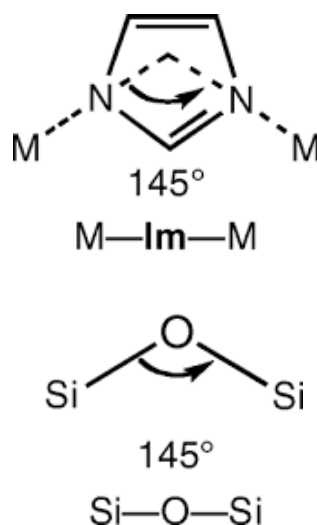
Figura 7 - Estruturas de cristais representativos dos ZIFs.



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2014).

ZIFs e as zeólitas têm topologias muito semelhantes. Conforme ilustrado na Figura 8, os ângulos de ponte similares ocorrem nesses dois tipos de materiais; o ângulo de ligação das zeólitas é $140 \sim 170^\circ$, e o ângulo de ligação de M-Hmim-M em ZIFs ($M = \text{Zn}, \text{Co}$) é de aproximadamente de 145° (Lestari, 2012). Graças às estruturas semelhantes com as zeólitas, os ZIFs exibem propriedades excepcionais que incluem as vantagens das zeólitas e dos MOFs. Por exemplo, os ZIFs não apenas detêm o tamanho interessante dos poros e a alta área superficial dos MOFs, mas também obtêm a porosidade similar e boa estabilidade, assim como as zeólitas (Liu et al., 2014; Schejn et al., 2014).

Figura 8 - Ângulos de ponte similares (145°) em ZIFs e zeólitas.



Fonte: Adaptado de Lestari, 2012.

Mais de uma centena de materiais ZIF foram sintetizados, muitos dos quais são ultramicroporos (tamanho de poro $< 7 \text{ \AA}$) e, portanto, potencialmente atrativo para membranas baseadas no peneiramento molecular para separações de gás e vapor (Phan et al., 2010; Herm et al., 2013; Morris et al.; 2010).

A formação da membrana zeolítica geralmente envolve temperaturas elevadas ($100 - 230^\circ\text{C}$) e posterior remoção do direcionador dependendo do tipo de zeólita, no entanto, as membranas ZIFs podem ser convenientemente preparadas a temperatura ambiente.

Por exemplo, o ZIF-8 pode ser produzido em membranas de separação de gás. O tamanho efetivo dos poros do ZIF-8 é aproximadamente de $4,0 \sim 4,2 \text{ \AA}$, que está entre os diâmetros dinâmicos do propano ($4,3 \text{ \AA}$) e propileno ($4,0 \text{ \AA}$) (Zhang et al., 2012; Venna e Carreon, 2010a). Isso torna o ZIF-8 um material muito atrativo para produzir uma membrana de peneiramento molecular para aplicações de separação de propano/propileno (Li et al., 2009; Yu, 2016).

A primeira demonstração da excelente performance da membrana ZIF foi publicada por Caro e colaboradores (2009), que sintetizou uma camada contínua de ZIF-8 policristalino sobre um suporte de titânia porosa com fator de separação $\text{H}_2/\text{CH}_4 \sim 11,15$ (Bux et al., 2009). Desde então, as pesquisas de membranas ZIF se expandiram rapidamente (Lin et al., 2015; Pimentel et al., 2014).

Síntese das membranas de estrutura metalorgânicas

Analogamente à síntese das membranas zeolíticas, as membranas MOF são sintetizadas principalmente por métodos *in situ* e métodos de crescimento secundário.

Os grupos de Ranjan e Tsapatsis, 2009; Caro et al. 2009 e 2010; Venna e Carreon, 2010a relataram estudos anteriores sobre a síntese de membranas microporosas MOF com diâmetro de poro menor que 0,4 nm.

Na síntese *in situ* de membranas MOF, o suporte poroso é colocado em contato com a solução de síntese do sal de metálico, ligante orgânico em um solvente orgânico que pode ser dimetilformamida (DMF) ou metanol. Procedimento de síntese *in situ* bem sucedido foi relatado para o ZIF-8 (Cravillon et al., 2012).

A síntese das membranas ZIF-8 pelo método *in situ* não tiveram sucesso até Cravillon et al. 2009, descobrir que, além da fonte de zinco necessária e o precursor imidazolato, as membranas ZIF-8 exigiram a incorporação de formiato de sódio na solução de síntese antes da reação solvotérmica. O trabalho desenvolvido por Shah e colaboradores (2013) concluíram que o formiato de sódio era necessário, porque reagiria com a fonte de zinco, $ZnCl_2$, para formar uma camada de ZnO na superfície do suporte, conseqüentemente, reagiria o precursor de imidazolato para gerar uma camada de ZIF-8 firmemente aderida ao suporte.

A síntese *in situ* das estruturas metalorgânicas inclui nucleação e etapas de crescimento dos cristais. A síntese deve ser conduzida sob condições para originar locais de supersaturação próximo a superfície do suporte para facilitar a nucleação dos cristais MOF. Assim, foi difícil preparar membranas MOF de alta qualidade por método solvotérmico *in situ*. Essa dificuldade tem motivado a melhoria dos métodos de síntese *in situ* por duas abordagens.

A primeira abordagem é a funcionalização covalente da superfície da alumina por um ligante covalente como o propiltrióxissilano (APTES) (Huang et al., 2010; Xie et al., 2012) ou dopamina (Liu et al., 2013a). Com a superfície da alumina impregnada com um ligante orgânico, torna-se mais fácil a nucleação do MOF na superfície do suporte seguida pelo crescimento dos cristais. A segunda abordagem é o crescimento contra-difusão *in situ* das membranas MOF (Yao et al., 2011; Kwon et al., 2013a; Kwon et al., 2013b; Brown et al., 2014).

Método de crescimento secundário

As membranas MOFs (principalmente ZIF) também podem ser sintetizadas pelo método de crescimento secundário semeado (Liu et al., 2014; Zhao et al., 2011; Zhao et al., 2012; Kasik e Lin, 2014; Pan et al., 2012; Zhang et al., 2013).

Neste método, uma camada de semente dos cristais MOF é formada no suporte de alumina que possui macroporos pelo método dip-coating usando sol gel ou suspensão contendo os cristais de MOF de tamanho de algumas centenas de nanômetros.

O suporte com a camada de semente é então colocado em contato com a solução de síntese contendo precursores metálicos e ligante orgânico. O crescimento secundário hidrotérmico ou solvotérmico conduz à formação de membranas contínuas de MOF (como MOF-5, ZIF-8 e ZIF-69). No entanto, a formação de uma camada de semente MOF de alta qualidade sobre o suporte de alumina de forma reproduzível é difícil, possivelmente por causa da falta de cargas atrativas entre as partículas de cristais MOF e a superfície do suporte. Este problema de formação de sementes pode ser resolvido por um método de semeadura reativa para preparação de membranas ZIF (Dong e Lin, 2013; Hu et al., 2011).

Existe outra maneira de empregar o ZIF-8 em membrana, a partir de membranas de matriz mista utilizando ZIF-8 como carga.

Segundo relatado por Nafisi e Hagg (2014) quando ZIF-8 foi usado como carga na membrana de matriz mista, o desempenho de separação de gás foi melhorado em comparação com o polímero original. No entanto, a adesão inadequada na interface polímero/carga na membrana de matriz mista conduz à degradação. Portanto, embora as membranas de matriz mista mostrem uma maneira confiável de atingir as excepcionais membranas ZIF-8, os pesquisadores ainda estão tentando explorar novas formas de obter uma membrana ZIF-8 com melhor adesão quando utilizado como carga. No entanto, a membrana ZIF-8 com uma camada contínua poderá oferecer melhores propriedades desejadas para diversas aplicações.

4. MATERIAIS E METÓDOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Federal de Campina Grande, localizada na cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba, Brasil em colaboração com o grupo de pesquisa *Catalysis, Molecular Separations and Reaction Engineering Group* (CREG), pertencente ao *Aragón Engineering Research Institute* (I3A), localizado na Universidade de Zaragoza, Espanha.

Esta parte do trabalho descreve a metodologia experimental que foi utilizada para a preparação dos suportes cerâmicos (alfa-alumina), a síntese e caracterização das zeólitas NaA, SAPO-34 e MOFs (ZIF-8), membranas zeolíticas (NaA/alfa-alumina e SAPO-34/alfa-alumina) e membrana ZIF-8. Além disso, avaliar sua performance visando a utilização preditiva em reatores de membranas na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂.

Basicamente, esta seção divide-se em cinco partes principais: (1) produção dos suportes cerâmicos (alfa-alumina), (2) síntese da zeólita NaA, (3) síntese da zeólita SAPO-34, (4) síntese do MOF (ZIF-8), (5) síntese das membranas zeolíticas NaA/alfa-alumina e SAPO-34/alfa-alumina e membrana MOF (ZIF-8/alfa-alumina).

4.1. Produção dos Suportes Cerâmicos (alfa-alumina)

Reagentes

- Óxido de Alumina (Alumina, Almatris)
- PABA (C₈H₈N₂O₂S)
- Água deionizada (H₂O)
- Ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂)
- Etanol (C₂H₆O) – 50% wt

4.1.1. Produção da alfa-alumina, compactação, sinterização e polimento dos suportes cerâmicos alfa-Alumina

A preparação dos suportes cerâmicos (alfa-alumina) é um dos processos de extrema importância, visto que é utilizado como suporte poroso para obtenção das membranas zeolíticas e membranas MOFs, revestidas com diferentes materiais microporosos NaA, SAPO-34 ou ZIF-8. O principal material para a produção dos suportes cerâmicos constitui de alumina comercial (Alumina) cedida pela empresa Almatris Brasil.

Inicialmente foi realizado um pré-tratamento da alumina para remover possíveis contaminantes do processo de obtenção da alumina, transporte e armazenamento. Preparou-se 150 ml de dispersão sobre agitação magnética por 30 min, com a seguinte composição: 40 % de alumina e 60 % de etanol ($C_2H_5OH:H_2O = 1:1$), relação das quantidades base m/m. Após a agitação, deixou-se em repouso até a separação das duas fases, onde foi retirado com a pipeta o etanol com possíveis contaminantes, e então colocou-se na estufa por 24 horas a 60 °C.

O produto seco (pó de alumina) foi conduzido ao misturador mecânico juntamente com 0,2% de PABA (ácido para-amino benzoico), 0,5% de ácido oléico (lubrificante) e 3% de água deionizada. Em seguida, a mistura obtida foi pesada e colocada no molde e prensado com 5 toneladas originando os suportes cerâmicos planos (alfa-alumina) tendo configuração a forma de disco. Na Figura 9, está apresentado um fluxograma que resume a metodologia de obtenção dos suportes cerâmicos (alfa-alumina).

Os suportes cerâmicos possuem as seguintes dimensões: diâmetro de 26,6 mm e espessura de 3,6 mm e a sinterização foi realizada em forno de alta temperatura laboratorial a 1300 °C, utilizando taxa de aquecimento, conforme apresentado na Figura 9.

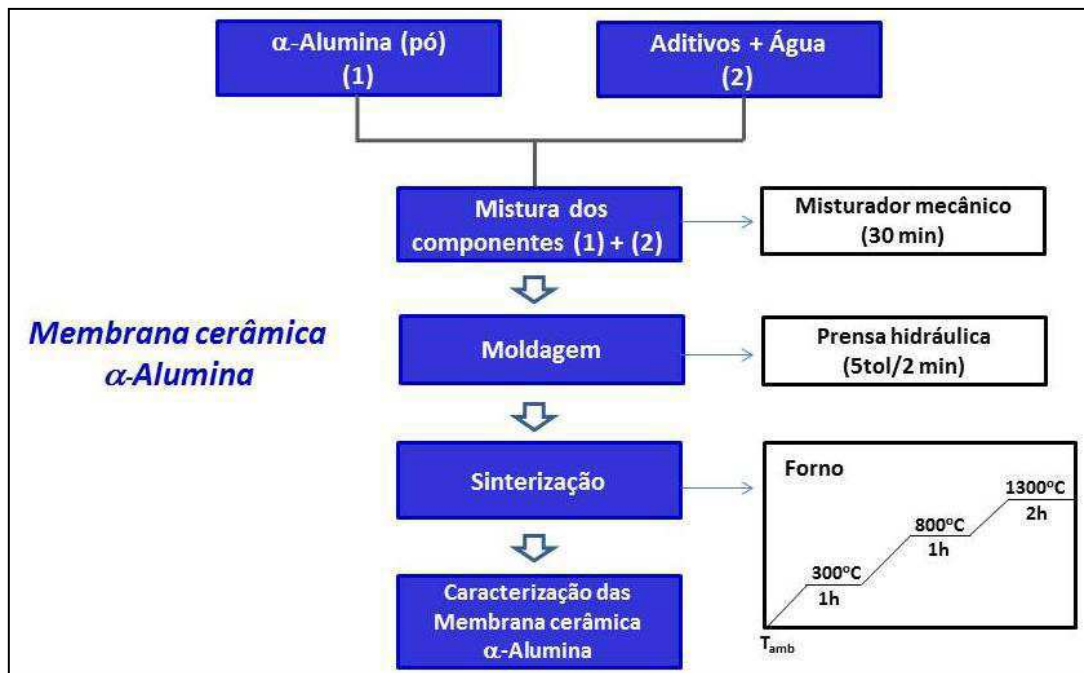
Com o intuito de melhorar a aderência e uniformidade da camada dos materiais depositados (NaA, SAPO-34 e ZIF-8) na superfície do suporte cerâmico, realizou-se um processo de polimento.

Antes de realizar o polimento deve-se limpar a superfície dos suportes cerâmicos, de modo a deixá-los isentos de traços de alumina que não estão aderidos, poeira e outros. A operação de limpeza pode ser feita simplesmente por lavagem com água, porém, é aconselhável usar líquidos de baixo ponto de ebulição (álcool etílico e

acetona) para que a secagem seja rápida. O agente polidor mais utilizado para o polimento é a pasta de diamante, devido às suas características de granulometria, dureza, forma dos grãos e poder de desbaste.

Foi utilizado uma politriz metalográfica modelo - PL02E. O procedimento utilizado foi o seguinte: adicionou-se a pasta de diamante e espalhou-se com uma espátula na politriz, a válvula de água foi aberta com baixa vazão para auxiliar no polimento, em seguida, segura-se levemente o suporte cerâmico sobre o pano de polimento por 5 min (todos os procedimentos de manuseio dos suportes cerâmicos foram utilizando luvas de látex, a fim de evitar a oleosidade das mãos). Após o procedimento de polimento realizou-se a limpeza do suporte cerâmico através de um banho ultrassônico (USC- 1400 – Unique) com água tendo com objetivo liberar os poros de partículas de alfa-alumina.

Figura 9 – Diagrama do processo de obtenção dos suportes cerâmicos (alfa-alumina) no formato de disco.



Fonte: Elaborado pelo.

4.2. Zeólita NaA: Influência das diferentes fontes de sílica

4.2.1. Reagentes

Os experimentos das sínteses da zeólita NaA foram realizados com a utilização dos reagentes químicos descritos na Tabela 3.

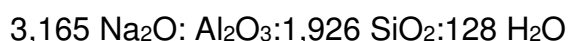
Tabela 3 – Reagentes utilizados na síntese das zeólitas do tipo NaA.

Reagentes			
Fonte de Alumínio	Fonte se Sílica	Fonte de Sódio	Solvente
Aluminato de Sódio (50-56% Alumina, 40-45% Na ₂ O, Sigma-Aldrich)	Metassilicato de Sódio Pentahidratado (Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O, Sigma-Aldrich)	Hidróxido de Sódio (98% NaOH, Vetec)	Água Destilada (>10 µS)
	Sílica Aerosil 380 (SiO ₂ – Evonik)		
	Tetraetilortossilicato – TEOS (SiC ₈ H ₂₀ O ₄ , Sigma-Aldrich)		
	Sílica Coloidal (LUDOX HS-40, 40% SiO ₂ , Sigma-Aldrich)		

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.2.2. Preparação da zeólita NaA a partir de diferentes fontes de Sílica

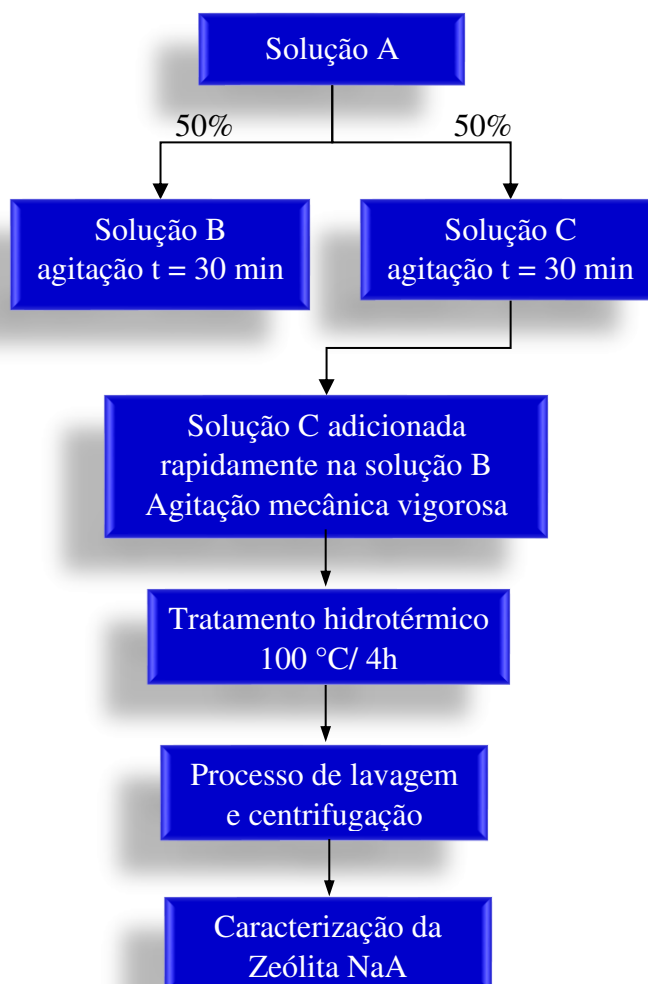
A composição e o procedimento para preparar as misturas reacionais são baseados na metodologia descrita por Thompson (1982), independente da fonte de sílica utilizada. Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de forma a obedecer a composição molar:



Na Figura 10 está apresentado o diagrama de uma síntese típica da zeólita NaA, onde foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (solução A), que foi dividida em volumes iguais em 2 béqueres (1 e 2). No béquer 1 foi adicionado o

aluminato de sódio lentamente gerando uma solução B. No béquer 2 foi adicionado a fonte de sílica lentamente produzindo uma solução C, a temperatura de 25 °C. As duas soluções permaneceram em agitação moderada durante 30 minutos. Após este tempo, a solução C foi adicionada rapidamente a solução B, e a mistura reacional permaneceu sob agitação mecânica durante 30 minutos, em seguida foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável e conduzida para a estufa, onde permaneceu por 4 horas a uma temperatura de 100 °C (tratamento hidrotérmico). Após decorrido este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco a 80 °C por um período de 24 horas.

Figura 10 – Diagrama do processo de síntese da zeólita NaA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.3. Membranas Zeolíticas NaA: Influência das diferentes fontes de sílica

4.3.1. Produção da membrana zeolítica NaA/alfa-alumina

A síntese hidrotérmica para a formação da membrana zeolítica segue as condições da síntese da zeólita NaA, foi sintetizada sob pressão autógena, para nucleação e crescimento dos cristais da zeólita NaA na superfície do suporte cerâmico (alfa-alumina). Uma camada relativamente fina de zeólita NaA cristaliza na superfície e/ou nos poros deste suporte.

O método utilizado é similar à da síntese da zeólita NaA, descrito no subitem 4.2.2. O suporte cerâmico (alfa-alumina) foi lavado com uma solução de acetona (1 mol/L) e seco a 60 °C antes da sua utilização, foi adicionado à mistura reacional da zeólita NaA, então o produto (mistura reacional + suporte cerâmico) foi colocado num cadinho de teflon e inserido numa autoclave de aço inoxidável e conduzido à estufa a temperatura de 100 °C por 4 horas. Decorrido o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente (25 °C). A membrana zeolítica NaA/alfa-alumina foi retirada do cadinho de teflon e foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de büchner, os cristais foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente (25 °C).

4.4. Zeólita SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica

4.4.1. Reagentes

Os experimentos das sínteses da zeólita SAPO-34 foram realizados com a utilização dos reagentes químicos descritos na Tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes utilizados nas sínteses das zeólitas SAPO-34.

Reagentes SAPO-34				
Fonte de Alumínio	Fonte de Sílica	Fonte de Fósforo	Direcionador de Estrutura	Solvente
Isopropóxido de Alumínio ($\geq 98\%$ $C_9H_{21}O_3Al$, Sigma-Aldrich)	Aerosil 380 (SiO_2 – Evonik)	Ácido Fosfórico (H_3PO_4 , 85% - Merck)	Morfolina (99% C_4H_9NO , Sigma-Aldrich)	Água Destilada ($>10 \mu S$)
	Tetraetilortossilicato – TEOS ($SiC_8H_{20}O_4$, Sigma-Aldrich)			
	Sílica Coloidal (LUDOX HS-40, 40% SiO_2 , Sigma-Aldrich)			

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.4.2. Preparação da zeólita SAPO-34 a partir de diferentes fontes de Sílica

Na Tabela 4, estão listados os reagentes utilizados na síntese da zeólita SAPO-34. A síntese da zeólita SAPO-34 foi baseada no método descrito por Prakash e Unnikrishnan, (1994). Na Figura 11, está apresentado o diagrama esquemático da metodologia da síntese da zeólita SAPO-34.

Os reagentes precursores foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter uma mistura reacional com a seguinte composição molar: [Alumina:1,06 P_2O_5 :1,08 SiO_2 :2,09R:66 H_2O] onde, R é a Morfolina (C_4H_9NO), sendo as razões molares $Si/Al = 0,37$ e $Al/P = 0,83$ da mistura reacional.

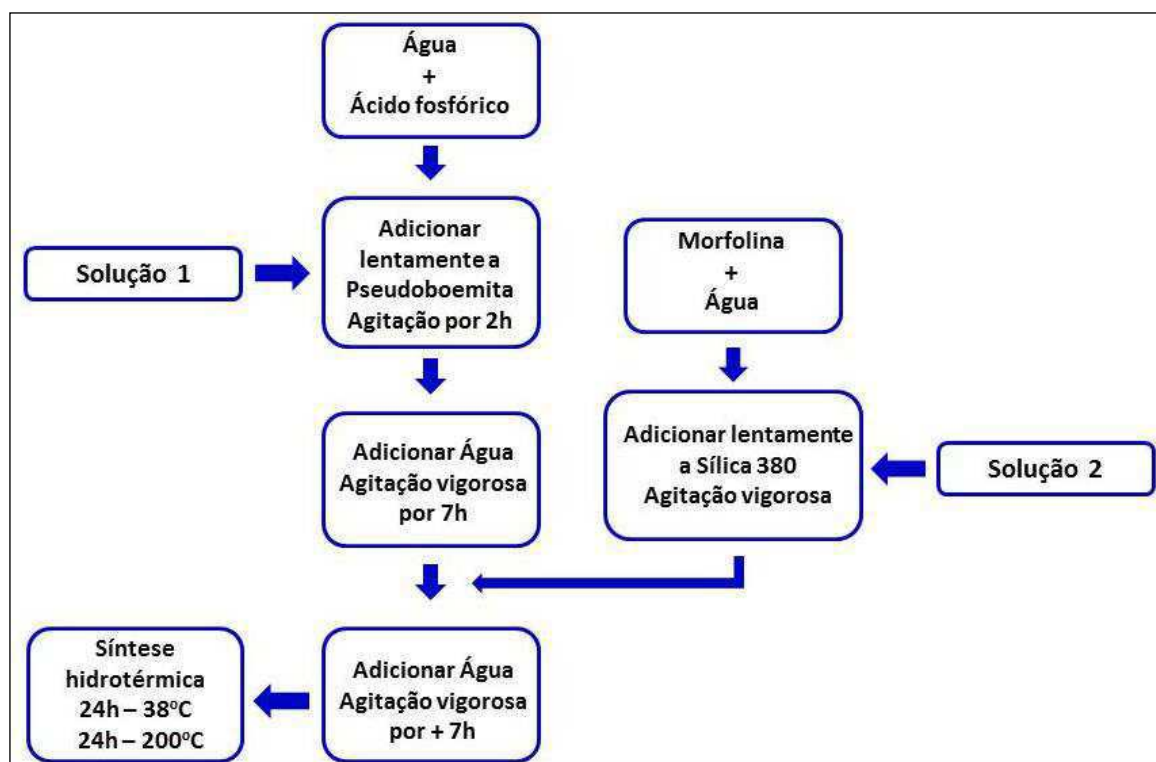
Em um béquer de polietileno misturou-se 15,37 g de ácido fosfórico e 18,0 g água, após essa diluição, foi adicionada 9,20 g de isopropóxido de alumínio lentamente. A agitação foi realizada com o auxílio de um agitador mecânico, sendo a solução agitada por 2 horas. Após o tempo de 2 horas adicionou-se 10,0 g de água e deixou-se agitando vigorosamente por mais 7 horas, formando assim a solução 1.

No outro béquer de polietileno foi adicionado, 11,62 g de morfolina e 15 g de água, e misturado manualmente com o bastão de vidro. Após este procedimento acrescentou-se 4,09 g da fonte de sílica lentamente, formando a solução 2. Essa solução 2 foi adicionada, aos poucos, à solução 1, posteriormente ao misturar as

soluções, adicionou-se 24,0 g de água e em seguida a mistura reacional permaneceu sob agitação vigorosa por 7 horas.

Síntese hidrotérmica: A mistura reacional obtida foi transferida para autoclaves de aço inox com revestimento interno de teflon, e conduzida a estufa a 38 °C por 24 horas e à 200 °C por mais 24 horas. Após este tempo, as autoclaves foram resfriadas, e os sólidos formados recuperados por centrifugação e lavados com bastante água deionizada. O produto foi seco em estufa a 100 °C por 6 horas.

Figura 11 – Diagrama esquemático da metodologia de síntese da zeólita SAPO-34.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.5. Membranas Zeolíticas SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica

4.5.1. Produção das Membranas Zeolíticas SAPO-34/alfa-alumina

A síntese hidrotérmica para a formação da membrana zeolítica segue as condições da síntese da zeólita SAPO-34. Foi sintetizada sob pressão autógena, pela nucleação e crescimento dos cristais de zeólita SAPO-34 na superfície do suporte cerâmico (alfa-alumina). Uma camada relativamente fina de zeólita SAPO-34 cristaliza na superfície e/ou nos poros deste suporte.

O método utilizado é similar ao da síntese da zeólita SAPO-34, descrito no subitem 4.3.2, síntese da zeólita SAPO-34. O suporte cerâmico (alfa-alumina) foi lavado em uma solução de acetona (1mol/L) e seco a 60 °C antes de sua utilização. Este suporte cerâmico previamente lavado foi adicionado à mistura reacional da zeólita SAPO-34, então o produto (mistura reacional + suporte cerâmico) foi colocado num cadinho de teflon e inserido numa autoclave de aço inoxidável e conduzido à estufa a temperatura 38 °C por 24 horas e à 200 °C por mais 24 horas. Decorrido o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até temperatura ambiente.

A **membrana zeolítica** SAPO-34 foi retirada do cadinho de teflon e 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. Devido ao direcionador de estrutura (morfolina) bloquear os poros zeólita é necessário realizar um tratamento térmico no forno mufla a 600°C durante 8 horas.

4.6. Estrutura de imidazolato zeolítico – 8: Influência dos métodos de síntese

4.6.1. Reagentes

Os experimentos das sínteses da Estrutura de imidazolato zeolítico-8 (ZIF-8) foram realizados com a utilização dos reagentes químicos descritos na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes utilizados na síntese da Estrutura de imidazolato zeolítico-8.

Reagentes ZIF-8			
Fonte de Zinco	Orgânico Estrutural	Solvente	Solvente
Nitrato de Zinco Hexahidratado (98% Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, Sigma-Aldrich)	2-Metilimidazol – Hmin (98% CH ₃ C ₃ H ₂ N ₂ H, Sigma-Aldrich)	Metanol (ACS reagent CH ₃ OH, ≥ 99,8% - Sigma-Aldrich)	Água Destilada (>10 μS)

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

4.6.2. Preparação do ZIF-8: Influência dos métodos de síntese

Na preparação da estrutura de imidazolato zeolítico-8 (ZIF-8) foram utilizados dois métodos de síntese, denominados método 1 e método 2.

Método 1

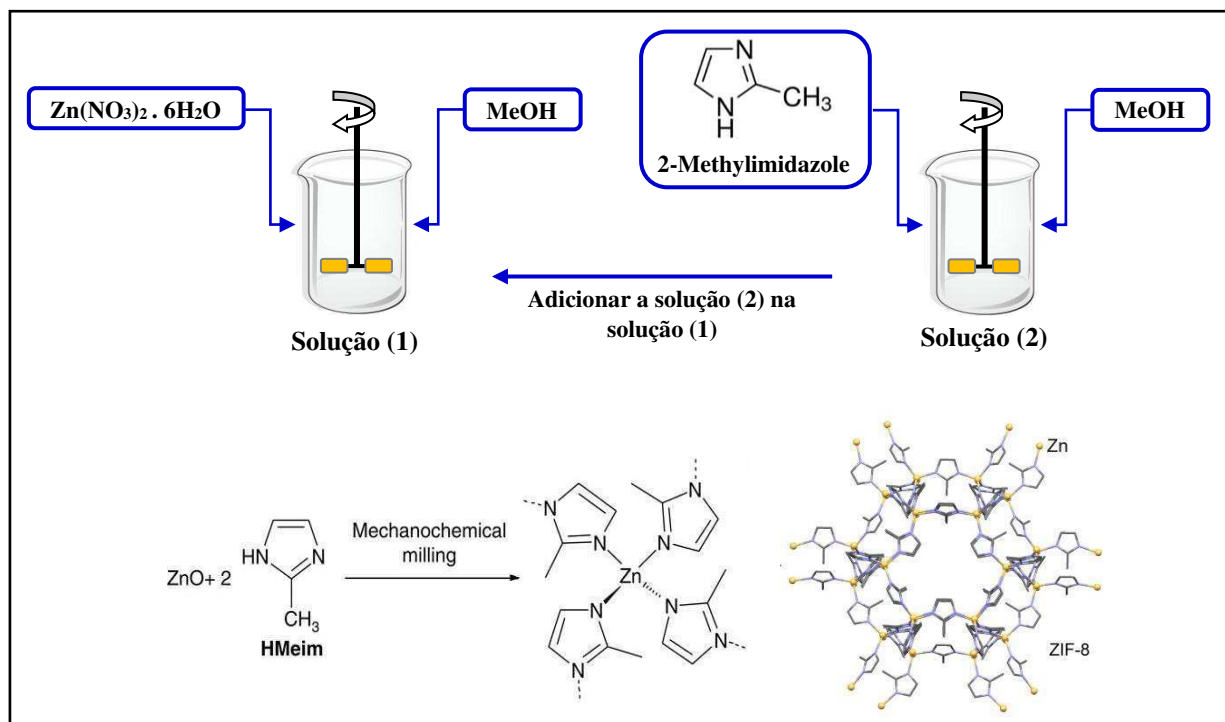
O primeiro método da síntese da estrutura de imidazolato zeolítico-8 (ZIF-8) foi baseado na literatura descrita por Laínez et al. 2016, que sintetizou nanopartículas de ZIF-8 na ordem de 150 nm. No método de síntese 1, a solução (1) foi preparada dissolvendo 0,47 g de nitrato de zinco hexahidratado em 10 mL de metanol e 10 mL de água destilada. Simultaneamente, 1,00 g de 2-metilimidazole foi disperso em 10 mL de metanol, denominada solução (2). As soluções (1 e 2) permaneceram sob agitação por 30 minutos (agitador magnético). Após a dissolução dos reagentes, a solução (2) foi vertida rapidamente na solução (1), permanecendo durante 2 horas. Após decorrido esse tempo, o produto foi recuperado por centrifugação, lavado com metanol e seco 110 °C por 24 h.

Método 2

O segundo método foi desenvolvido por Cravillon et al. 2009, onde foram sintetizados nanocristais de ZIF-8 (diâmetro médio de partícula de 49 nm). Inicialmente, foi preparado uma solução típica de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, no qual são dissolvidos 2,933 g (9,87 mmol) em 200 mL de metanol (MeOH), denominada de solução (1). A solução (2) consiste em dissolver 6,489 g (79,04 mmol) de 2-metilimidazol (Hmim) em 200 mL de metanol. as soluções (1) e (2) devem ser preparadas em paralelo e agitadas por 30 minutos em agitador magnético.

A solução (2) foi vertida rapidamente na solução (1) e permanece sob agitação durante 1 hora. A mistura tornou-se turva lentamente e após o tempo determinado os nanocristais foram separados por centrifugação e lavado várias vezes com metanol para remoção dos reagentes que não reagiram. O produto (nanocristais de ZIF-8) após centrifugação, foram secos a 60 °C durante 24 h. Na Figura 12 está esquematizada a metodologia de síntese, o mecanismo de reação e a topologia da estrutura metalorgânica do ZIF-8.

Figura 12 – Esquema da metodologia de síntese, o mecanismo de reação e a topologia da estrutura metalorgânica do ZIF-8.



Fonte: Adaptado (Beldon et al., 2010; Katsenis et al., 2015) o mecanismo de reação e a topologia da estrutura metalorgânica do ZIF-8.

4.7. Membranas ZIF-8: Influência dos métodos de síntese

4.7.1. Produção das membranas de estrutura de imidazolato zeolítico – 8

A síntese solvotérmica para a formação da membrana MOF segue as mesmas condições da síntese da estrutura de imidazolato zeolítico-8 (ZIF-8). Foi sintetizada a partir do método, descrito no subitem 4.4.2, preparação do ZIF-8 a partir de duas metodologias.

O suporte cerâmico (alfa-alumina) foi lavado numa solução de acetona P.A. e seco a 60 °C antes de sua utilização. Este suporte cerâmico previamente lavado foi adicionado à mistura reacional da Estrutura de imidazolato zeolítico-8 (ZIF-8), então o produto (mistura reacional + suporte cerâmico) foi agitado por 1 hora. Após a síntese, removeu-se a membrana ZIF-8 formada e foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa por centrifugação, os cristais foram lavados com metanol P.A. e secos a temperatura ambiente (25 °C).

4.8. Técnicas de Caracterização

4.8.1. Difração de Raios – X

Os materiais obtidos foram analisados por difração de raios X, utilizando difratômetro da SHIMADZU modelo XRD-6000 com fonte de radiação de CuKalfa, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados serão coletados na faixa de 2θ de 3-50 graus com velocidade de goniômetro de 2° min^{-1} com um passo de 0,02 graus e tempo por passo de 0,60 segundos. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.8.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras foram analisadas por dois equipamentos: (1) microscópio eletrônico de varredura – TESCAN, modelo VEGA 3 SBU acoplado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) INCA 350 OXFORD Instruments. Este MEV encontra-se no laboratório do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande; (2) microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo – ZEISS, modelo MERLIN FESEM também acoplado com EDS INCA 350 OXFORD Instruments, o mesmo está localizado no Edifício Torres Quevedo da Universidad de Zaragoza e utilizado para Serviço de Apoio a Investigação.

O procedimento de preparação dos materiais para análise de pó consistiu na deposição de uma pequena quantidade do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta amostra e dispersa com cetona P.A. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro (metalização) para melhorar a condução da amostra. Para realizar as análises de MEV para as membranas, inicialmente foram fragmentadas com a utilização de uma ponteira de diamante, na qual é exercido uma força até o rompimento e é selecionado um fragmento de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$. Este fragmento da membrana, é então, fixado no porta amostra com fita de carbono e executada a metalização e realizada a análise no microscópio.

4.8.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

As micrografias desta análise consistem na varredura da superfície de uma amostra com uma sonda a fim de obter sua imagem topográfica com resolução atômica, além de mapear certas propriedades mecânicas e físico-químicas dos materiais que as compõem. As análises foram realizadas no CERTBIO localizado na Universidade Federal de Campina Grande. As micrografias foram realizadas no Microscopia de Força Atômica, modelo NT-MDTSOLVER NEXT, marca NTI CO. TOOLS FOR NANO TECHNOLOGY.

4.8.4. Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio

O ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio é uma técnica que permite a análise de uma larga faixa de poros (0,003 μm a 360 μm), além disso, fornece informações relativas à estrutura da amostra que permite uma caracterização física precisa. Entre os dados resultantes da porosimetria, os principais são: porosidade percentual, volume total dos poros e distribuição do tamanho dos poros de acordo com o volume ocupado. As porosimetrias foram executadas em um porosímetro de mercúrio Micromeritics Autopore IV 9500.

4.8.5. Adsorção Física de Nitrogênio

As análises das propriedades texturais das amostras foram determinadas mediante a adsorção física de N_2 a 77 K, usando os métodos de BET, t-Plot e BJH. O equipamento utilizado foi um analisador de área superficial ASAP 2020, da MICROMERITICS. As análises foram realizadas na Universidad de Zaragoza.

4.8.6. Análise Termogravimétrica

A análise foi realizada no equipamento de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 ml/min. A análise foi realizada na Universidad de Zaragoza.

4.8.7. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas na faixa de varredura de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de Infravermelho Bruker – Vertex 70. As análises foram realizadas na Universidad de Zaragoza.

4.8.8. Análise Elementar CHN

As microanálises de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas simultaneamente com amostras entre 4 a 6 mg, cujo desvio padrão é de 3% em massa. As amostras foram pulverizadas e peneiradas, em peneira de 200 mesh. Foram secas e guardadas no dessecador antes das análises. O equipamento utilizado foi um analisador elementar Analyser Organic Elementar, Flash 2000 da Thermo Scientific. A análise foi realizada na Universidad de Zaragoza.

4.8.9. Análise de Espectroscopia de Fluorescência de Raios – X por Energia Dispersiva

O equipamento onde foram realizados os ensaios é um espectrômetro de raios X por energia dispersiva – EDX 720 SHIMADZU. As análises de FRX-ED para determinação da composição química dos materiais obtidos foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

4.8.10. Resistência Mecânica

A resistência mecânica do suporte cerâmico (alfa-alumina) foi de acordo com a norma técnica ASTM C158 numa máquina de teste universal (Instron 1000 KN EMIC). O teste de compressão foi utilizado para avaliar a resistência à tração do suporte cerâmico (alfa-alumina).

4.8.11. Teste de Ângulo de Contato

O teste foi realizado para avaliar o grau/perfil de molhabilidade do suporte cerâmico produzido e conseqüentemente a sua hidrofiliçidade. Foram realizadas medições do ângulo de contato estático. De acordo com a metodologia descrita, foram aplicadas 3 a 4 gotas de água destilada em áreas adjacentes a superfície do suporte cerâmico.

Para realizar a medição do ângulo de contato foi utilizado o software Image J empregando-se o método da inclinação da tangente para todas as medições. Foram realizadas medições dos ângulos de contato dos lados direito e esquerdo das gotas, obtendo-se a média desses ângulos como ângulo de contato estático.

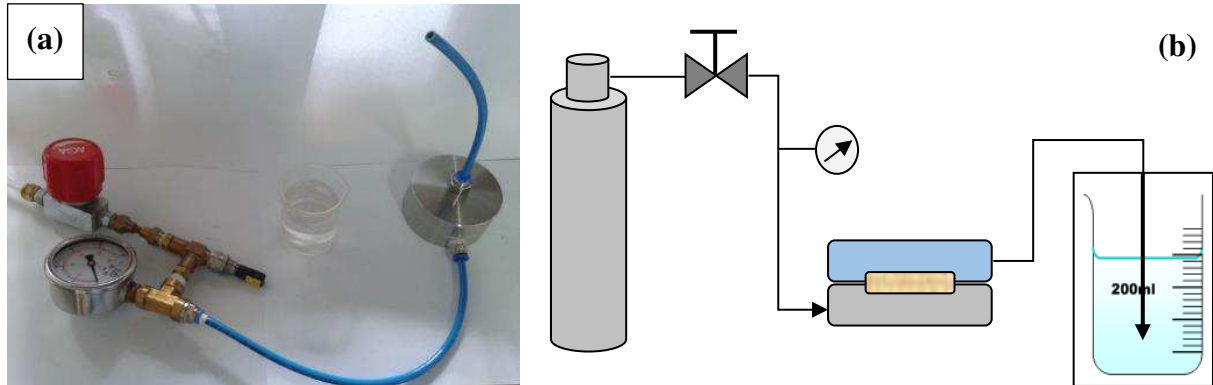
4.8.12. Método do Ponto de bolha

Os métodos para determinar os tamanhos de poros e a distribuição do tamanho dos poros da membrana através da permeação de líquidos estão disponíveis há muitos anos. As técnicas de deslocamento de líquido baseiam-se no deslocamento de um líquido molhante. Em geral, a membrana é primeiramente molhada por um líquido que é mantido nos poros por forças capilares. Um gás conhecido ou um líquido menos úmido usado para o deslocamento é então introduzido num lado da membrana.

À medida que a pressão do gás ou do líquido menos umidificante é aumentado, o líquido retido nos poros começa a deslocar-se dos poros maiores até que o líquido se mantenha nos menores poros eventualmente deslocados. Estas técnicas podem ser classificadas em dois principais métodos: (1) método do ponto de bolha, isto é, uso de um gás para o deslocamento do líquido inicial nos poros da membrana; (2) método de deslocamento de líquido, que é o uso um líquido menos molhante para o deslocamento do líquido inicial (Li, 2007).

Foi utilizado o método do ponto de bolha para medir poros com tamanho acima de 50 nm e é padronizado pela ASTM F316-03. Consiste na medida da pressão necessária para fazer escoar um gás (ar ou N₂ por exemplo) através de uma membrana cujos poros se encontram preenchidos por um líquido. Na Figura 13 (a) e (b) estão apresentados o sistema utilizado para medidas do ponto de bolha e o diagrama esquemático do sistema para melhor compreensão.

Figura 13 – (a) Sistema utilizado para medidas do ponto de bolha e (b) diagrama esquemático utilizado no método do ponto de bolha.



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

O sistema consiste numa entrada de fluxo de gás (ar), um regulador de pressão e um manômetro, interligados a um módulo de membrana e um béquer com líquido para visualização da primeira bolha. No interior do módulo, um dos lados da membrana é mantido em contato com o líquido que irá preencher todos os seus poros e o outro lado da membrana é mantida em contato com o gás. O raio do maior poro ativo da membrana é calculado a partir da Equação 5.1 (Reichelt et al., 1991; Schneider et al., 1988).

$$r_p = 2\sigma/\Delta P \cos\theta \quad (5.1)$$

em que: r_p é o raio do maior poro; σ é a tensão superficial do líquido e ΔP é a queda de pressão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A produção dos suportes cerâmicos, das zeólitas NaA e SAPO-34, do ZIF-8 e das membranas: zeolíticas (NaA e SAPO-34) e MOF (ZIF-8) foram realizadas. Os produtos obtidos foram caracterizados por meio de técnicas de caracterização físico-químicas e analíticas.

As técnicas de caracterização foram realizadas e analisadas de maneira sequencial e individualmente de modo que cada técnica auxilie na identificação/seleção dos materiais sintetizados mais favoráveis para a síntese do metanol, sendo assim, mostrando o quanto essencial é a compreensão das características e peculiaridade de cada material sintetizado.

5.1. Caracterização dos Suportes Cerâmicos

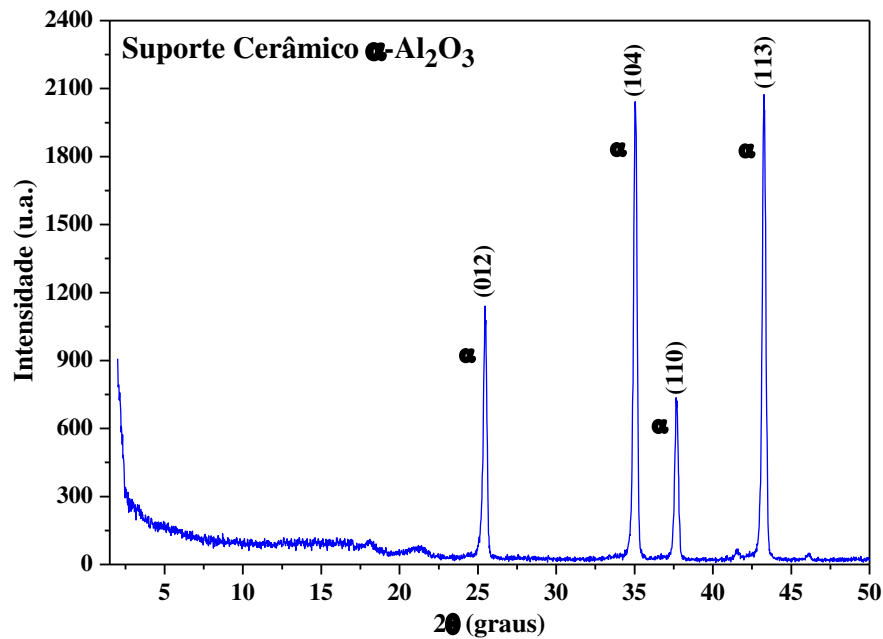
O desempenho dos processos de membranas está diretamente associado as propriedades da membrana. Informações sobre a estrutura química da membrana, suas propriedades de permeação, tamanho de poro, forma e distribuição, bem como suas propriedades de superfície são importantes para os fabricantes e usuários de membranas. Permite uma previsão útil de performances de separação das membranas. Detalhes sobre estes métodos podem ser encontrados em Li, (2007); Zeman e Zydney, (1996).

5.1.1. Difração de Raios – X

Na Figura 14 está apresentado o resultado da análise de DRX, com varredura de 2θ entre 5 a 50° do suporte cerâmico após moagem, conformação, compactação uniaxial e sinterização a 1300°C da alumina.

Identificou-se picos bem definidos nos intervalos de $2\theta = 25$ a 45° sendo os mesmos característicos da formação da fase cristalina estável alfa-alumina, conforme ficha padrão JCPDS Card No. 10 – 0173, correspondendo a estrutura romboédrica com o grupo espacial R-3c. Também se observa a existência única da fase bem cristalina da alfa-alumina, sem a presença de impurezas.

Figura 14 – Difratograma do suporte cerâmico obtido após moagem, conformação e compactação uniaxial e sinterização a 1300 °C da alumina.



Na Tabela 6 estão apresentados parâmetros obtidos através do tratamento dos dados das análises de difração de raios-x para o suporte cerâmico.

Tabela 6 – Posições angulares (2θ), distância interplanares (d), intensidade (I), intensidade relativa (I_R), o FWHM dos picos de difração e os ângulos 2θ e as distância interplanares padrões (d_P) característicos do material alfa-alumina estudado nesta pesquisa.

Índices de Miller	Suporte Cerâmico de alfa-Alumina					alfa-Alumina Padrão JCPDS (n° 10-0173)		
	hkl	2θ	$d(\text{Å})$	I	I_R	FWHM	2θ	$d_P(\text{Å})$
012		25,46	3,47	1140	0,55	0,004722686	25,59	3,48
104		35,03	2,56	2042	0,98	0,004629835	35,14	2,55
110		37,65	2,39	736	0,35	0,004626693	37,78	2,38
113		43,26	2,09	2074	1,0	0,00473822	43,36	2,09

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 6, verifica-se valores similares das posições angulares (2θ) e distâncias interplanares $d(\text{Å})$, para o suporte alfa-alumina preparados, comparando com alfa-alumina padrão segundo os dados do

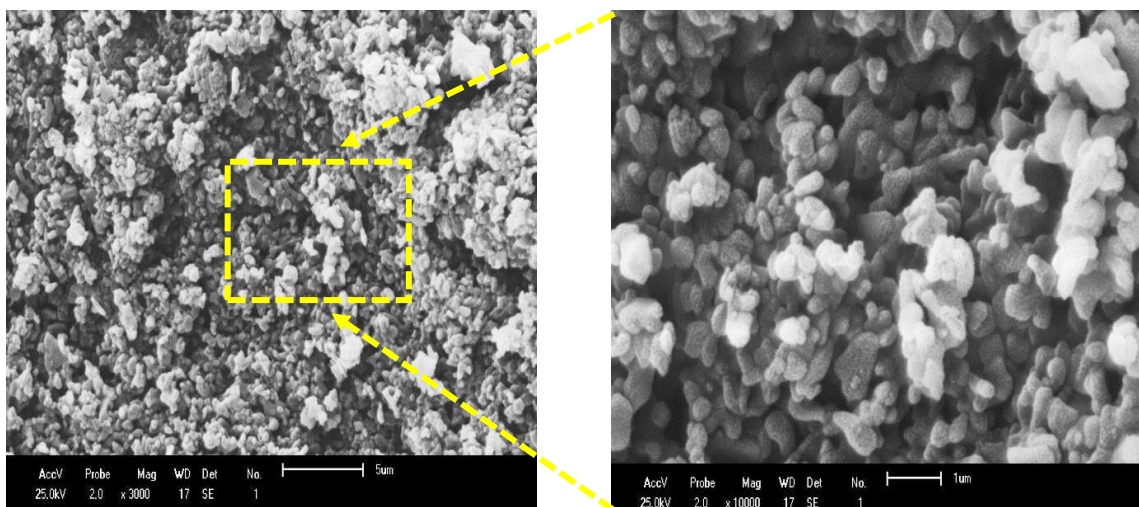
JCPDS Card No. 10 – 0173. Com base nestes valores obtidos é possível confirmar a estrutura alfa-alumina como fase pura e está de acordo com a literatura (Kiyohara, 2000).

5.1.2. Microscopias Eletrônica de Varredura e de Força Atômica

As propriedades das membranas cerâmicas são fortemente dependentes de sua microestrutura conforme a literatura (Li, 2007). As propriedades importantes são o tamanho e a forma dos grãos, a porosidade, o tamanho e a distribuição dos poros. Para alcançar as propriedades desejadas durante a fabricação de membranas cerâmicas, as características microestruturais devem ser controladas.

Na Figura 15 estão exibidas imagens representativas do suporte cerâmico (alfa-alumina) obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 15 – Micrografias do suporte cerâmico após moagem, conformação, compactação uniaxial e sinterização a 1300 °C da alumina.



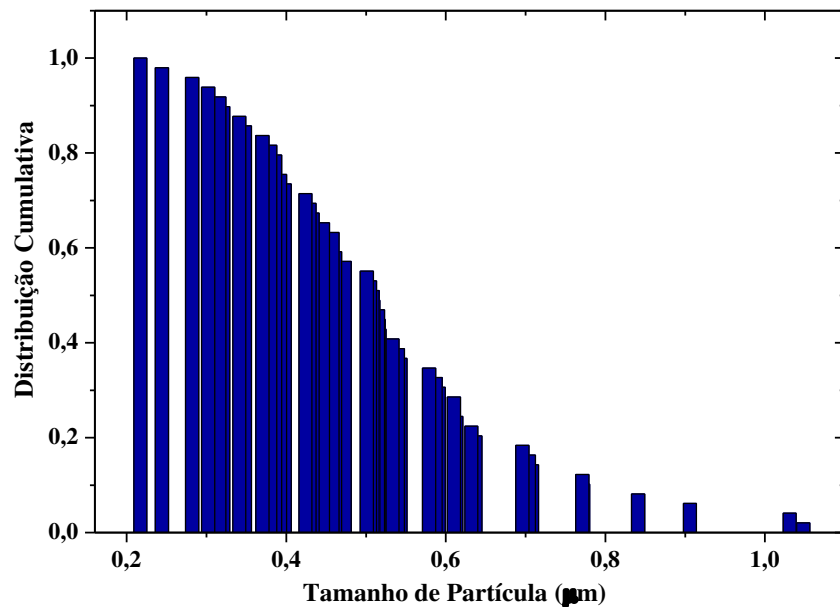
Observa-se nas micrografias a presença de partículas irregulares (morfologia heterogênea). Isso se deve em grande parte a alta granulometria da matéria-prima utilizada na etapa de processamento. Observou-se também que quanto maior a temperatura de tratamento, menos rugosas são as formas das partículas de alumina, este resultado está em concordância com a literatura (Busca, 2014).

Com a utilização do software ImageJ 152a foram usadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para quantificar o tamanho de partículas do

suporte cerâmico alfa-alumina. Como pode ser observado no histograma da Figura 16 uma distribuição cumulativa das partículas. Foram realizadas medidas de 25 partículas de amostras aleatórias e com este processamento da imagem foi possível estimar os valores de tamanho médio de partículas.

A Figura 16 exibe o número cumulativo normalizado de partículas como uma função do tamanho de partículas (μm). Foi obtido, então, o tamanho médio de partícula para o suporte cerâmico com o valor de $0,539 \mu\text{m}$.

Figura 16 – Distribuição cumulativa normalizado de tamanho de partícula do suporte cerâmico alfa-alumina, obtido após moagem, conformação e compactação uniaxial e sinterização a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ da alumina (com tamanho médio de partícula $0,539 \mu\text{m}$).



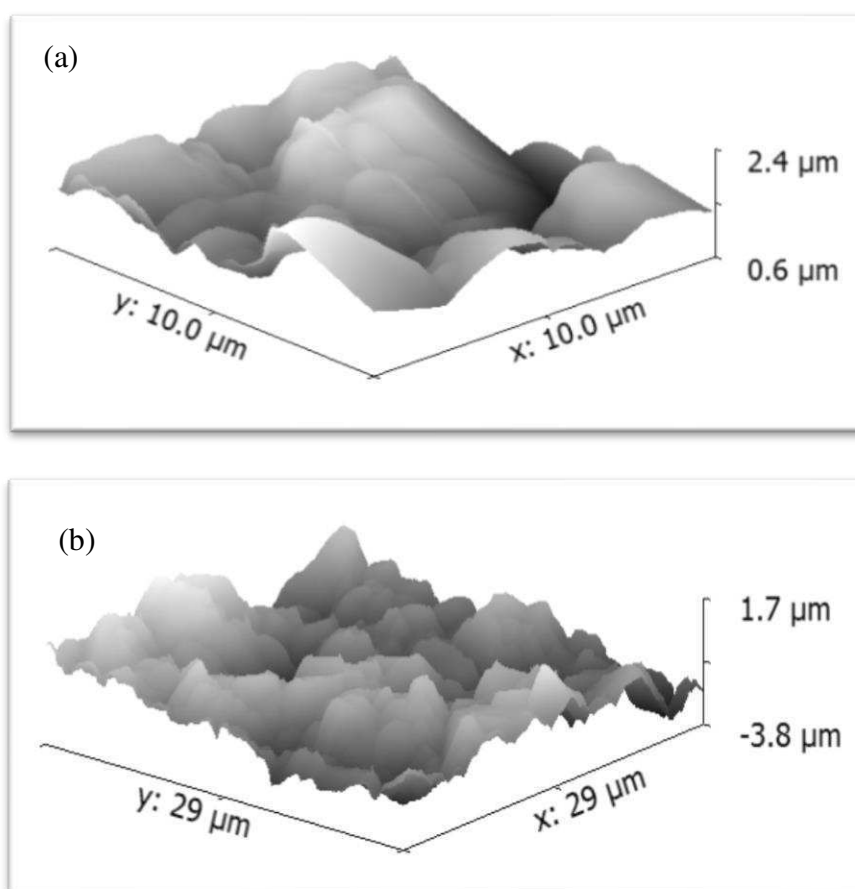
A caracterização por microscopia de força atômica (MFA) para o suporte cerâmico alfa-alumina é de fundamental importância no entendimento das características da superfície do suporte que passará a ter uma camada de material zeolítico ou ZIF-8.

A microscopia de força atômica (MFA) tem sido utilizada para investigar a superfície dos suportes cerâmicos, conforme (Bottino et al., 1994).

Na Figura 17 (a) e (b) estão apresentados os resultados das imagens de MFA do suporte cerâmico no intuito de explorar a morfologia da superfície como também verificar a rugosidade da superfície do suporte cerâmico antes e depois do procedimento de polimento. Na Figura 17 (a) realizou-se a análise de MFA dentro de

uma área superficial de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, no qual esta análise foi realizada com o suporte cerâmico alfa-alumina sem polimento. No entanto, para a Figura 17 (b) efetuou-se análise de MFA com o suporte cerâmico alfa-alumina após o polimento, no interior de uma área superficial $29 \times 29 \mu\text{m}^2$.

Figura 17 – Imagens da vista superior do suporte cerâmico antes do polimento (a) e após o polimento (b) obtidas por Microscopia de Força Atômica.



A partir das microscopias (a) e (b) da Figura 17 constata-se uma redução da rugosidade do suporte cerâmico após o polimento, onde verifica-se uma redução na sua topologia e uma maior uniformidade na superfície do suporte cerâmico alfa-alumina.

A informação obtida mediante as imagens MFA sobre a rugosidade e a morfologia do suporte cerâmico é muito importante para uma melhor compreensão do mecanismo de formação da camada seletiva das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34) e MOF (ZIF-8).

A partir da capacidade da MFA de reconstruir a imagem tridimensional da superfície do suporte cerâmico foram explorados para obter informações quantitativas

sobre a rugosidade da superfície, o que é útil para explicar o comportamento do desempenho da membrana durante o processo de permeação (Capannelli et al., 1994). Com base nas imagens de microscopias de MFA observa-se que o suporte cerâmico após o polimento, há uma maior uniformidade na superfície dos suportes cerâmicos de alfa-alumina o que corrobora com as micrografias de MEV da Figura 15 do suporte cerâmico polido, onde observa-se uma superfície mais homogênea.

A partir das imagens de AFM, d_x e d_y das partículas de alumina podem ser facilmente medidas. Devido ao seu tamanho, as partículas de alumina também podem ser claramente resolvidas por MEV, de modo que uma comparação adequada entre as duas técnicas microscópicas diferentes é viável.

Os dados médios relativos à rugosidade, a dimensão da partícula e a área avaliada são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Dimensões (d_x e d_y) no plano x-y e área ($d_x.d_y$) das partículas de alumina para suporte cerâmico de microfiltração.

<i>Suporte cerâmico</i>		Rugosidade (μm)	d_x (μm)	d_y (μm)	$d_x.d_y$ (μm^2)
<i>Antes</i>	<i>do</i>	0,732	10	10	100
<i>polimento</i>					
<i>Após o polimento</i>		0,277	29	29	841

d_x : dimensão da partícula da alumina na direção x

d_y : dimensão da partícula da alumina na direção y

$d_x.d_y$: área da partícula da alumina no plano x-y

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Conforme apresentado na Tabela 7 os valores das rugosidades do suporte cerâmico antes e após o polimento foram 0,732 μm e 0,277 μm , respectivamente, comprovando uma redução da rugosidade e conseqüentemente melhorara a aderência e uniformidade da camada zeolítica ou da estrutura metalorgânica.

5.1.3. Método do Ponto de bolha

O método do ponto de bolha tem sido um dos métodos mais utilizados para determinar o tamanho do poro da membrana e a distribuição do tamanho dos poros (ASTM, 2003; Reichelt, 1991; Zeman, 1992).

Baseia-se no princípio que a pressão necessária para forçar uma bolha de ar através de um poro é inversamente proporcional ao tamanho do poro, conforme descrito pela equação de Laplace:

$$rp = 2\sigma/\Delta P \cos\theta \quad (5.1)$$

onde ΔP é a diferença de pressão através da membrana, σ a tensão superficial na interface líquido/ar, r_p o raio do poro e $\cos\theta$ ângulo de contato entre os dois líquidos e a parede do poro da membrana.

Os resultados dos valores de diâmetro dos poros da membrana calculado a partir da Eq. 5.1 estão listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Ponto de bolha do suporte cerâmica alfa-alumina.

Amostra	ΔP (bar)	D_p (μm)
Suporte cerâmico	0,25	3,32

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Observa-se que o diâmetro de poro previsto pelo método do ponto de bolha, correspondente ao suporte cerâmico alfa-alumina (3,32 μm). O suporte cerâmico (alfa-alumina) pode ser classificado como membranas de microfiltração devido tamanho de poro na faixa de 0,1 – 10 μm .

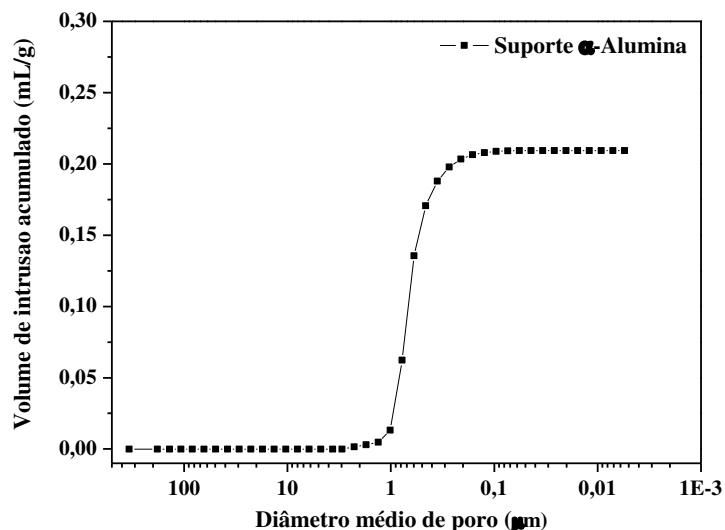
5.1.4. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio pode ser usada para avaliar a distribuição de volume de poros das membranas. O método baseia-se no fato de que o mercúrio é uma substância fortemente líquida na maioria dos materiais. Quando o mercúrio é forçado para uma membrana seca com o volume de mercúrio sendo determinada a cada pressão, um volume cumulativo de mercúrio como uma função da pressão aplicada é estabelecido, a partir do qual a distribuição do tamanho dos poros é deduzida. A relação entre a pressão de operação e o tamanho dos poros da membrana pode ser descrita pela equação de Laplace. Esta equação pressupõe poros cilíndricos, o que geralmente não é o caso da maioria das membranas; portanto, uma constante morfológica deve ser introduzida para corrigir os resultados. Durante o

experimento, os maiores poros são preenchidos com mercúrio a uma certa pressão mínima. À medida que a pressão aumenta ainda mais, os poros menores são preenchidos até uma intrusão máxima o valor é alcançado, ou seja, todos os poros são preenchidos. Assim, a distribuição do tamanho dos poros da membrana pode ser determinada porque cada pressão está relacionada com um tamanho de poro específico (Honold e Skau, 1954).

O gráfico do diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado de mercúrio do suporte cerâmico é apresentado na Figura 18.

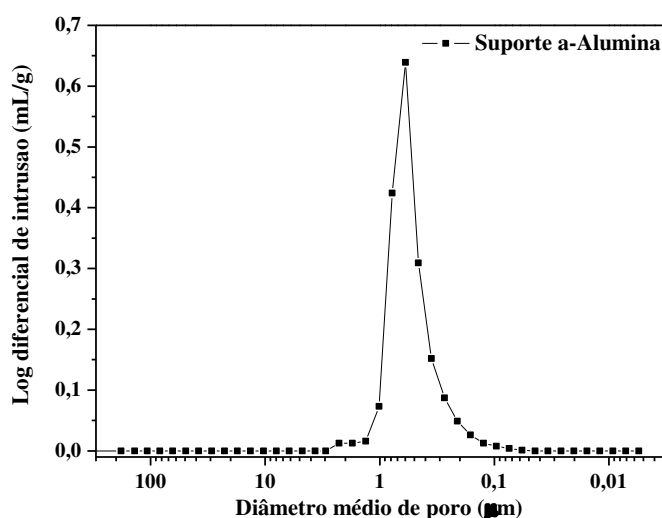
Figura 18 – Gráfico do diâmetro médio de poros do volume de intrusão de mercúrio acumulado no suporte cerâmico.



Observa-se que o suporte cerâmico apresenta a maior parte dos diâmetros de poros variando de 2,0 a 0,4 µm, como pode ser observado na inclinação da curva nesta faixa, a partir da interseção central da curva extraímos o tamanho médio de poros igual a 0,71 µm.

A Figura 19 apresenta o gráfico da distribuição dos diâmetros médios dos poros do suporte cerâmico.

Figura 19 – Gráfico da distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de mercúrio no suporte cerâmico.



A partir da Figura 19 verifica-se que o suporte cerâmico (alfa-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 µm.

De acordo com o valor encontrado para o diâmetro médio dos poros de 0,71 µm os suportes cerâmicos (alfa-alumina) podem ser classificados como membranas de microfiltração. E em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros é muito provável que o suporte tenha alta seletividade na região de 0,71 µm.

5.1.5. Medidas de diâmetro médio de poros, porosidade e resistência mecânica

Os valores do diâmetro médio de poros, porosidade e resistência mecânica do suporte cerâmico são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de diâmetro médio de poros, porosidade e resistência mecânica.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	Diâmetro médio de poros (µm)	Porosidade	Resistência mecânica (MPa)
Suporte cerâmico	1300	0,71	33,37	9,4

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A Tabela 9, apresenta um resumo de grandezas que conectam as propriedades do suporte cerâmico sinterizado a 1300 °C, derivando a resistência à tração (resistência mecânica), tamanho médio de poros e porosidade.

O teste de resistência à tração consiste na aplicação de cargas uniaxiais crescentes numa amostra específica até a ruptura. A resistência à tração do suporte cerâmico de alfa-alumina foi de 9,4 MPa (Tabela 9). O suporte cerâmico alfa-alumina foi sinterizado a uma temperatura de 1300 °C, o que permite um suporte cerâmico denso devido à sua alta temperatura de sinterização. Assim, tendo um suporte cerâmico menos poroso, como pode ser visto na Tabela 9, espera-se maior resistência à tração quando comparado a suportes com maior porosidade, estes resultados estão em conformidade com a literatura (Biesheuvel e Verweij, 1999) .

5.1.6. Ângulo de Contato: Teste de hidrofiliidade

O valor do ângulo de contato obtido para o suporte cerâmico foi de 0 ° devido a presença de grupos –OH e a capilaridade do suporte cerâmico sobre a superfície (Chen et al., 2018).

Geralmente é aceito que valores de ângulo menor que 90 graus ($\theta < 90^\circ$) representa uma superfície que tem afinidade por água, sendo denominada hidrofílica, isto é, alta afinidade das moléculas de água em direção ao substrato. E valores maiores que 90 graus ($\theta > 90^\circ$) representa uma superfície com menor afinidade, ou seja, ausência de atração pelas moléculas da água, denominadas superfícies hidrofóbicas. As superfícies nas quais o ângulo de contato com a água é superior a 140 graus são denominadas superfícies superhidrofóbicas (Hebbar, 2017). Portanto, segundo Hebbar, 2017, o suporte cerâmico (alfa-alumina) preparado neste estudo pode ser considerado uma membrana que possui superfície hidrofílica.

5.1.7. Análise de Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados da composição química do suporte cerâmico obtidos por FRX-ED.

Tabela 10 – Composição química do suporte cerâmico após moagem, conformação, compactação uniaxial e sinterização a 1300 °C da alumina.

Amostra	%Al ₂ O ₃ (mássico)	%Al ₂ O ₃ (molar)	%CaO (mássico)	%CaO (molar)	%SiO ₂ (mássico)	%SiO ₂ (molar)	%Fe ₂ O ₃ (mássico)	%Fe ₂ O ₃ (molar)	Outras % impurezas
alfa-Alumina	98,94	97,78	0,54	0,96	0,17	0,28	0,13	0,85	0,22

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 10, o suporte cerâmico apresentou elevado teor de Al₂O₃, comprovando o elevado teor de pureza (98,94 %). O baixo teor de impurezas, tais como CaO, SiO₂ e Fe₂O₃ totalizando um teor de 0,84 %, é extremamente importante para que os mesmos não interfiram na síntese das membranas zeolíticas e MOFs. Contudo, a utilização da alumina (Al₂O₃) nas indústrias ou laboratórios que produzem membranas são aplicadas matérias-primas com alto teor de pureza (acima de 99 %). No APÊNDICE A estão descritos os cálculos para conversão dos resultados de espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva do suporte cerâmico alfa-alumina.

5.2. Zeólita NaA: Influência das diferentes fontes de sílica

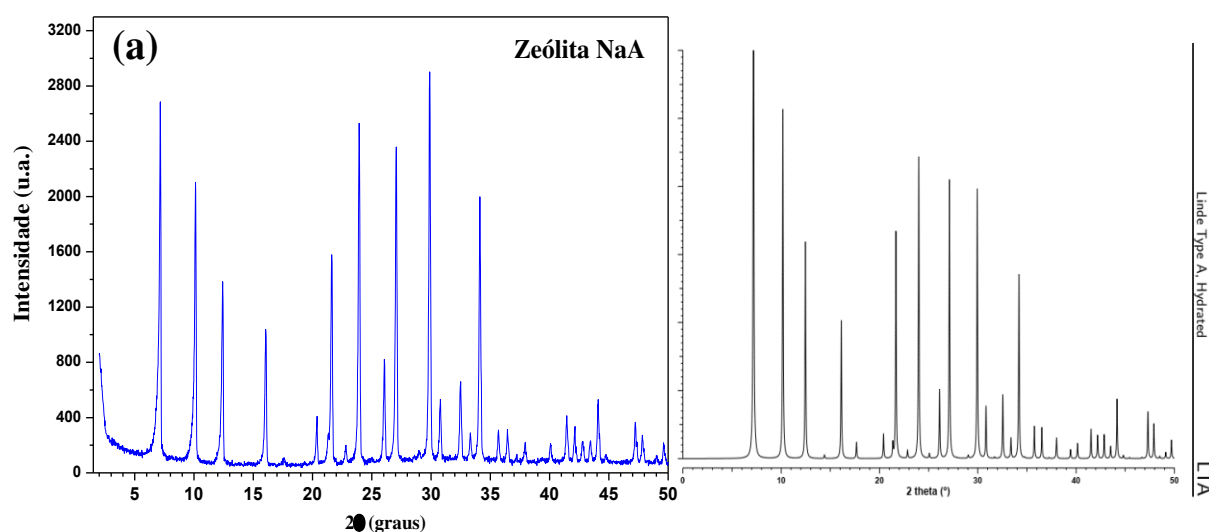
A morfologia e a distribuição do tamanho de partículas da zeólita NaA são fortemente influenciadas pelo tempo e temperatura de cristalização, bem como pela composição molar da mistura reacional de acordo com trabalhos já realizados (Alkan et al., 2005; Bosnar et al., 2011; Bronić et al., 2012; AntoniĆ et al., 1997; Bayat et al., 2008; Kazemian et al., 2009). Utilizou-se amostra de zeólita NaA sintetizada com fonte de sílica metassilicato de sódio pentahidratado para determinar os picos característicos e a composição química pela análise de FRX-ED.

5.2.1. Difração de raios – X

A estrutura cristalina da zeólita sintetizada foi determinada por difração de raios X (DRX). Na Figura 20 (a) e (b) estão apresentados os difratogramas de raios-x da zeólita sintetizada e do padrão conforme (Treacy and Higgins, 2001), respectivamente. Na Figura 20 está representado o difratograma na varredura de 2θ de 2 a 50° da zeólita NaA, a partir da mistura reacional de composição química: 3

Na_2O : 1 Alumina: 2 SiO_2 : 130 H_2O , onde foi utilizado metassilicato de sódio pentahidratado como fonte de sílica. Os parâmetros de síntese utilizados foram os seguintes: temperatura de preparação da mistura reacional de 25°C , tempo de tratamento hidrotérmico de 4 horas e temperatura de tratamento hidrotérmico de 100°C .

Figura 20 – (a) Difratoograma da estrutura cristalina da zeólita NaA obtidos a partir do metassilicato de sódio pentahidratado como fonte de sílica. (b) Difratoograma padrão da zeólita NaA, conforme metodologia descrita pela IZA.



A Figura 20 (a) apresenta o difratograma do produto obtido. Todos Os picos de DRX concordam bem com os picos característicos da zeólita NaA de acordo com a literatura (Treacy and Higgins, 2001). Foram evidenciados os picos referentes aos planos da zeólita NaA conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 039 – 0222) e apresentado na Figura 20 (b) o padrão de DRX como forma de comparar todos os picos característicos. Nenhum pico adicional é observado, indicando a cristalização da zeólita NaA de forma pura conforme reportado por (Bayati, et al., 2008). O difratograma dos cristais de NaA na Figura 20 (a) possuem picos de alta intensidade e estreitamento na base (picos agudos), através desta interpretação pode-se prever um forte indício de que os cristais de zeólita NaA estão bem definidos estruturalmente, todavia a confirmação da formação da morfologia é através da análise de microscopia eletrônica de varredura.

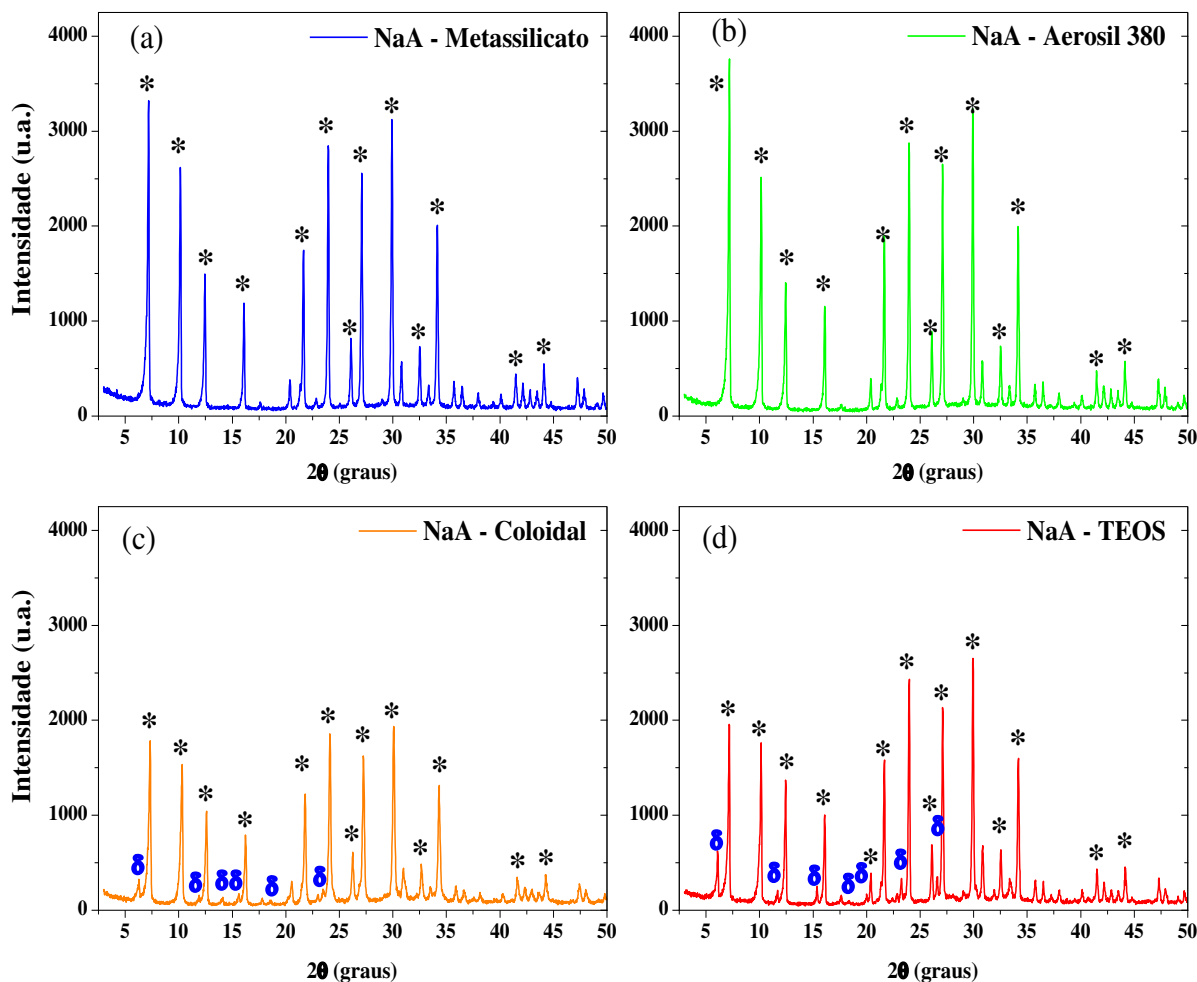
Uma compreensão do mecanismo de nucleação e crescimento das zeólitas (Henderson and White, 1988; Burkett and Davis, 1994) é crucial para o design e

síntese de novos materiais zeolíticos. Muitos fatores, tais como, as fontes de sílica e alumina, a alcalinidade do sistema, a temperatura de cristalização e o direcionador de estrutura são conhecidos por influenciar o mecanismo do processo de cristalização e eventualmente as propriedades dos produtos (Persson et al., 1994; Lowe et al., 1994; Mintova et al., 1993).

Está bem estabelecido na literatura que as zeólitas são sintetizadas por polimerizações de espécies de solução de sílica fortemente básica sob certa temperatura e pressão autógena. As principais matérias-primas, como fontes de silício e alumínio, foram demonstradas serem muito importantes para a síntese de zeólitas (Hamilton et al., 1993; Round et al., 1997). Neste estudo, vários tipos de fonte de sílica, isto é, metassilicato de sódio pentahidratado, Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS, foram empregados para investigar seus efeitos na síntese da zeólita NaA.

Na Figura 21 estão apresentados os difratogramas dos produtos das sínteses da zeólita NaA com diferentes fontes de sílica: (a) Metassilicato, (b) Aerosil 380, (c) Sílica Coloidal e (d) TEOS.

Figura 21 – Difratomogramas da síntese da zeólita NaA obtidos a partir de diferentes fontes de sílica: (a) metassilicato de sódio pentahidratado, (b) Aerosil 380, (c) sílica coloidal e (d) TEOS, pelo método de síntese hidrotérmica na temperatura 100 °C/4 horas.



(*) zeólita NaA e (δ) estrutura FAU.

Como pode ser observado na Figura 21 (a), (b), (c) e (d) todos os difratogramas de forma total ou parcialmente apresentaram picos referentes ao padrão de DRX da zeólita NaA conforme a biblioteca JCPDS nº 39-0222, relativos aos picos característicos em 2θ , respectivamente, $7,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,6^\circ$; $16,2^\circ$; $21,8^\circ$; 24° ; $26,2^\circ$; $27,2^\circ$; 30° ; $30,9^\circ$; $31,1^\circ$; $32,6^\circ$; $33,4^\circ$ e $34,3^\circ$ que foram relatados por Treacy and Higgins, 2001. Entretanto as fontes de sílica, metassilicato de sódio pentahidratado e Aerosil 380, utilizadas na formação da zeólita NaA foram as fontes de sílica que não demonstram o aparecimento de fases concorrentes da zeólita NaA, conferindo a estas fontes de sílica como as melhores para obtenção das membranas zeolíticas NaA sem

o aparecimento de estruturas indesejadas como é o caso da estrutura Faujasita (FAU) apresentados nas fontes de sílica coloidal e TEOS.

5.2.2. Análise de Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

A caracterização por espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva foi realizada com o intuito de se determinar a composição química da zeólita NaA tendo como fonte de sílica o metassilicato de sódio pentahidratado. A Tabela 11 apresenta a análise química da zeólita NaA. No APÊNDICE B estão descritos os cálculos para conversão dos resultados (% mássico para % molar) obtidos por espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva da zeólita NaA.

Tabela 11 – Composição química da zeólita NaA obtido pelo método de síntese hidrotérmica, fonte de sílica metassilicato de sódio pentahidratado e analisado por FRX-ED.

Amostra	%SiO ₂ (mássico)	%SiO ₂ (molar)	%Al ₂ O ₃ (mássico)	%Al ₂ O ₃ (molar)	%Na ₂ O (mássico)	%Na ₂ O (molar)	% Outras impurezas	Si/Al
Zeólita NaA	42,89	51,29	38,41	27,08	18,60	21,55	0,09	0,95

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

De acordo com os resultados da espectrometria mostrados na Tabela 11, verifica-se que a zeólita NaA em estudo apresenta um teor de óxido de silício (SiO₂) 42,89 % e um teor de óxido de alumínio 38,41 % o que lhe confere uma relação Si/Al global de 0,95. A baixa razão Si/Al é característica da zeólita NaA e confere uma baixa acidez. O teor de óxido de sódio foi de 18,60 % comprovando que a amostra encontra-se na forma sódica.

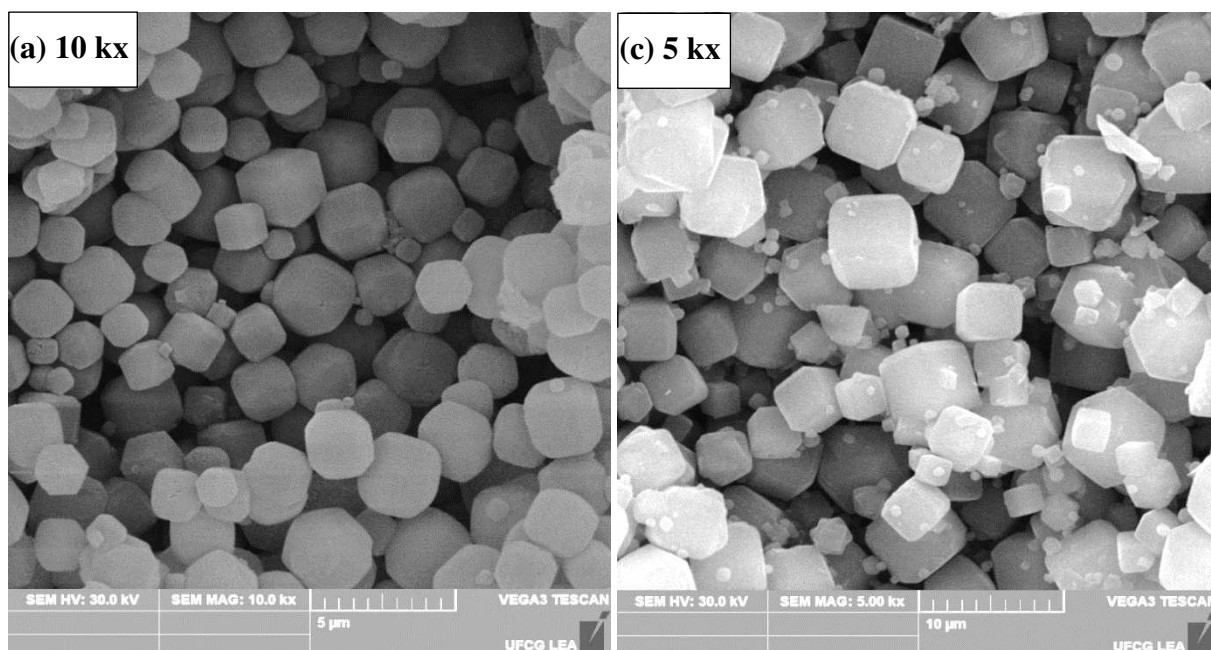
Os outros óxidos com teores abaixo de 1 % na composição da zeólita não provocam mudanças significativas em suas propriedades sendo consideradas impurezas. No entanto, vale salientar que essas impurezas podem ser provenientes da preparação da amostra para análise de FRX-ED.

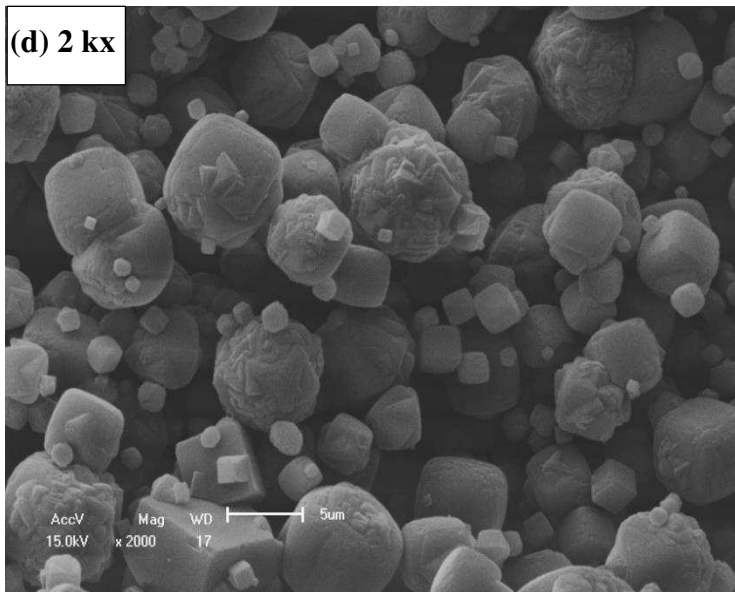
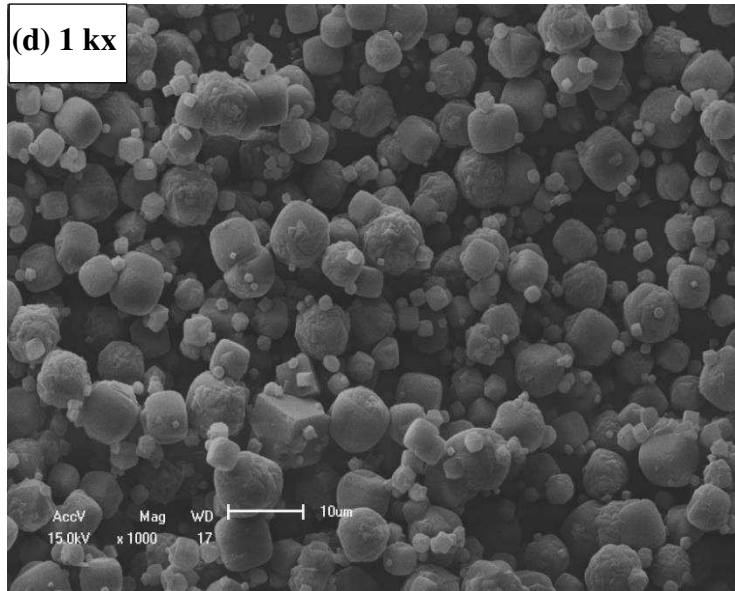
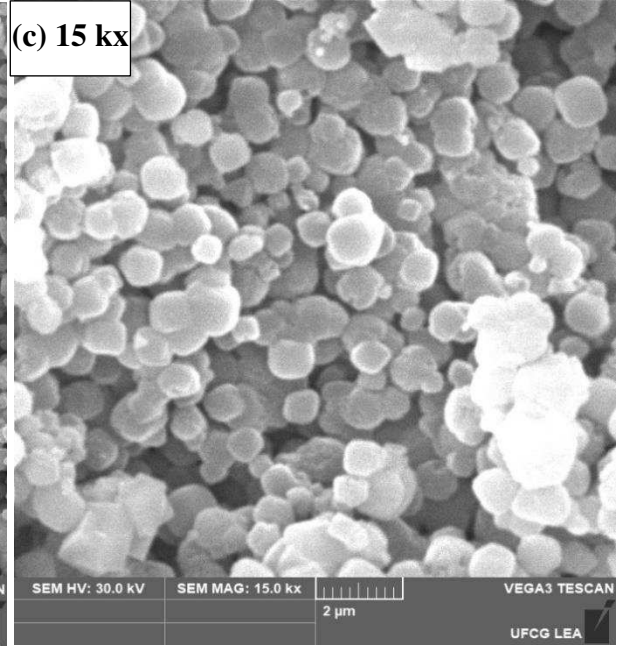
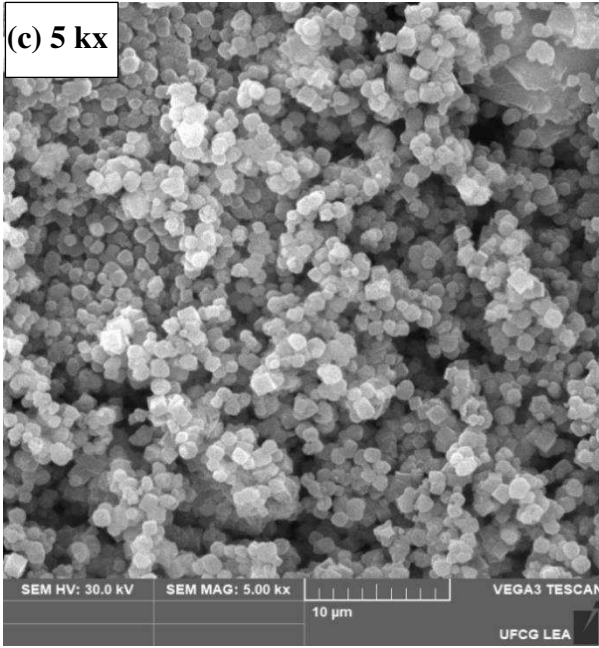
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 22 estão apresentadas as micrografias obtidas por análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) correspondentes as zeólitas NaA sintetizadas pelo método de síntese hidrotérmica com diferentes fontes de sílica: Metassilicato de sódio pentahidratado, Aerosil 380, Sílica coloidal e TEOS.

A fonte dos reagentes na síntese da zeólita NaA afeta a reologia e a cinética química da mistura reacional, e a atividade na superfície do cristal produzindo morfologias diferentes de cristais, estudos semelhantes variando fontes de reagentes foram reportados por Round et al., 1997.

Figura 22 - Micrografias dos materiais sintetizados correspondente a zeólita NaA com diferentes fontes de sílica: (a) Metassilicato - ampliação de 10 kx, (b) Aerosil 380 – ampliação de 5 kx, (c) Sílica Coloidal – ampliações de 5 e 15 kx, (d) TEOS – ampliações de 1 e 2 kx.





O metassilicato de sódio pentahidratado produziu a zeólita NaA com morfologia bem definida na forma de partículas cúbicas e são observadas a partir da síntese hidrotérmica de 4 horas a 100 °C, o que corrobora com os resultados de DRX. Para esta fonte de sílica a zeólita NaA mostrou um tamanho médio de partícula de 2,21 µm e uma estrutura cristalina multifacetada (Figura 22 (a)).

Pode-se observar na Figura 22 (b) (zeólita NaA utilizando a fonte de sílica Aerosil 380) partículas com morfologia característica da zeólita NaA (cúbica) confirmando o resultado de DRX da zeólita NaA apresentado anteriormente. No entanto, é notável a presença de uma variação no tamanho de partículas sem a perda da morfologia cúbica, indicando que o estado estacionário da reação não foi atingido em 4 horas de síntese hidrotérmica. A partir da micrografia da síntese com sílica Aerosil determinou-se 3 faixas de tamanhos de partícula: 1,02 µm – 2,29 µm – 6,49 µm (estes valores foram obtidos a partir das médias aritméticas das partículas).

As micrografias apresentadas nas Figura 22 (c e d) correspondentes as fontes sílica coloidal e TEOS apresentam morfologias com fases concorrentes da zeólita NaA (contaminação de outra estrutura cristalina). Os difratogramas correspondentes das fontes de sílica já evidenciava a manifestação de contaminação, no qual as microscopias auxiliam na identificação desta fase secundária.

Os resultados das análises de MEV mostradas na Figura 22 (c) apresentam uma composição de morfologias de partículas esféricas e cúbicas, o que demonstra a mistura das fases zeolíticas NaA e faujasita (FAU) para a zeólita NaA com fonte de sílica coloidal.

As imagens apresentadas na Figura 22 (d) demonstram a existência de duas estruturas distintas: a morfologia cúbica para fase zeolítica NaA e a morfologia octaédrica para a fase zeolítica Y (contaminação), corroborando com o difratograma (Figura 22 (d)) que indicou a presença da contaminação.

Na Quadro 1 estão compiladas as observações sobre as morfologias dos cristais e as fases obtidas para as zeólitas NaA com diferentes fontes de sílica.

Quadro 1 – Sumário das morfologias dos cristais e fases obtidas na síntese da zeólita NaA.

Amostra	Fonte de alumínio	Fonte do cátion	Fonte de sílica	Morfologia dos cristais Fase pura ou mistura
Síntese da Zeólita NaA	Aluminato de sódio	Hidróxido de sódio	Metassilicato	Cúbica de faces bem definidas. Zeólita NaA fase pura
			Aerosil 380	Cúbica de faces bem definidas. Zeólita NaA fase pura
			Sílica coloidal	Mistura de cubos e esferas, contornos não são bem definidos. Zeólita NaA + FAU
			TEOS	Estruturas octaédricas e cúbicas. Zeólita NaA + Y

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

5.3. Membranas NaA/alfa-alumina: Influência das diferentes fontes de sílica

A caracterização de materiais em particular na forma pó está bem fundamentada e cada vez mais avançada. Contudo, quando se trata da caracterização de membranas cujas condições não são normais são necessários ajustes e adaptações técnicas para que seja possível qualificar e quantificar as propriedades das membranas. E isto é bastante complexo.

Para os estudos das membranas que possuem uma deposição de um outro material na superfície, tais como zeólitas, MOFs, ZIFs, polímeros, etc, e nestes casos específicos a literatura denomina de “suporte cerâmico” a membrana que recebe a deposição do material. A caracterização destes materiais eleva ainda mais a complexidade da investigação do trabalho.

Mesmo tendo possíveis limitações, foi possível realizar adaptações técnicas e elaborar formas de determinar as características das membranas. Minimizar os defeitos na membrana zeolítica ou ZIF é importante durante a síntese, uma vez que os defeitos geralmente reduzem a seletividade da membrana. Todavia, a observação direta de defeitos (na ordem de **microns μ**) em membranas zeolíticas é difícil, com isso, métodos indiretos têm sido utilizados para caracterizar membranas.

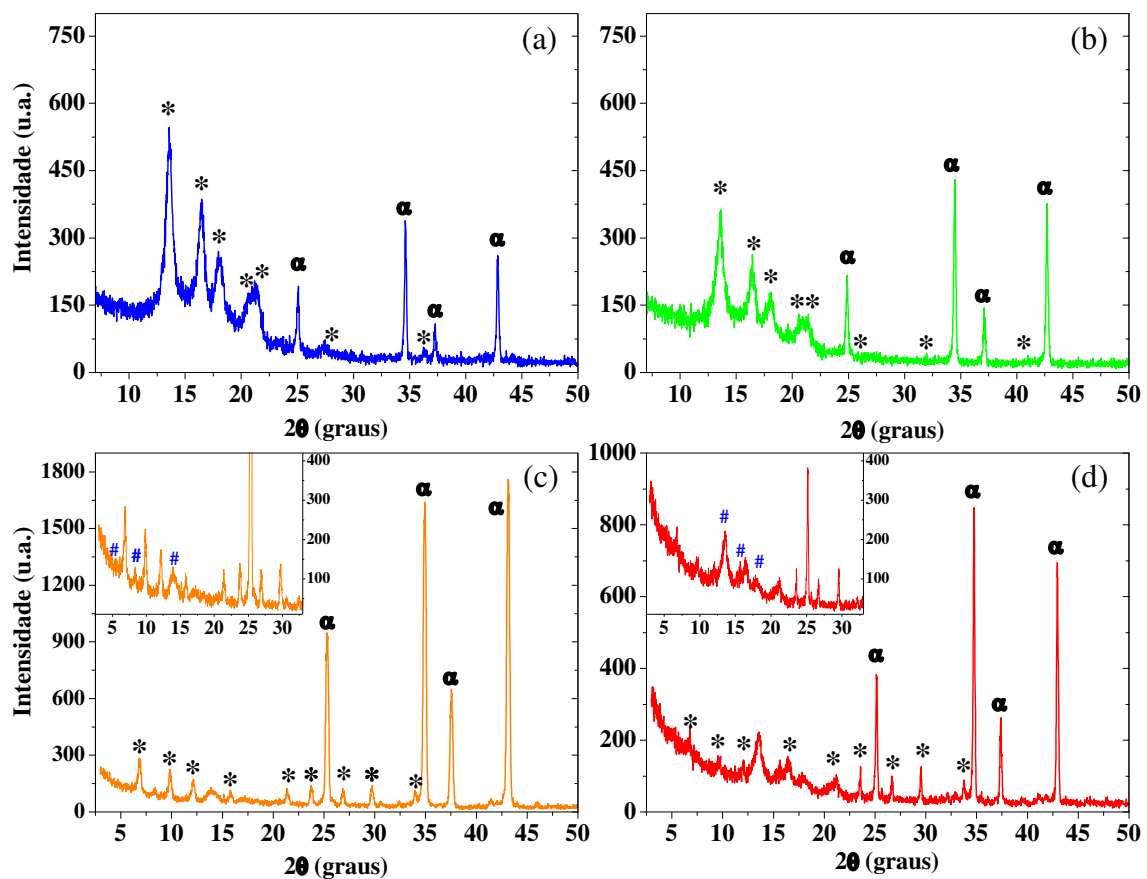
5.3.1. Difração de Raios – X

Quatro fontes de sílica foram utilizadas para obtenção das membranas zeolíticas NaA (método de síntese mencionado na seção 4.2.2), onde a identificação da(s) fase(s) zeolítica(s) e do suporte cerâmico, possíveis morfologias e o grau de cristalinidade foram investigados com uso da difração de raios-x para determinar a melhor fonte de sílica.

Vale ressaltar que para realizar as análises de DRX foi necessário a confecção de um suporte para adequar as membranas na forma de discos, uma vez que a difratometria é uma técnica utilizada para materiais na forma de pó.

Na Figura 23 estão exibidos os padrões de DRX das membranas sintetizadas a partir das diferentes fontes de sílica: (a) Metassilicato de sódio, (b) Aerosil 380, (c) Sílica coloidal, e (d) TEOS, utilizando o método de síntese hidrotérmica.

Figura 23 – Difractogramas das membranas zeolíticas NaA com diferentes fontes de sílica: (a) Metassilicato de sódio pentahidratado, (b) Aerosil 380, (c) Sílica coloidal, e (d) TEOS.



(*) zeólita NaA, (#) estrutura tipo FAU, e (alfa) suporte alfa-alumina.

Como pode ser observado nas Figuras 23 (a), (b), (c) e (d) todos os difratogramas apresentaram picos referentes ao padrão de DRX da zeólita NaA conforme a biblioteca JCPDS nº 39-0222, relativos aos picos característicos em 2θ , respectivamente, $7,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,6^\circ$; $16,2^\circ$; $21,8^\circ$; 24° ; $26,2^\circ$; $27,2^\circ$; 30° ; $30,9^\circ$; $31,1^\circ$; $32,6^\circ$; $33,4^\circ$ e $34,3^\circ$ igualmente reportados por Treacy and Higgins, 2001. No entanto, as sílica Metassilicato de sódio pentahidratado e Aerosil 380 foram as fontes de sílica que não demonstram o aparecimento de fases concorrentes da zeólita NaA, conferindo a estas fontes de sílica como as melhores para obtenção das membranas zeolíticas NaA de forma pura (Mohamed, 2009).

Para as membranas zeolíticas na Figura 23 (c) e (d), pertinentes, as fontes sílica coloidal e TEOS é evidenciado o surgimento de fase contaminante na superfície do suporte cerâmico na síntese da membrana zeolítica NaA, tal impureza refere-se a estrutura tipo FAU (zeólitas Y e X), que corresponde com as bibliotecas JCPDS nº 43-0168 e nº 38-0237. Porém, nem todos os picos alusivos da estrutura tipo FAU se manifestaram como pode ser observado nos difratogramas das fontes de sílica correspondente.

Como pode ser visto nos difratogramas (Figura 23), a intensidade dos picos relacionados a zeólita NaA das membranas zeolíticas partindo das diferentes fontes de sílica nas quais o Metassilicato e Aerosil 380 foram as que mais potencializaram o crescimento da camada zeolítica no suporte cerâmico e, conseqüentemente, uma maior cristalinidade. Além disso, os picos correspondentes ao suporte cerâmico alfa-alumina são menos intensos para as fontes Metassilicato e Aerosil 380 evidenciando ainda mais uma melhora na espessura da camada zeolítica, maior uniformidade da camada na superfície do suporte cerâmico, melhor cristalinidade em relação as outras fontes de sílica, por fim, possivelmente a diminuição dos defeitos intercristalinos.

O efeito das fontes de sílica na cristalinidade das membranas zeolíticas NaA a partir da síntese hidrotérmica a 100°C por 4 horas, foi de fundamental importância para o procedimento de seleção das membranas zeolíticas. Portanto as membranas zeolíticas NaA com fontes de sílica metassilicato de sódio pentahidratado e a Aerosil 380 foram selecionadas.

Em relação a literatura citada nesta seção (Round et al., 1997; Mohamed et al., 2009; Thompson et al., 1982) existem estudos utilizando algumas dessas fontes de sílica e com diferentes metodologias. Todavia, a tese contempla as quatro fontes de

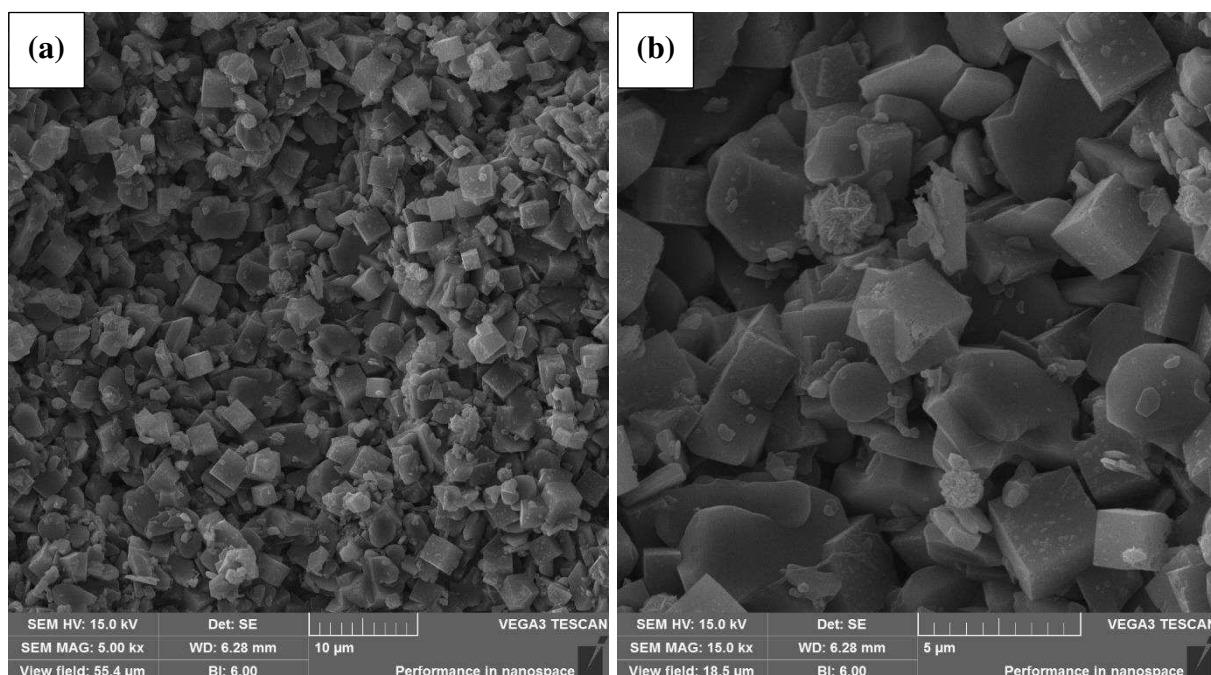
sílica mais utilizadas na área de desenvolvimento das zeólitas, também utiliza metodologia e composição de síntese que nenhum outro trabalho utilizou para produzir as membranas zeolíticas NaA.

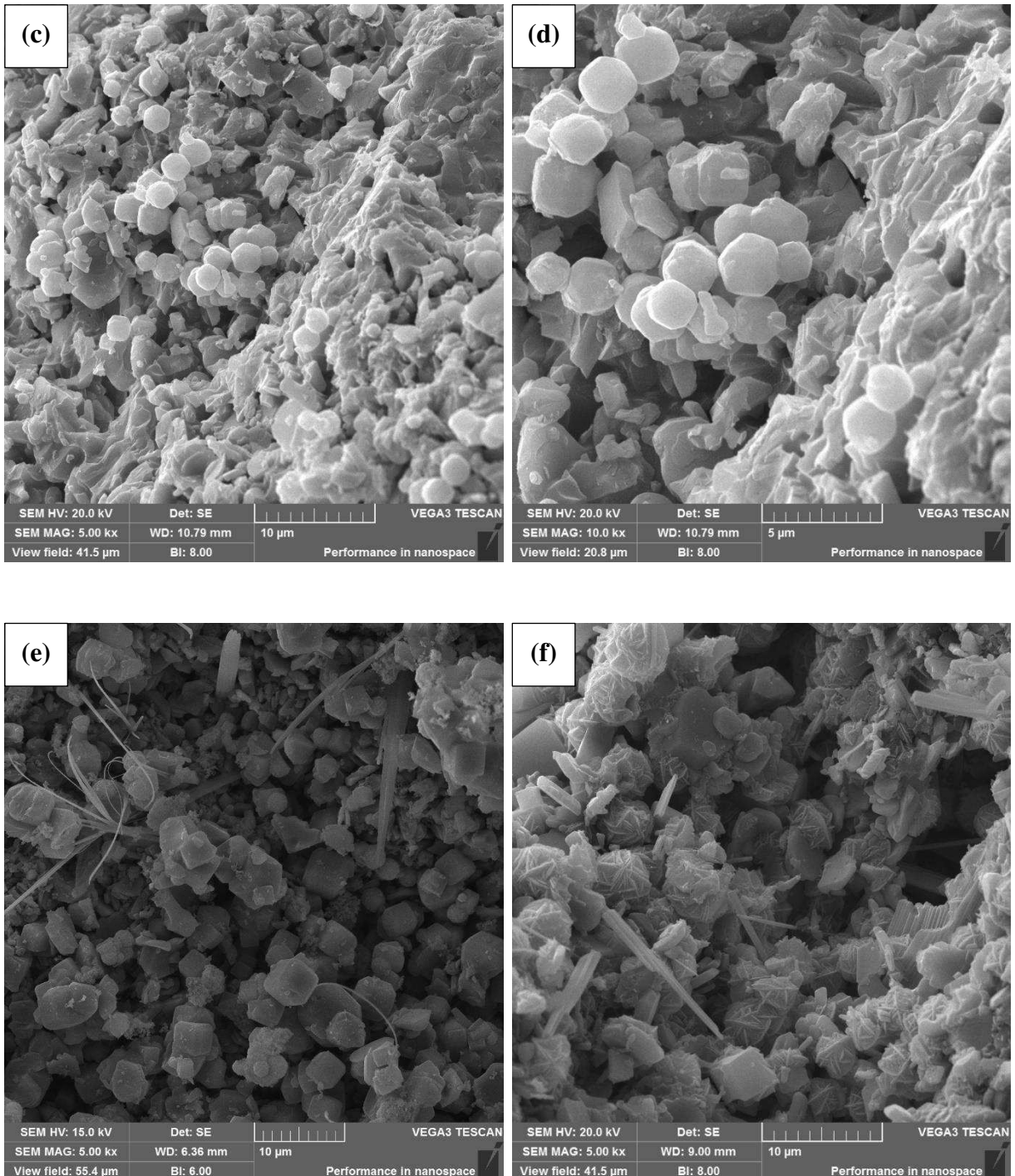
5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 24 estão apresentadas algumas imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) correspondentes as membranas zeolíticas NaA sintetizadas pelo método de síntese hidrotérmica com quatro fontes de sílica: Metassilicato de sódio pentahidratado, Aerosil 380, Sílica coloidal e TEOS.

A morfologia do cristal de zeólita resulta da composição da mistura reacional, do processo de nucleação, da química na superfície do cristal e da cinética do crescimento do cristal. As taxas da reação se correlacionam diretamente com as unidades básicas envolvidas no crescimento do cristal, investigações nesse sentido foi reportado por Fajula, 1990.

Figura 24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das membranas zeolíticas NaA/alfa-Alumina preparadas com diferentes fontes de sílica: metassilicato (a) e (b), Aerosil 380 (c) e (d), Sílica coloidal (e), TEOS (f).





Todas as micrografias da Figura 24 mostram as vistas superiores das membranas zeolíticas através do MEV. Observa-se que a morfologia obtida da membrana zeolítica NaA com metassilicato de sódio pentahidratado como fonte de sílica é cúbica, algo semelhante é obtido pela fonte de sílica Aerosil 380, no entanto, com perfil de partícula mais esférica (Figura 24 (a), (b), (c), (d)). Em relação a deposição da camada zeolítica no suporte cerâmico, percebe-se um melhor

recobrimento nas duas primeiras fontes de sílica (menor espaço intercrystalinos na camada zeolítica).

A membrana zeolítica produto da síntese utilizando a fonte de sílica coloidal consiste em zeólitas com diferentes morfologias (partículas cúbicas - zeólita NaA; esféricas e filetes – possivelmente estrutura FAU). A contaminação e a não homogeneidade da camada zeolítica pode ser proveniente da influência do material do suporte cerâmico (alumina) e também a necessidade de um maior tempo de síntese hidrotérmica, visto que, essa membrana zeolítica possui características da cristalização incompleta para fonte de sílica coloidal na síntese da zeólita NaA (Figura 24 (e)).

Na membrana zeolítica obtida a partir da fonte de sílica TEOS é apresentado como uma mistura de fases da zeólita NaA e zeólita FAU com morfologia multifacetada (Figura 24 (f)). Além disso, verifica-se que essa mistura de zeólitas obtida a partir do TEOS apresenta tamanho de cristal maior que aqueles sintetizados com as outras fontes sílica.

Pode-se destacar que as fontes de sílica têm efeitos importantes nos produtos finais das sínteses. Esses efeitos podem resultar das mudanças de fases (estrutura zeolítica), morfologia, tamanho de partícula e taxa de dissolução das fontes de sílica em ambiente alcalino, que afetam o estado de polimerização, a distribuição e o grau de supersaturação das espécies de silicatos na solução de reação, características semelhantes foram observadas por Li et al., (2001); Mintova e Valtchev (2002).

5.4. Zeólita SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica

5.4.1. Difração de raios – X

A natureza química e física dos reagentes tem um efeito importante na cristalização de zeólitas (Kühl, 1998). A fonte de sílica é o parâmetro que mais influência na síntese da zeólita SAPO-34 e vai influenciar no tamanho de distribuição dos cristais. A sílica coloidal, TEOS e Aerosil 380, como fonte sílica, foram usadas para investigar a influência da natureza da fonte de sílica na cristalização do SAPO-34, tamanho e forma dos cristalitos.

A sílica coloidal é introduzida na mistura reacional em sua forma solubilizada em água e aditivos, portanto, a sua solubilidade desempenha um papel importante

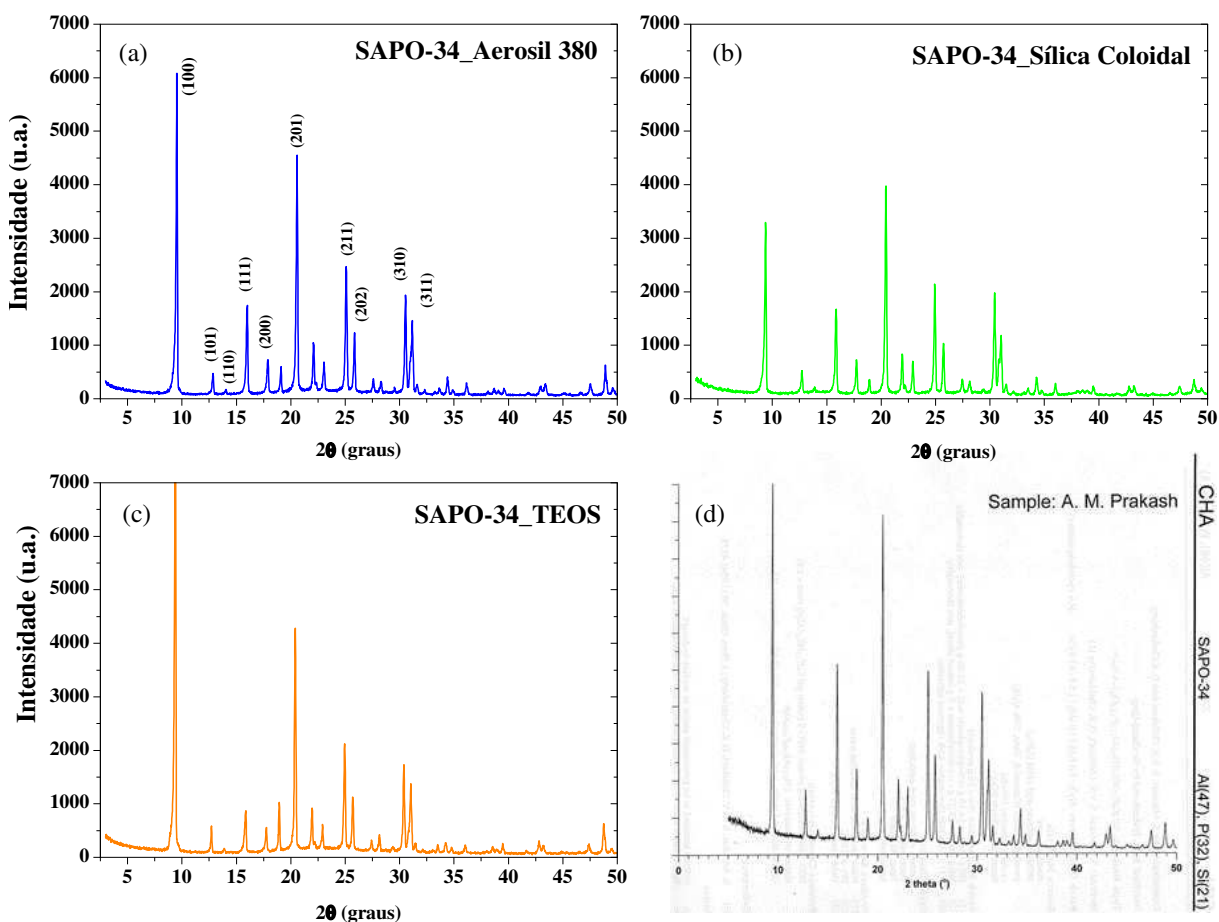
durante a síntese, enquanto isso, a fase orgânica pode dissolver o TEOS e, em seguida, ele pode ser hidrolisado em fase aquosa.

O efeito das diferentes fontes de sílica na síntese hidrotérmica do SAPO-34 é examinado sob os aspectos da influência da cristalinidade do produto final e a morfologia.

Neste estudo a difração de raios – x foi utilizada para a confirmação da presença da zeólita SAPO-34 e pureza das amostras. As análises realizadas foram comparadas com o difratograma padrão IZA que emprega o resultado da síntese do SAPO-34 desenvolvido por Prakash e Unnikrishnan (1994).

Nas Figuras 25 (a), (b) e (c) são apresentados os difratogramas de raios-x das amostras SAPO-34 com distintas fontes de sílica (Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS), nesta ordem. A partir do difratograma padrão do SAPO-34 na Figura 25 (d), verifica-se as amostras sintetizadas independente da fonte de sílica utilizada apresenta a fase tipo Chabazita (CHA), característica da zeólita SAPO-34.

Figura 25 – Difratogramas da zeólita SAPO-34 com diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) sílica coloidal, (c) TEOS e (d) Difratograma padrão IZA.



Analisando os difratogramas (Figura 25) é possível verificar que todos os materiais possuem picos provenientes da fase cristalina da zeólita Chabazita (CHA), que corresponde à peneira molecular SAPO-34, conforme o padrão de DRX do (IZA) com algumas variações na intensidade dos picos.

Verifica-se, que não ocorreu a presença de fases contaminantes na síntese do SAPO-34, mesmo com a modificação da fontes de sílica. Muitos autores relatam a presença de fase concorrente nas sínteses do SAPO-34, como principal contaminação à fase cristalina (AFI) que corresponde a peneira molecular SAPO-5. Desta forma, pode-se considerar que o método de síntese e as fontes de sílica são adequadas para a síntese das membranas zeolíticas SAPO-34.

Observa-se que a amostra sintetizada com a sílica Aerosil 380 apresentou maior intensidade cristalina em relação às outras amostras, sugerindo a formação de maior quantidade de material cristalino pertencente à peneira molecular SAPO-34. Enquanto as outras duas amostras apresentaram intensidade menor, devido a menor reatividade da sílica coloidal e TEOS. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura (Prakashi and Unnikrishnan, 1994) utilizando a morfolina como direcionador.

A Tabela 12 sumariza as sínteses para a zeólita SAPO-34 utilizando a morfolina como direcionador, e o efeito da variação da natureza das fontes de sílica sobre a pureza da fase da zeólita SAPO-34.

Tabela 12– Efeito da fonte de sílica sobre a cristalização da zeólita SAPO-34.

Composição da mistura de partida									
Exp.	P ₂ O ₅	SiO ₂	R	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	Resultado (DRX)	Cristalinidade Relativa
Aerosil 380	1,06	1,08	2,09	30	24	200	24	SAPO-34 puro	100%
Coloidal								SAPO-34 puro	85%
TEOS								SAPO-34 puro	90%

R = Direcionador de estrutura.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Conclui-se que as diferentes fontes de sílica (Aerosil, coloidal e TEOS) possuem diferentes reatividades, mas é possível formar a fase zeolítica SAPO-34

pura. A metodologia adotada foi de extrema importância, principalmente no que diz respeito ao tratamento hidrotérmico realizado em dois estágios de temperatura.

5.4.2. Espectroscopia de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva

A composição elementar da mistura reacional da zeólita SAPO-34 apresentada na metodologia e a correspondente composição final estão representados na forma de óxidos (Alumina, SiO₂ e P₂O₅) e o resultado obtido da análise de FRX-ED apresentado na Tabela 13. A zeólita SAPO-34 utilizada para análise partiu da fonte de sílica Aerosil 380. No APÊNDICE C estão descritos os cálculos para conversão dos resultados da análise de espectroscopia da zeólita SAPO-34.

Tabela 13 – Composição química da zeólita SAPO-34 obtido pelo método de síntese hidrotérmica utilizando como de fonte de sílica Aerosil 380 e analisado por FRX-ED.

Amostra	%Alumina (mássico)	%Alumina (molar)	%P ₂ O ₅ (mássico)	%P ₂ O ₅ (molar)	%SiO ₂ (mássico)	%SiO ₂ (molar)	% Outras impurezas	Si/Al AI/P
Zeólita SAPO-34 (Sintetizada)	38,39	36,32	37,97	25,82	23,53	37,77	0,07	0,52 1,41

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

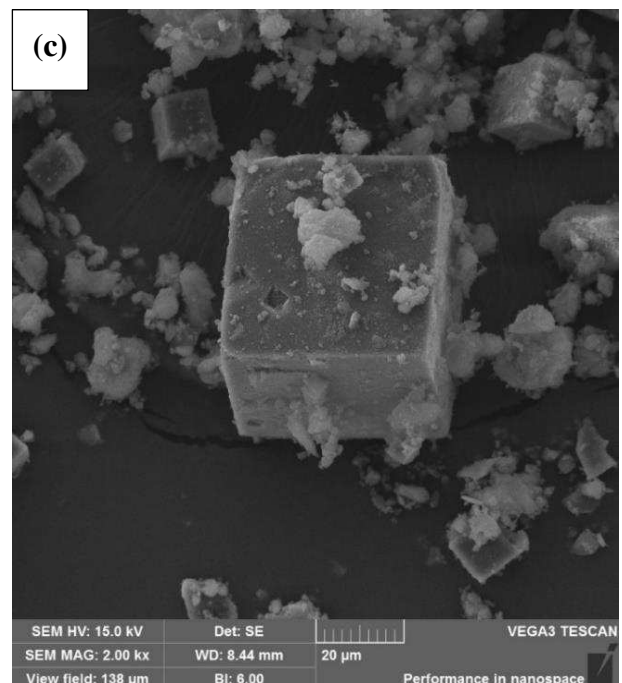
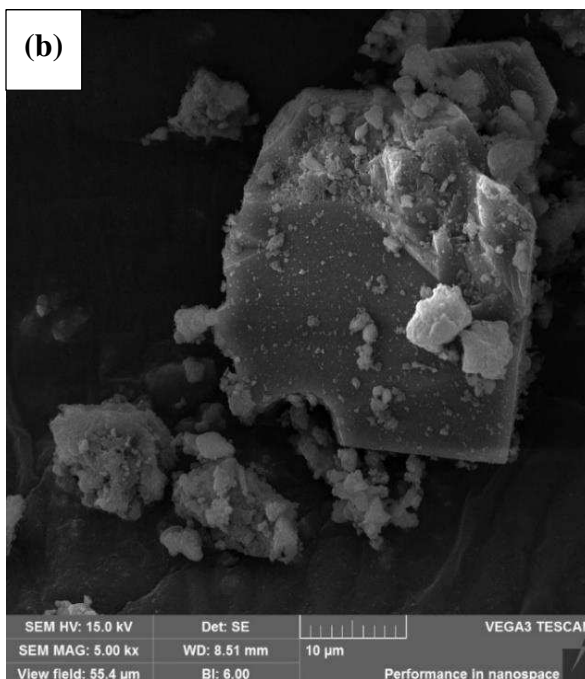
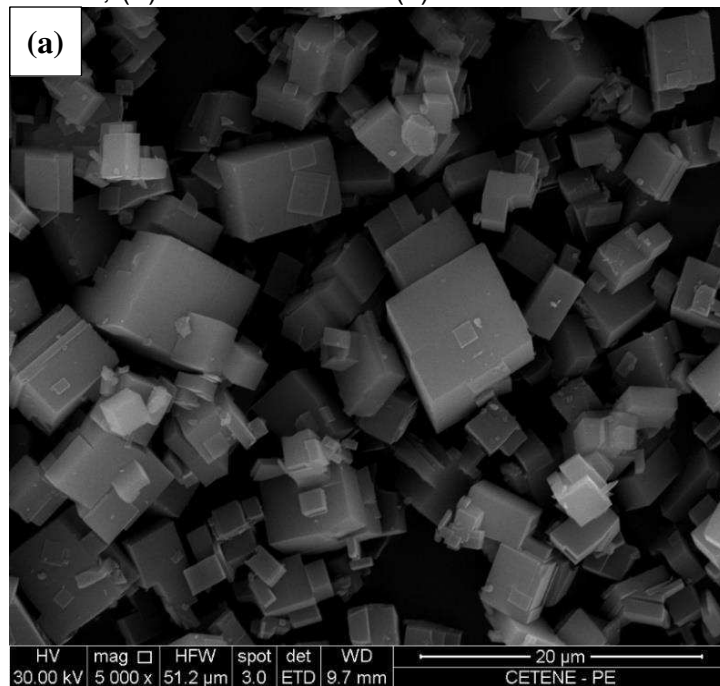
Conforme o resultado obtido a partir da técnica de FRX-ED do produto da síntese do SAPO-34 apresentado na Tabela 13, verifica-se que a zeólita investigada apresentou um aumento na razão Al/P em relação ao valor da mistura reacional teórica (Al/P = 0,83), indicando que o mecanismo de incorporação de silício na estrutura preparada do SAPO-34 ocorreu relativamente por substituição do fósforo, produzindo grupo hidroxila formando uma ponte entre Si e Al (–SiOHAl–). No entanto, é possível a ocorrência de dupla substituição de alumínio e fósforo adjuntos por dois átomos de silício elevando a razão Si/Al, estes dois mecanismos foram relatados por Sastre et al., 1997; Lok et al., 1984; Ashtekar et al., 1994.

Os outros óxidos com teores abaixo de 0,1 % na composição da zeólita não provocam mudanças em suas propriedades sendo consideradas impurezas. No entanto, vale salientar que essas impurezas podem ser provenientes da preparação da amostra para análise de FRX-ED.

5.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura para os materiais SAPO-34 com distintas fontes de sílica (Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS) podem ser observados por meio da Figura 26 (a), (b), (c), nesta ordem.

Figura 26 – Imagens das microscopias da zeólita SAPO-34 com diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) sílica coloidal e (c) TEOS.



Com respeito a morfologia da peneira molecular SAPO-34 sintetizada com sílica coloidal e TEOS verifica-se que não originou a morfologia esperada, na qual os cristais da síntese da zeólita com sílica coloidal foi a que apresentou pior formação da estrutura do SAPO-34. Da mesma forma que a síntese com TEOS obteve uma melhora na morfologia, no entanto, apresentou poucos cristais formados completamente.

A partir destas micrografias, fica iminente a necessidade do aumento do tempo de cristalização (síntese hidrotérmica) para as fontes de sílica coloidal e TEOS. Entretanto, mesmo que os cristais não estejam com a morfologia cúbica bem definida, percebe-se uma tendência na formação da estrutura da zeólita SAPO-34. No entanto, mesmo a não formação da morfologia com as fontes de sílica coloidal e TEOS, os seus respectivos difratogramas confirmam que o material sintetizado é SAPO-34, com isso, não foram descartadas a hipótese da síntese da membrana zeolítica SAPO-34.

Ao contrário das outras duas fontes de sílica utilizadas, a zeólita SAPO-34 preparada com Aerosil 380 apresentou a melhor cristalinidade com a formação da estrutura cúbica perfeita. A princípio a fonte de sílica Aerosil 380 tem uma melhor formação na membrana zeolítica SAPO-34, a partir destes resultados.

Essas mudanças na morfologia revelaram que o efeito de diferentes fontes de sílica desempenha um papel crucial no controle de forma e tamanho dos cristais do SAPO-34 devido a diferentes taxas de solubilidade e reatividade das fontes de sílica. De fato, o mesmo fenômeno que a fonte de sílica influencia o tamanho das partículas da zeólita SAPO-34, já foi relatado por Askari (2012) que demonstra que os cristais se formaram usando TEOS como fonte de sílica são muito menores do que obtido por outras fontes de sílica, no entanto, utilizando outras condições de síntese.

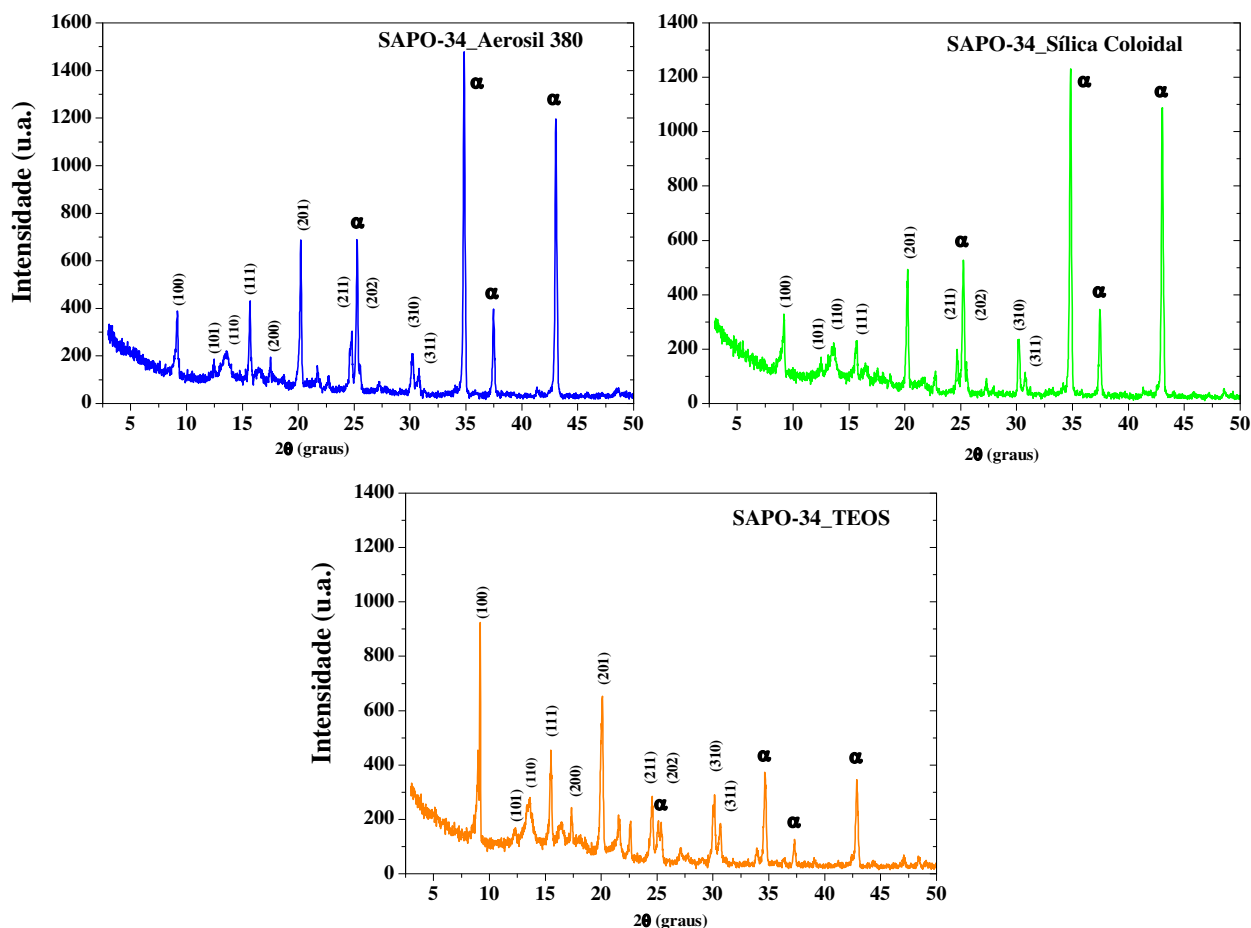
5.5. Membranas zeolítica SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica

5.5.1. Difração de Raios – X

Nas Figuras 27 (a), (b) e (c) estão apresentados os difratogramas das membranas zeolíticas SAPO-34 a partir das diferentes fontes de sílica (Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS). Todos os padrões de DRX correspondem a estrutura chabazita (Szostak, 1992), que é a estrutura típica da zeólita SAPO-34. Os picos estão

de acordo com difratogramas (DRX) SAPO-34 relatados na literatura (Li et al., 2004; Carreon et al., 2008b; Li et al., 2008b; Heyden et al., 2008).

Figura 27 – Difratogramas das membranas zeolíticas SAPO-34 a partir de diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) Sílica coloidal e (c) TEOS.



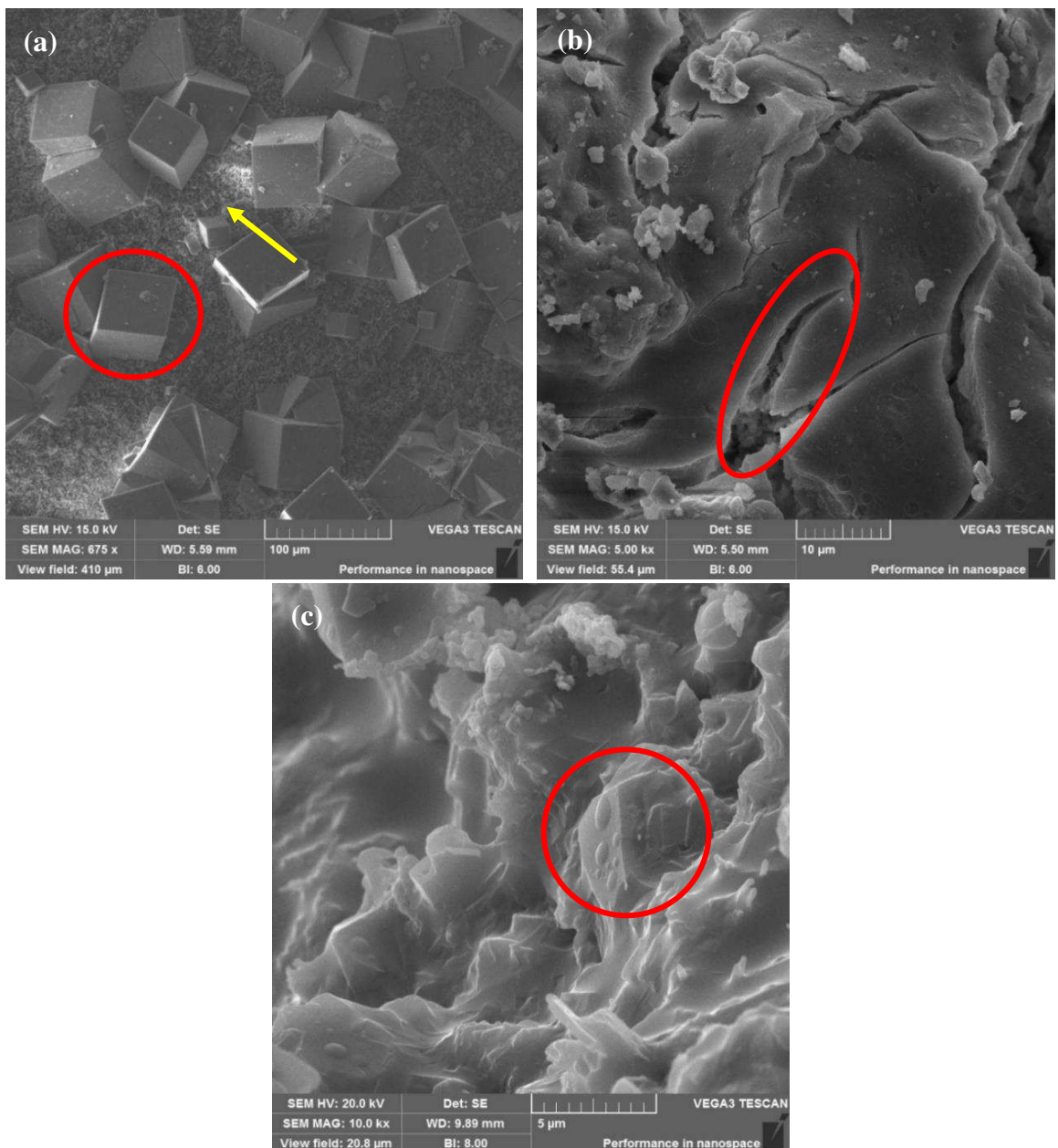
Nos difratogramas das membranas zeolíticas (SAPO-34/alfa-alumina) obtidas através do método de síntese hidrotérmica observou-se a presença da fase cristalina da zeólita SAPO-34, conforme resultados apresentados na seção 5.4 (Zeólita SAPO-34: Influência das diferentes fontes de sílica). Pôde-se observar também a presença dos picos característicos da alfa-Alumina em $2\theta = 25-45^\circ$, conforme ficha padrão JCPDS Card N. 10 - 0173. O difratograma do suporte cerâmico alfa-Alumina foi apresentado anteriormente na seção suportes cerâmicos.

A formação dos picos característicos da zeólita SAPO-34 e os da alfa-alumina confirmaram a formação da estrutura da membrana zeolítica (SAPO-34/alfa-alumina), independentemente da fonte de sílica utilizada.

5.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 28 (a), (b) e (c) estão apresentadas algumas imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) correspondentes as membranas zeolíticas SAPO-34 sintetizadas a partir de síntese hidrotérmica com três fontes de sílica distintas: sílica Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS.

Figura 28 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das membranas zeolíticas SAPO-34 a partir de diferentes fontes de sílica: (a) Aerosil 380, (b) Sílica coloidal e (c) TEOS.



As microscopias apresentam as imagens das membranas zeolíticas SAPO-34 obtidas a partir das diferentes fontes de sílica e tratamento hidrotérmico a temperatura de 200 °C.

Observa-se que as imagens superficiais das membranas zeolíticas SAPO-34 sintetizadas (Figura 28 (a), (b) e (c)) mostraram materiais zeolíticos com diferentes morfologias. Pode-se destacar:

- (i) Sílica Aerosil 380: A imagem da superfície da membrana (Figura 28a) mostra cristais cúbicos de zeólita SAPO-34 grandes bem evidentes (aprox. 60 µm de diâmetro), no entanto, é perceptível que o suporte de alfa-alumina possui uma camada homogênea de partículas de SAPO-34 de aproximadamente 1 µm de diâmetro (seta).
- (ii) Sílica coloidal: A imagem da superfície da membrana (Figura 28b) apresenta cracks (defeitos inter cristalinos) na membrana zeolítica, defeitos estes na ordem de micrómetros. A morfologia cúbica do SAPO-34 não foi identificada na superfície da membrana zeolítica. Contudo, o DRX e MEV só podem indicar se uma membrana zeolítica sintetizada foi formada ou não no suporte, mas não pode confirmar a qualidade da membrana zeolítica. Das et al., 2012 relatou que as principais fontes de poros não zeolíticos são resultantes de fissuras e defeitos da camada da membrana, em que a principal causa das fissuras deve-se à falta de boa aderência entre a camada de zeólita e a superfície do suporte de alfa-alumina.
- (iii) TEOS: A imagem da superfície da membrana (Figura 28c) revela uma camada densa e homogênea de SAPO-34 no suporte alfa-alumina e sem o aparecimento de defeitos ou fissuras. A morfologia do SAPO-34 fica caracterizada como a densificação de partículas, contudo, é notório a visualização de arestas e vértices da morfologia cúbica da chabazita (CHA).

Na Tabela 14 estão apresentados os dados mais importantes relatados na literatura sobre as sínteses das membranas zeolíticas SAPO-34.

Tabela 14 – Resumo dos dados mais importantes relatados em sínteses de membranas zeolíticas SAPO-34.

Condições de síntese	Fonte de sílica	Direcionador	Método de síntese	Tipo de suporte	Ref.
185 °C 20 h	coloidal	TEAOH	Cristalização In situ	alfa-alumina	Li et al., 2004.

170 °C 48 h a 120 h	coloidal	morfolina	Hidrotérmica	Argila- alumina	Das et al., 2012.
220 °C 24 h	coloidal	TEAOH	Rubbing	Aço- inoxidável	Venna e Carreon, 2011.
200 °C 24 h	Aerosil 380 Coloidal TEOS	morfolina	Hidrotérmica	alfa- alumina	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

A partir da Tabela 14, constata-se diferentes fontes de sílica, direcionadores, métodos e tipos de suportes na literatura.

5.6. Estrutura de imidazolato zeolítico – 8: Influência dos métodos de síntese

Algumas subfamílias dos ZIFs vêm rebendo maior destaque, como o ZIF-8 e o ZIF-67, devido as suas aplicações funcionais potenciais no armazenamento de gases, catálise e de separação de gases. O ZIF-8 ($Zn(mIm)_2 \cdot 2H_2O$, $mIm = 2$ -metilimidazol) é um dos materiais mais representativos da subfamília ZIF. É um MOF com elevada estabilidade que tem atraído grande interesse devido à gama de aplicações às quais pode ser submetida. Este material exibe uma elevada área superficial de $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, estabilidade térmica até 420 °C e diâmetros de poros relativamente elevado, cerca de 11 Å (Park et al., 2006; Hayashi et al., 2007; Huang et al., 2006).

No presente estudo, ZIF-8 foi sintetizado utilizando dois métodos distintos. No método 1 foram utilizados como solventes o metanol e água e o tempo de síntese utilizado foi de 2 horas. Enquanto, no método 2 somente foi utilizado o solvente metanol e o tempo de síntese foi de 1 hora. As propriedades físico-químicas dos produtos obtidos foram comparadas.

5.6.1. Difração de raios – X

Nas Figuras 29 e 30 estão apresentados os padrões de DRX das amostras sintetizadas (ZIF-8 – método 1 e ZIF-8 – método 2). A comparação destes difratogramas com o padrão simulado a partir dos dados da estrutura ZIF-8 publicadas em Park et al., 2006 indicando que os produtos são cristalinos e sem impurezas.

Figura 29 – Difratoograma da estrutura metalorgânica ZIF-8 método 1.

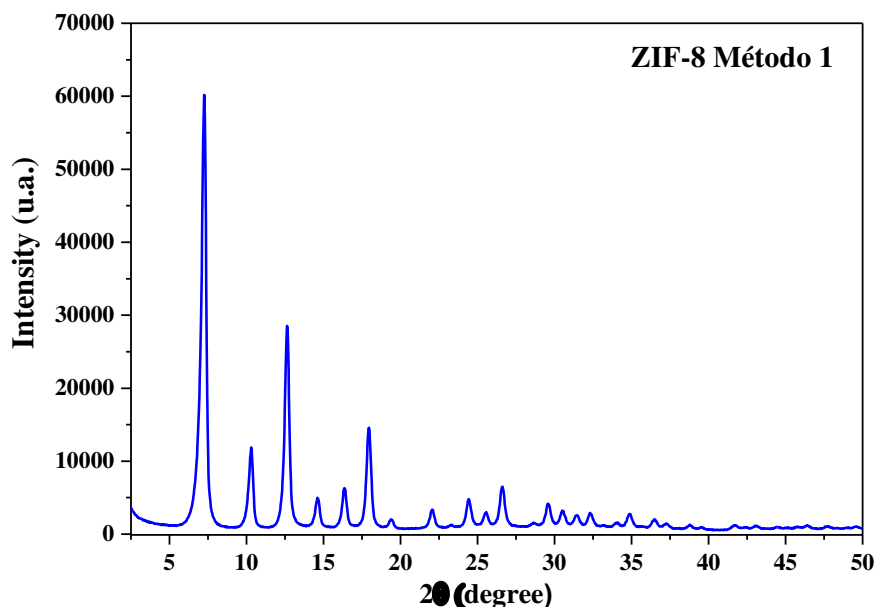
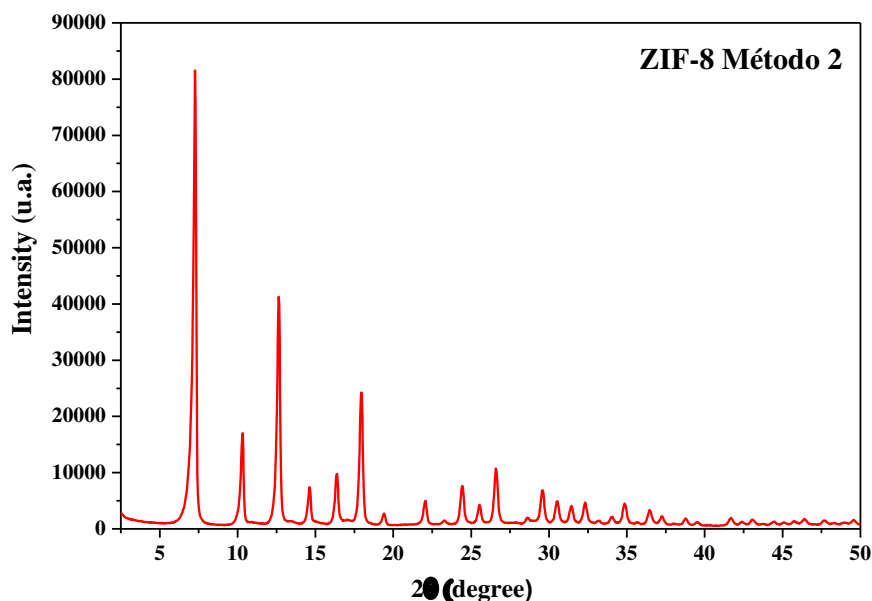


Figura 30 – Difratoograma da estrutura metalorgânica ZIF-8 método 2.



Os DRXs do ZIF-8 (Figuras 29 e 30) também determinou a característica cristalina, devido a presença de picos de alta intensidade ($7,36^\circ$) e outros de média intensidade ($10,46$ e $12,78^\circ$). Os picos $7,36$; $10,46$ e $12,78^\circ$, referentes a um cubo de corpo-centrado, correspondem às reflexões 011, 002 e 112.

Fica evidente a presença de um pico em $2\theta = 7,36$ que representa o plano (011) principal referente a morfologia sodalita do ZIF-8 (Park, et al., 2006 e Venna et al., 2010b).

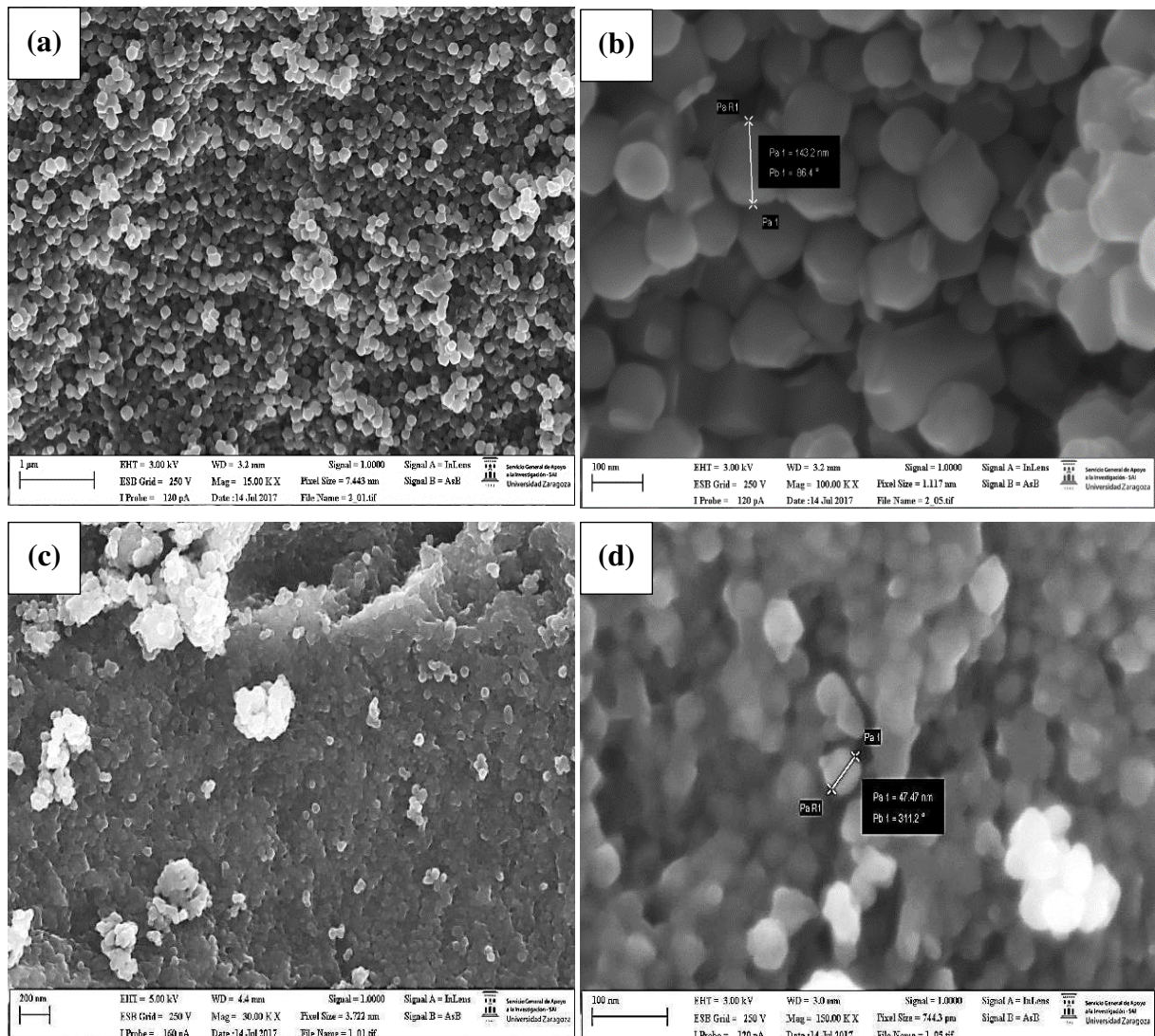
Os dois métodos utilizados para síntese da ZIF-8 (métodos 1 e 2) foram eficazes. Analisando os difratogramas constata-se altos níveis de cristalinidade que é identificado pela intensidade dos picos, evidenciado pelo pico $7,36^\circ = 80k$ e $60k$ de intensidades (k fator de multiplicação de 1000), respectivamente.

É possível identificar através dos difratogramas (Figuras 29 e 30) que o ZIF-8 sintetizado pelo método 2 apresentou maior cristalinidade.

5.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura para os materiais sintetizados que estão ilustrados na Figura 31: ZIF-8 obtido pelo método 1 (a) e (b); e ZIF-8 obtido pelo método 2 (c) e (d).

Figura 31 – Imagens das amostras da ZIF-8: (a) e (b) método 1, (c) e (d) método 2.



Imagens representativas de MEV do ZIF-8 obtidas pelo método 1 são apresentadas nas Figuras 31 (a) e (b), em que o tamanho de partícula é aproximadamente 140 nm, e a morfologia apresenta bordas bem definidas e com a morfologia típica dodecaédrica rômica (Laínez et al., 2016).

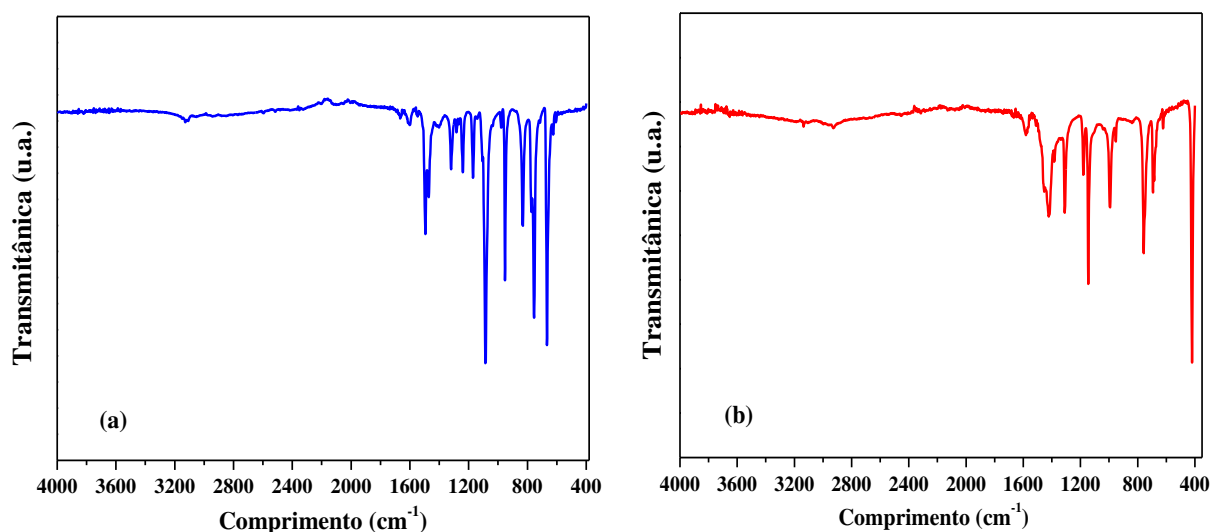
O ZIF-8 obtido a partir do método 2, (Figuras 31 (c) e (d)) revela que o produto consiste em nanopartículas isométricas com extremidades bem definidas (cristais no plano 011 são reportados com a morfologia dodecaédrica rômica, forma adotada pelos nanocristais ZIF-8) e uma distribuição estreita de tamanho, com tamanho de partículas de 47 nm. Este resultado está muito próximo do tamanho de nanocristais preparados por Cravillon et al., 2009.

Os resultados apresentados estão em consonância com trabalhos prévios da literatura (Laínez et al., 2016 e Cravillon et al., 2009).

5.6.3. Espectroscopia na região do Infravermelho

As análises de IV das amostras sintetizadas (ZIF-8 – método 1 e ZIF-8 – método 2) estão apresentadas na Figura 32 (a) e (b) respectivamente, onde os espectros estão definidos na região de 4000 – 400 cm^{-1} .

Figura 32 – Espectros na região do Infravermelho a partir do método 1 (a) e do método 2 (b) na região de 4000 – 40 cm^{-1} .



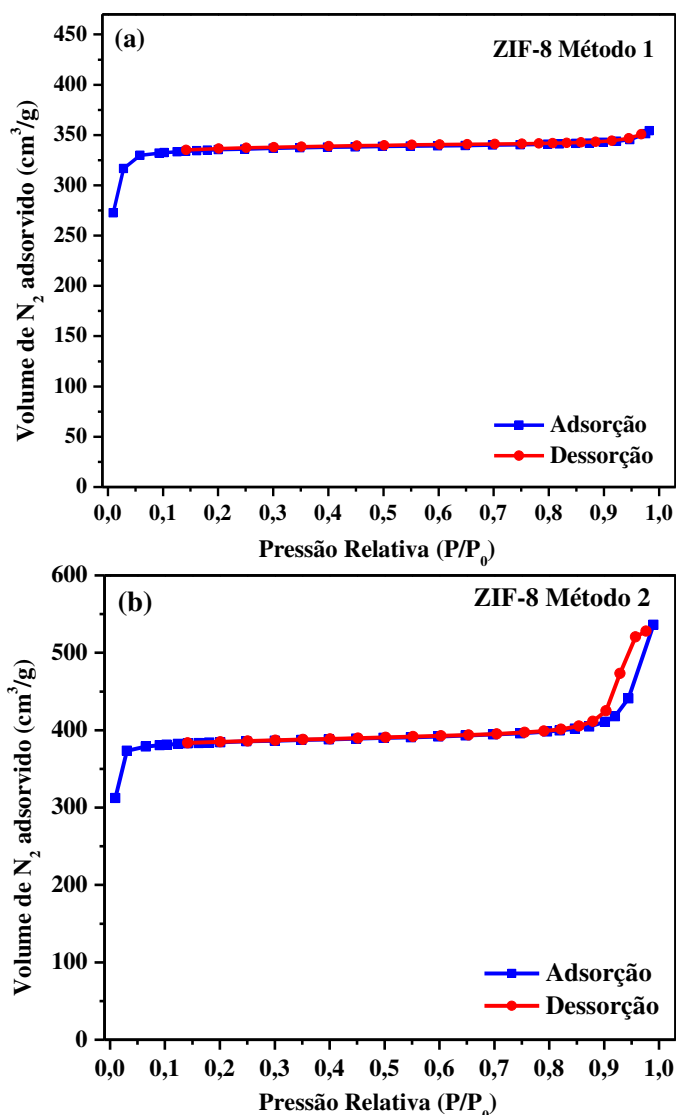
Analisando os espectros de infravermelho na faixa de 4000 - 400 cm^{-1} para as amostras sintetizadas (ZIF-8 – método 1 e ZIF-8 – método 2), verifica-se que nas duas amostras os espectros mostram bandas de absorção referentes a estiramento C-H de compostos aromáticos, deformação axial assimétrica e estiramento de C-H alifáticos em torno de 3132, 2962 e 2936 cm^{-1} referente ao anel, respectivamente. Em 1670 cm^{-1} é verificada a banda do estiramento de C=C. Enquanto as bandas de absorção C-N, foram observadas na região de 1100 a 1400 cm^{-1} . Várias bandas espectrais observadas na faixa de 1350 a 900 cm^{-1} que poderiam ser atribuídas à inclinação do anel no plano e os picos em 760 e 690 cm^{-1} foram associados à flexão sp^2 do aromático da ligação C-H. Finalizando, foi observada uma banda forte a 421 cm^{-1} que corresponde ao alongamento do Zn-N, uma vez que os átomos de zinco na estrutura do ZIF-8 se ligam a átomos de nitrogênio do ligante 2-metilimidazol durante a formação do ZIF-8 (Liu et al., 2016; He et al., 2014, Park et al., 2006).

5.6.4. Análise Textural por Adsorção Física de Nitrogênio

As amostras sintetizadas (ZIF-8 – método 1 e ZIF-8 – método 2) foram obtidas com sucesso e com alta cristalinidade, com isso, foram submetidas à adsorção física de nitrogênio e a partir da qual foram determinadas suas propriedades texturais.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 do ZIF-8 obtidos pelos métodos 1 e 2 estão apresentadas na Figura 33.

Figura 33 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C do ZIF-8 obtido pelo método 1 (a) e do ZIF-8 obtido pelo método 2 (b).



As propriedades de adsorção das amostras foram investigadas e isotermas típicas do tipo I foram obtidas para as duas amostras, que evidencia a natureza microporosa dos materiais.

As medidas de adsorção de N₂ mostra isoterma do tipo I. O aumento no volume adsorvido a pressões relativas baixas é devido a presença de microporos, enquanto o segundo patamar a altas pressões relativas indica a existência de meso/macroporosidade formadas por empacotamento (packing) de nanopartículas. Os tipos de isotermas foram relatadas por Sing et al. (1985).

Na Tabela 15 estão sumarizados os resultados das propriedades texturais das amostras: valores da área superficial BET (A_{BET}), área superficial Langmuir (A_L), área

superficial externa (A_{ext}), volume total de poros (V_{total}), volume de microporos (V_{micro}) por grama de amostra analisada.

Tabela 15 – Análise Textural por Adsorção Física de N_2 das amostras sintetizadas (ZIF-8 – método 1 e ZIF-8 – método 2).

Amostra	Propriedades Texturais				
	A_{BET} (m^2/g)	A_L (m^2/g)	A_{ext} (m^2/g) ^c	V_{total} (cm^3/g) ^d	V_{Micro} (cm^3/g) ^c
ZIF-8.1 ^a	1003	1474	59,88	0,54	0,49
ZIF-8.2 ^b	1146	1692	69,91	0,83	0,56

^a ZIF-8.1 = método 1 ^b ZIF-8.2 = método 2 ^c A_{ext} e V_{micro} calculados pelo método de t-plot

^c Volume de poros calculado a partir da quantidade de N_2 adsorvido na pressão relativa de $P/P_0 = 0,99$

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Para a amostra sintetizada (ZIF-8 – método 1), os resultados foram os seguintes: o valor do volume de microporos é de $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e as áreas superficiais determinadas pelos métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) e Langmuir são $1003 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1474 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

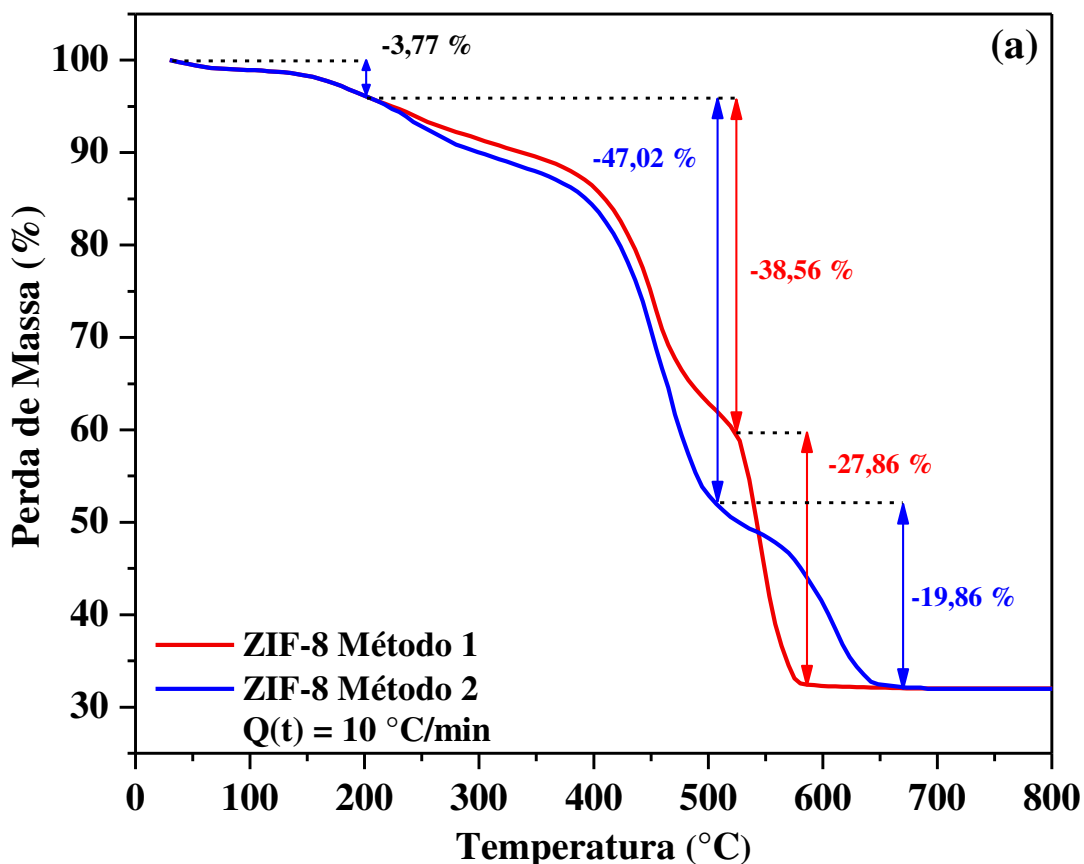
Para a amostra sintetizada (ZIF-8 - método 2), os resultados foram os seguintes: o valor do volume de microporos é $0,56 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e as áreas superficiais obtidas por BET e Langmuir são $1146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1692 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

No artigo publicado por Pan et al., (2011a) sobre a síntese do ZIF-8 a temperatura ambiente, foram obtidos os valores de $A_{BET} = 1079 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $A_L = 1173 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_{micro} = 0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Portanto, os resultados das propriedades texturais estão de acordo com a literatura (Cravillon et al., 2009; Huang et al., 2006; Nune et al., 2010; Park et al., 2006).

5.6.5. Análise Termogravimétrica

As Figuras 34 (a) e (b) apresentam respectivamente as curvas de TG das amostras sintetizadas (ZIF-8 – método 1 e ZIF-8 – método 2).

Figura 34 – Curvas das análises termogravimétrica: (a) ZIF-8 – método 1 e (b) ZIF-8 – método 2 das amostras.



Essas análises foram realizadas sob atmosfera controlada de gás N_2 e uma taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

As curvas de TG evidenciou uma pequena perda de massa de 3,77 % na temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$, tanto para a amostra sintetizada pelo método 1, como para a amostra sintetizada pelo método 2. Esta perda pode ser atribuída à remoção de moléculas hospedeiras (por exemplo, metanol e água) das cavidades e algumas espécies (por exemplo, Hmim) das superfícies dos nanocristais.

Após atingir $200\text{ }^\circ\text{C}$, a amostra de ZIF-8 sintetizada pelo método 1, observa-se a ocorrência de duas perdas de massa endotérmicas íngremes: a primeira perda de

massa com valor de 38,56 % e constante até 525 °C, na qual sugere-se o início da instabilidade dos nanocristais de ZIF-8. A segunda perda de massa de 27,86 % que termina próximo de 600 °C corresponde à remoção (decomposição) das moléculas ligantes orgânicas da estrutura do ZIF-8, indicando o colapso da estrutura metalorgânica. A partir de então, a amostra apresenta decaimento lento, de baixa resolução, sem picos aparentes, provavelmente referentes a decomposição térmica da fração inorgânica da ZIF-8, até a formação de óxido de zinco.

Para a amostra de ZIF-8 sintetizada pelo método 2, foi possível evidenciar dois patamares de perda de massa após 200 °C, no entanto, a primeira perda de massa a 500 °C foi de 47,02 % e a segunda perda de massa foi 19,86 % terminando próximo de 700 °C. A partir de então, a amostra apresenta decaimento lento, de baixa resolução, sem picos aparentes, supostamente referentes a decomposição térmica da fração inorgânica da ZIF-8, até a formação de óxido de zinco.

Identifica-se diferenças de perdas de massa entre os resultados das duas amostras, conforme apresentado, e estão relacionadas aos tamanhos de partículas, conforme apresentado na seção dos resultados de MEV.

Estes resultados estão em consonância com trabalhos anteriores de pesquisadores importantes na área indicando que o ZIF-8 é mais estável em ambientes inertes (Yin et al., 2015; James et al., 2016).

5.6.6. Análise Elementar CHN

Os resultados da composição química dos materiais sintetizados para os dois métodos, estão sumarizados na Tabela 16.

Tabela 16 – Dados das microanálises elementar CHN.

Amostras	Zn^c	C	H	N
ZIF-8.1^a	28,47 %	42,1 %	4,81 %	24,62 %
ZIF-8.2^b	28,54 %	41,94 %	4,83 %	24,69 %

^a ZIF-8.1 = método 1 ^b ZIF-8.2 = método 2 ^c cálculo da composição Zn foram realizados por diferença de Zn(Hmim)₂

Para a amostra sintetizada (ZIF-8 – método 1), os resultados foram os seguintes: teores de 42,10 % de carbono, 4,81 % de hidrogênio e 24,62 % de Nitrogênio e por diferença 28,47 % de zinco.

Na amostra sintetizada (ZIF-8 – método 2), os resultados foram os seguintes: teores de 41,94 % de carbono, 4,83 % de hidrogênio e 24,69 % de Nitrogênio e por diferença 28,54 % de zinco.

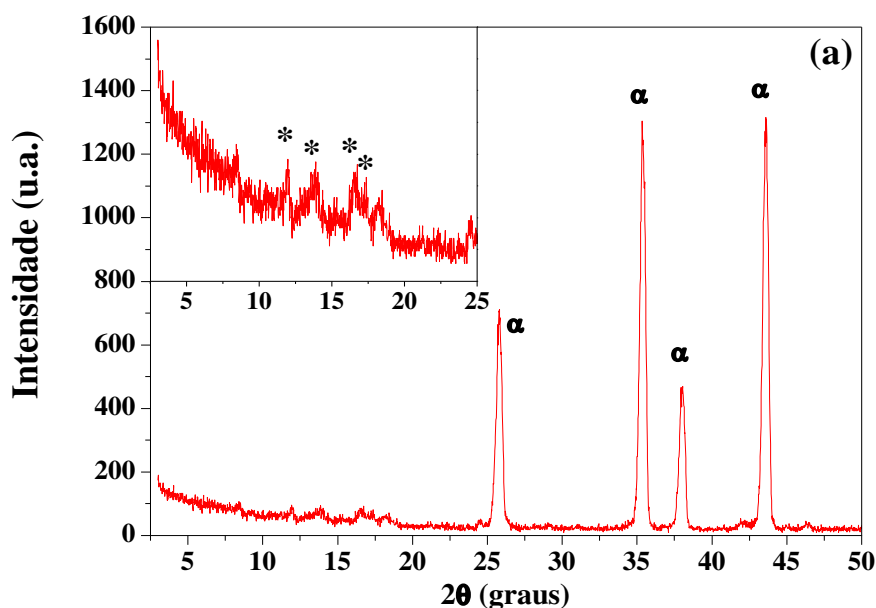
As composições elementares do ZIFs são bastantes semelhantes para os dois métodos de síntese e estão de acordo com a literatura (Laínez et al., 2016; Cravillon, 2009).

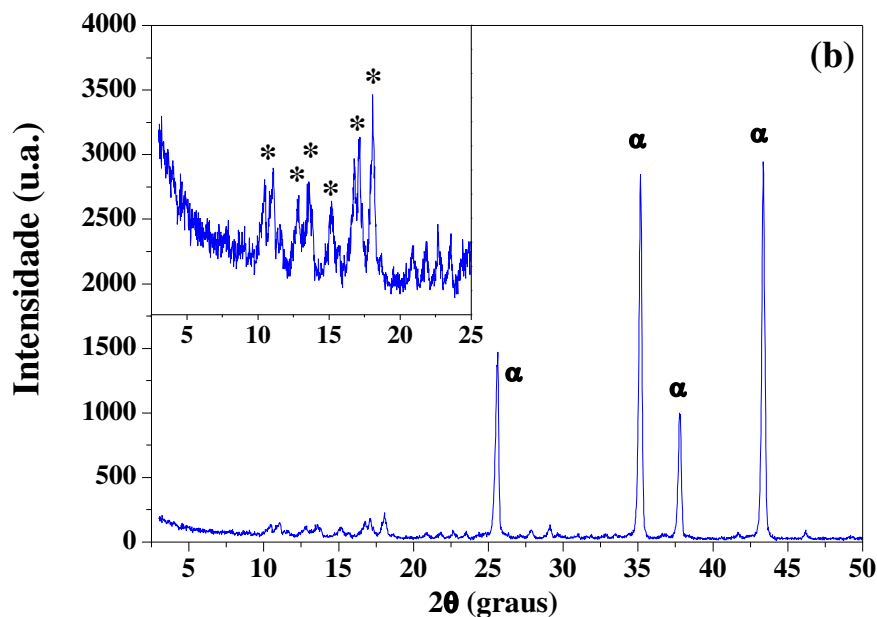
5.7. Membranas ZIF-8/alfa-Alumina: Estudo da influência dos métodos de síntese

5.7.1. Difração de raios – X

As análises de difração de raios X das membranas MOFs: ZIF-8/alfa-Alumina, obtida pelo método 1 e ZIF-8/alfa-Alumina, obtida pelo método 2, estão apresentadas nas Figuras 35 (a) e (b), respectivamente.

Figura 35 – (a) Difratogramas das membranas MOFs: ZIF-8/alfa-Alumina, obtida pelo método 1 e (b) ZIF-8/alfa-Alumina, obtida pelo método 2.





Na Figura 35 (a) está apresentada a confirmação da formação da estrutura da membrana MOF (ZIF-8/alfa-Alumina), realizada neste trabalho em decorrência da síntese sovotérmica pelo método 1. Pode-se observar distintamente a identificação dos picos relacionados à fase ZIF-8 (*) de acordo com a literatura (Laínez et al., 2016). E os picos relacionados à fase correspondente da alfa-Alumina de acordo com a ficha padrão JCPDS Card nº 10 - 0173.

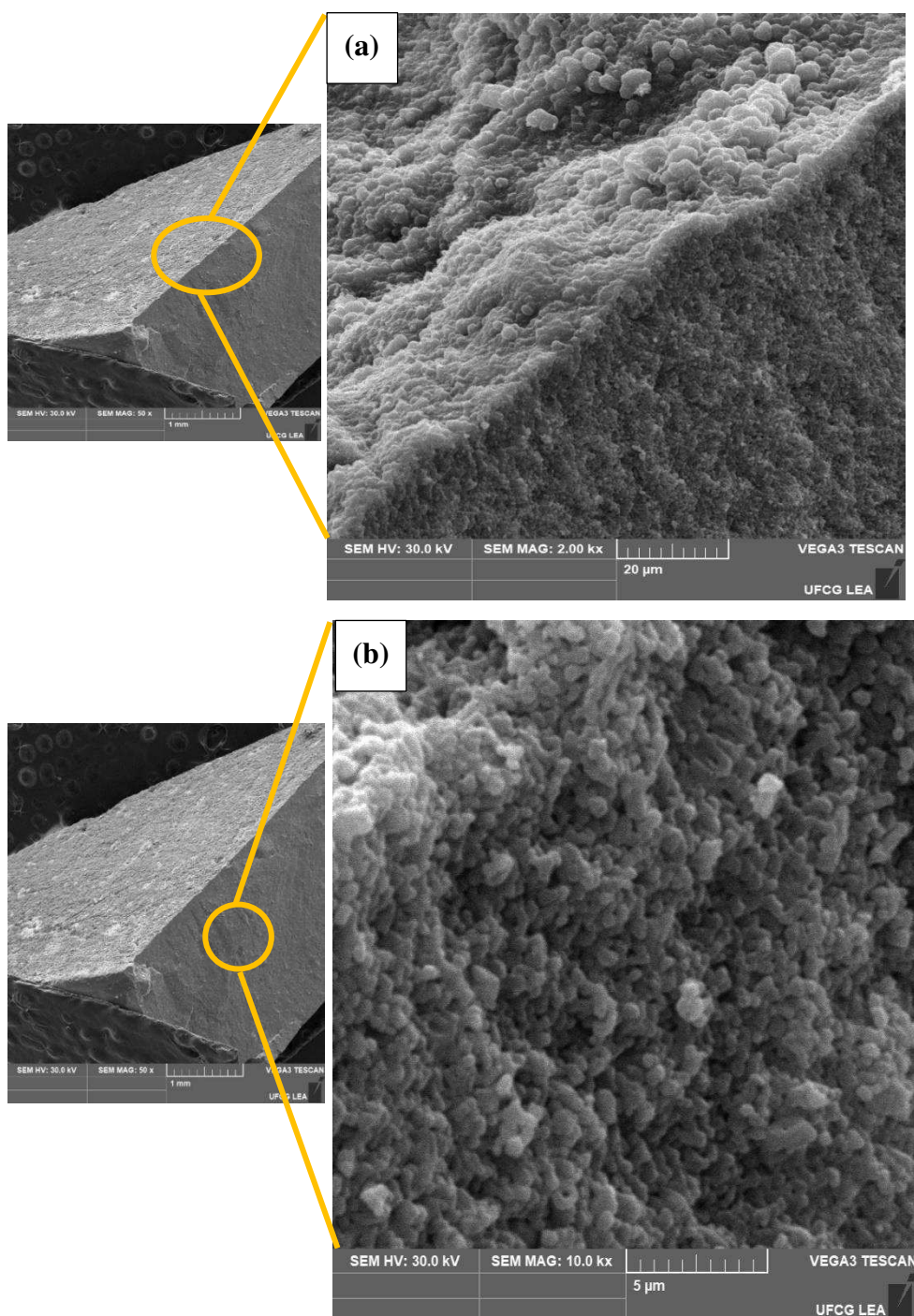
Na Figura 35 (b) está ilustrada a confirmação da formação da estrutura MOF (ZIF-8/alfa-Alumina), realizada neste estudo a partir da síntese sovotérmica pelo método 2, picos relacionados ao ZIF-8 foram relatados na literatura (Cravillon et al., 2009).

Evidencia-se o comportamento similar ao Método 1, porém, os picos característicos do ZIF-8 na membrana MOF para o método 2 estão relativamente mais intensos e, portanto, mais cristalinos.

5.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 36 (a) e (b) representam as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da membrana MOF (ZIF-8/alfa-Alumina), obtida pelo método 1.

Figura 36 – Imagens da membrana MOF (ZIF-8/alfa-Alumina), obtida pelo método 1: (a) superfície da membrana ZIF-8 e (b) seção transversal.



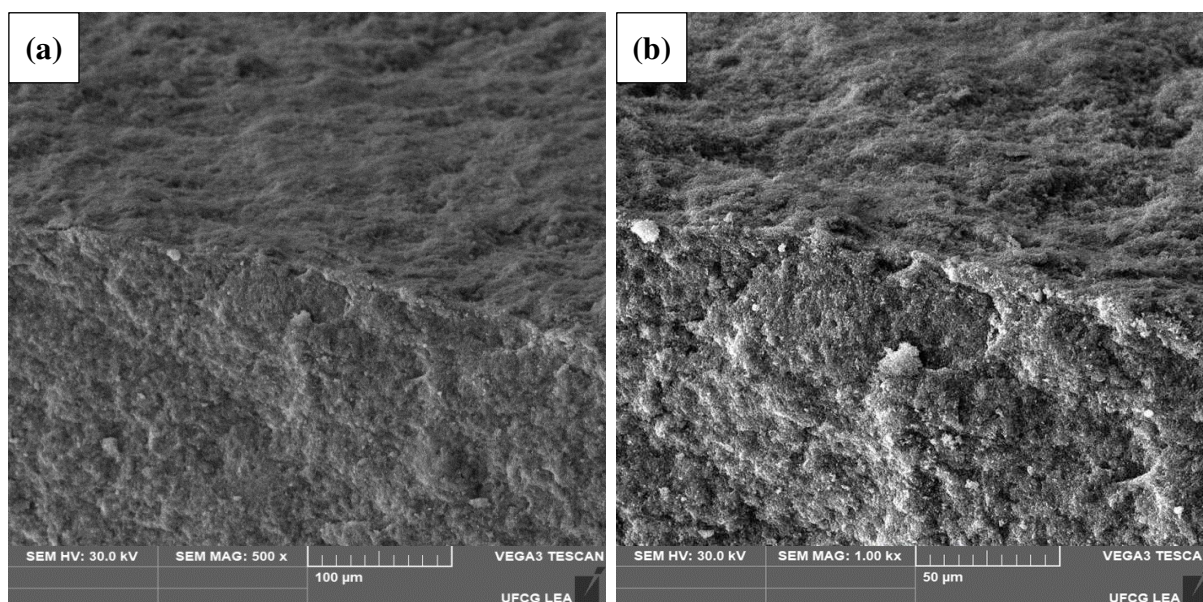
Na superfície do suporte cerâmico (alfa-Alumina) observa-se uma estreita distribuição dos nanocristais de ZIF-8 (Figura 36 a) com poucos espaços não preenchidos (defeitos inter cristalinos e livre de fissuras). A morfologia dos nanocristais nesse caso é similar à observada na Figura 31 (a) e (b) (micrografias do ZIF-8), portanto a morfologia de ZIF-8 é predominante.

Também é possível observar que a estrutura do ZIF-8 está íntegra e homogênea ao longo das seções superior e transversal, concordante com as publicadas para esse material na literatura (Li et al., 2013; Pan and Lai, 2011b).

Na Figura 36b apresenta-se uma micrografia da secção transversal (fraturada) da membrana zeolítica, em que pode-se observar a formação de três regiões distintas (I, II e III). Na região (I), verifica-se a formação de um filme MOF constituído de nanocristais de ZIF-8. Na zona (II), observa-se a imagem da interface entre o ZIF-8 e o suporte cerâmico (alfa-alumina), nesta região há uma mistura de nanocristais ZIF-8 e partículas de alumina. Na zona (III) identifica-se a morfologia do suporte cerâmico (alfa-alumina), a imagem apresentada por esta camada está de acordo com as Figuras 15 e 31 referentes ao suporte poroso de alfa-alumina e ZIF-8.

Nas Figuras 37 (a) e (b) estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da membrana MOF (ZIF-8/alfa-Alumina), obtida pelo método 2.

Figura 37 – Imagens da membrana MOF (ZIF-8/alfa-Alumina), obtida pelo método 2: (a) e (b) perfil da superfície e seção transversal da membrana ZIF-8 com diferentes ampliações.



Na superfície do suporte cerâmico (alfa-Alumina) observa-se uma fina camada distribuída de nanocristais de ZIF-8. A partir das microscopias (Figuras 37 a e b) é notório que não apresenta fissuras na superfície da membrana na ordem de micrômetros. A morfologia dos nanocristais nesse caso não foi possível identificar

devido as limitações de ampliações para o microscópio TESCAN VEJA 3. Essas limitações são atribuídas ao tamanho de partículas do método 2 de síntese que produz cristais na ordem nanômetros. Entretanto, no difratograma da Figura 35 (b) verificou-se os picos característicos do ZIF-8 e obteve-se maior intensidade nos picos em relação ao método 1, caracterizando um indício da presença de nanocristais de ZIF-8 na superfície.

6. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados obtidos nesta pesquisa: preparação do suporte cerâmico, síntese das zeólitas e membranas zeolíticas NaA, síntese das zeólitas e membranas zeolíticas SAPO-34 e síntese da estrutura metalorgânica ZIF-8 e membranas ZIF-8 é possível chegar a diversas conclusões.

Preparação do suporte cerâmico (alfa-alumina)

A metodologia da produção dos suportes cerâmicos (alfa-alumina) foi satisfatória, visto que, os suportes não apresentaram fraturas ou deformações visuais pelo MEV, esta melhoria é decorrente do pré e pós-tratamentos realizados. A remoção das impurezas diminuiu a probabilidade de defeitos inerentes ao óxido ferro entre outros.

O polimento dos suportes cerâmicos foi de fundamental importância para uma melhor aderência das camadas de zeólitas (NaA ou SAPO-34) ou ZIF-8, isto se deu com o auxílio da politriz concedendo ao suporte uma menor rugosidade através dos discos polidos.

Influência da fonte de sílica na síntese da zeólitas NaA e membrana zeolítica

Foram preparadas as zeólitas NaA e membrana zeolítica NaA, que é composta por duas partes: o suporte cerâmico e a camada de cristais da zeólita NaA. As membranas zeolíticas foram sintetizadas por síntese hidrotérmica sobre o suporte cerâmico (alfa-alumina).

A influência das fontes distintas de sílica na produção da zeólita e da membrana zeolítica NaA foi investigada e concluiu-se que o metassilicato de sódio

pentahidratado exibiu maior cristalinidade e formação de cristais perfeitos. Entretanto, a fonte de sílica Aerosil 380 apresentou boa cristalinidade e maior variação de tamanho de partículas. Conclui-se também que as fontes de sílica coloidal e TEOS conduz a contaminação da zeólita e da membrana zeolítica NaA. Portanto, fica evidenciado que as melhores fontes de sílica são metassilicato de sódio e sílica Aerosil 380.

Influência da fonte de sílica na síntese da zeólita SAPO-34 e membrana zeolítica

Foram preparadas as zeólitas SAPO-34 e membrana zeolítica SAPO-34, que é composta de duas partes: o suporte cerâmico e a camada de cristais da zeólitas SAPO-34. As membranas zeolíticas foram sintetizadas por síntese hidrotérmica sobre o suporte cerâmico (alfa-alumina).

A influência da fonte de sílica foi estudada na síntese da zeólita e membrana zeolítica SAPO-34. Todas as fontes de sílica (Aerosil 380, sílica coloidal e TEOS) conduziram e apresentaram os picos característicos da zeólita SAPO-34 confirmado a partir dos DRX's. Porém, a sílica Aerosil conduziu a formação da morfologia cúbica que é típica da zeólita SAPO-34. As duas fontes (sílica coloidal e TEOS) apresentaram o início da formação da morfologia cúbica, indicando a necessidade de um maior tempo de síntese hidrotérmica para completar a estrutura cristalina. Portanto, fica comprovado que a melhor fonte de sílica, dentre as estudadas, é a Aerosil 380.

ZIF-8 e membranas de estrutura metalorgânica ZIF-8: uma comparação dos métodos de síntese

Foram preparadas a estrutura metalorgânica ZIF-8 e membrana MOF ZIF-8, que é composta de duas partes: o suporte cerâmico e a camada de nanocristais do ZIF-8. As membranas MOFs ZIF-8 foram sintetizadas por síntese sovotérmica sobre o suporte cerâmico (alfa-alumina).

Foram utilizadas duas metodologias distintas para a produção do ZIF-8 e membrana ZIF-8, e concluiu-se que:

A análise por difração de raios X do pó da estrutura metalorgânica ZIF-8 demonstrou que o material é considerado de alta qualidade e comprovou a formação

da estrutura metalorgânica, assegurando assim a garantia da metodologia de síntese quanto ao seu desempenho, independentemente do método utilizado (1 ou 2).

As análises de Espectroscopia na região do Infravermelho e análises térmicas comprovaram a formação da estrutura metalorgânica ZIF-8.

Pela análise textural das estruturas metalorgânicas ZIF-8 sintetizadas pelos métodos 1 e 2 foram verificadas elevadas áreas superficiais específicas.

As análises de MEV confirmaram a morfologia dos nanocristais corroborando com as demais análises de caracterização. A partir das imagens de MEV foi possível medir os tamanhos de partículas da estrutura metalorgânica ZIF-8, 140 nm para o método 1 e 47 nm para o método 2. A princípio, pode-se concluir que a principal diferença dos ZIFs está relacionada aos tamanhos de partículas.

Como conclusão geral, foi possível preparar as membranas zeolíticas NaA e SAPO-34 pelo método de síntese hidrotérmica e as membranas MOFs ZIF-8 pelo método solvotérmico. Todas as membranas apresentaram alta qualidade, entretanto a membrana MOF ZIF-8 é mais promissora para ser utilizada na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂ em virtude das suas características apresentadas.

Sugestões de Trabalhos Futuros

Como sugestão para continuidade dos estudos neste trabalho, temos:

- Implementar a técnica de perporometria no laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, técnica de fundamental importância para determinar o tamanho de poros na ordem nanométrica (nm) e possíveis defeitos inter cristalinos das membranas zeolíticas e MOFs.
- Avaliar a permeação de gases, gases/H₂O e gases/H₂O/MetOH utilizando as membranas (zeolíticas e MOF).
- Avaliar as membranas (zeolíticas e MOFs) na separação dos produtos da síntese do metanol via hidrogenação do CO₂.
- Utilizar as membranas sintetizadas como Reatores de Membranas na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂.
- Otimizar o processo de síntese da estrutura metalorgânica ZIF-8 pela reciclagem da solução mãe de síntese para aumentar o rendimento.
- Otimizar o processo de produção das membranas MOFs ZIF-8 a partir da infiltração de precursores em suporte de alumina porosa como uma camada de semente e nutriente e subsequente síntese solvotérmica.
- Produzir membranas cerâmicas a partir de uma mistura de alumina e argila brasileira, com a finalidade de reduzir os custos.
- Produzir suportes *low cost* a partir de argilas brasileiras para serem utilizadas como suportes nas membranas zeolíticas e MOFs.
- Avaliar as membranas zeolíticas e MOF no processo de separação emulsão óleo/água e avaliar quantos ciclos as membranas podem ser utilizadas.

7. REFERÊNCIAS

- Alberto, M.-C. G., Emilio, R.-C. A., José, P.-A. Modelado matemático de un reactor de síntesis de metanol con interenfriamiento y desactivación de catalizador. **Ingeniería, Investigación y Tecnología**. v. 15, p. 505–515, 2014.
- Alkan, M., Hopa, Ç., Z. Yilmaz, Güler, H. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 86, p. 176-184, 2005.
- Antonić, T., Subotić, B., Stubičar, N. Influence of gel properties on the crystallization of zeolites: part 1: Influence of alkalinity during gel preparation on the kinetics of nucleation of zeolite A. **Zeolites**. v. 18, p. 291-300, 1997.
- Araújo, A. P. Síntese de membranas zeolíticas (Y/membrana cerâmica) Visando sua aplicação na catálise. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2010.
- ARAÚJO, A. P. Avaliação da influência dos parâmetros de síntese na preparação de membranas zeolíticas Y/alfa-alumina. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2014.
- Araújo, J. R., Preparação de membranas zeolíticas (Y/ γ -alumina) visando seu uso na separação de CO₂ de correntes gasosas. 62 p. **Monografia apresentada ao Programa de Formação de Engenheiros na Área de Eficiência Energética para o Setor de Petróleo, Gás e Biocombustível/PRH-25**, da Universidade Federal de Campina Grande, 2016.
- Ashtekar, S., Chilukuri, S. V. V., Chakrabarty, D. K. Small-Pore Molecular Sieves SAPO-34 and SAPO-44 with Chabazite Structure: A Study of Silicon Incorporation. **Journal of Physical Chemistry**. v. 98, p. 4878-4883, 1994.
- Askari, S., Halladj, R., Sohrabi, M. An overview of the effects of crystallization time, template and silicon sources on hydrothermal synthesis of SAPO-34 molecular sieve with small crystals. **Reviews on Advanced Materials Science**. v. 32, p. 83–93, 2012.
- ASTM, Standard Test Method for Pore Size Characteristics of Membrane Filter by Bubble Point and Mean Flow Pore Test. ASTM F316-03, 2003.
- Baerlocher, C., McCusker, L.B., Olson, D.H. Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- 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), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2009.

Barbosa, A. S., Preparação de membranas zeolíticas (MCM-22/alfa-alumina), em escala de laboratório, utilizando rubbing, dip-coating e transporte a vapor. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2013.

Barbosa, A. S., Preparação de membranas zeolíticas (Y/gama-alumina) utilizando diferentes métodos e sua avaliação no processo de separação emulsão óleo/água. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2015.

Bayati, B., Babaluo, A. A., Karimi, R. Hydrothermal synthesis of nanostructure NaA zeolite: the effect of synthesis parameters on zeolite seed size and crystallinity. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 28, p. 2653-2657, 2008.

Beldon, P. J, Fábrián, L., Stein, R. S., Thirumurugan, A., Cheetham, A. K., Friščić, T. Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 49, p. 9640 – 9643, 2010.

Bezerra, A. C. J. Preparação de membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina) visando seu uso na separação de CO₂ de correntes gasosas. **Monografia apresentada ao Programa de Formação de Engenheiros na Área de Eficiência Energética para o Setor de Petróleo, Gás e Biocombustível/PRH-25**, da Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

Biesheuvel, M., Verweij, H. Design of ceramic membrane supports: permeability, tensile strength and stress. **Journal of Membrane Science**. v. 156, p.141-152, 1999.

Bronić, A. Palčić, B. Subotić, L. Itani, V. Valtchev, Influence of alkalinity of the starting system on size and morphology of the zeolite A crystals. **Materials Chemistry and Physics**. v.132, p. 973-976, 2012.

Bosnar, S., Bronić, J., Brlek, Đ., Subotić, B. Chemically controlled particulate properties of zeolites: towards the face-less particles of zeolite A. 2. Influence of aluminosilicate batch concentration and alkalinity of the reaction mixture (hydrogel) on the size and shape of zeolite A crystals. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.142, p. 389-397, 2011.

Bottino, A., Capannelli, G., Grosso, A., Monticelli, O., Cavalleri, O., Rolandi, R., Soria, R. Surface characterization of ceramic membranes by atomic force microscopy. **Journal of Membrane Science**. v. 95, p. 289-296, 1994.

Bowen, T. C., Noble, R. D., Falconer, J. L. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 245, p. 1–33, 2004.

Brown, A. J., Brunelli, N. A., Eum, K., Rashidi, F., Johnson, J. R., Koros, W. J., Jones C. W., Nair, S. Interfacial microfluidic processing of metal-organic framework hollow fiber membranes. **Science**. v. 345, p. 72-75, 2014.

Burkett, S. L., Davis, M. E. Mechanism of Structure Direction in the Synthesis of Si-ZSM-5: An Investigation by Intermolecular $1\text{H}-29\text{Si}$ CP MAS NMR. **Journal of Physical Chemistry**. v. 98, p. 4647-4653, 1994.

Busca, G. Structural, Surface, and Catalytic Properties of Aluminas. Chapter three. **Advances in Catalysis**, v. 57. Elsevier Inc, (2014).

Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M., Caro, J. Zeolitic Imidazolate Framework Membrane with Molecular Sieving Properties by Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**. v. 131, p. 16000–16001, 2009.

Capannelli, G., Bottino, A., Munari, S., Lister, D.G., Maschio, G., Becchi, I. The use of membrane processes in the clarification of orange and lemon juices. **Journal of Food Engineering**. v.21, p. 473-483, 1994.

Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., & Schäfer, R. Zeolite membranes – state of their development and perspective. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 38, p. 3–24, 2000.

Caro, J., Noack, M. Zeolite membranes – Recent developments and progress. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 115, p. 215–233, 2008.

Caro, J., Noack, M. Zeolite Membranes – Status and Prospective. **Advances in Nanoporous Materials**. v. 1, p. 1–96, 2010.

Carreon, M.A., Li, S., Falconer, J.L., Noble, R.D. Alumina-Supported SAPO-34 Membranes for CO_2/CH_4 Separation. **Journal of the American Chemical Society**. v. 130, p. 5412-5413, 2008a.

Carreon, M. A., Li, S., Falconer, J. L., Noble, R. D. SAPO-34 Seeds and Membranes Prepared Using Multiple Structure Directing Agents. **Advanced Materials**. v. 20, p. 729-732, 2008b.

Casado, L., Mallada, R., Tellez, C., Coronas, J., Menendez, M., Santamaría, J. Preparation, Characterization and Pervaporation Performance of Mordenite Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 216, p. 135-147, 2003.

Cejka, J. Introduction to Zeolite Molecular Sieves. **Elsevier Science**. v. 168, p. 1094, 2007.

Chen, B., Yang, B., Zhu, Y., Xia, Y. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. **Journal of Material Chemistry A**. v. 2, p. 16811-16831, 2014.

Chen, X., Gao, X., Fu, K., Qiu, M., Xiong, F., Ding, D., Cui, Z., Wang, Z., Fan, Y., Drioli, E. Tubular hydrophobic ceramic membrane with asymmetric structure for water desalination via vacuum membrane distillation process. **Desalination**. v. 443, p. 212-220, 2018.

Coronas, J., Santamaria, J. The use of zeolite films in small-scale and micro-scale applications. **Chemical Engineering Science**. v. 59, p. 4879–4885, 2004.

Coudert, F. X. Molecular Mechanism of Swing Effect in Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8: Continuous Deformations upon Adsorption. **ChemPhysChem**. v.18, 2732 – 2738, 2017.

Cravillon, J., Munzer, S., Lohmeier, S., Feldhoff, A., Huber, K., Wiebcke, M. Rapid Room-Temperature Synthesis and Characterization of Nanocrystals of a Prototypical Zeolitic Imidazolate Framework. **Chemistry of Materials**. v. 21, p. 1410–1412, 2009.

Cravillon, J., Schroder, C. A., Bux, H., Rothkirch, A., Caro, J., Wiebcke, M. Formate modulated solvothermal synthesis of ZIF-8 investigated using time-resolved in situ X-ray diffraction and scanning electron microscopy. **CrystEngComm**. v. 14, p. 492–498, 2012.

Das, J. K., Das, N., Roy, S. N., & Bandyopadhyay, S. (2012). The growth of SAPO-34 membrane layer on support surface for gas permeation application. **Ceramics International**. v. 38, p. 333–340, 2012.

Devi, S., Singh, B., Paul, A. K., & Tyagi, S. Highly sensitive and selective detection of trinitrotoluene using cysteine-capped gold nanoparticles. **Analytical Methods**. v. 8, p. 4398–4405, 2016.

Dhakshinamoorthy, A., Garcia, H., Metal–organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles. **Chemical Society Review**. v. 43, p. 5750-5765, 2014.

Dong, X., & Lin, Y. S. Synthesis of an organophilic ZIF-71 membrane for pervaporation solvent separation. **Chemical Communications**. v. 49, p. 1196-1198, 2013.

Dry, R. J. Possibilities for the development of large-capacity methanol synthesis reactors for synfuel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 27, p. 616-624, 1988.

Dybkjær, I., Nørsgaard, T., Perregaard, J., Joensen, F., Topsøe, H., Tecnologie per la produzione di metanolo. In: Giavarini, C., Trifiro, F. (Eds.), **Enciclopedia degli Idrocarburi. Istituto Della Enciclopedia Italiana Fondata Da Giovanni Treccani S.P.A.** Rome (Italy), 2006.

Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. **Science**. v. 295, no. 5554, p. 469-472, 2002.

Fajula, F. Zeolite Synthesis and Crystal Tailoring, Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves. **SpringerLink US**. v. 221, p. 53-67, 1990.

Feng, X., Huang, Y. M. Liquid separation by membrane pervaporation: a review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.36, p.1048-1066, 1997.

Feng, H., Li, C., Shan, H. Effect of Calcination Temperature of Kaolin Microspheres on the In situ Synthesis of ZSM-5. **Catalysis Letters**. v. 129, p. 71–78, 2008.

Gascon, J., Kapteijn, F., Zornoza, B., Sebastián, V., Casado, C., Coronas, J. Practical Approach to Zeolitic Membranes and Coatings: State of the Art, Opportunities, Barriers, and Future Perspectives. **Chemistry of Materials**. v. 24, p. 2829–2844, 2012.

Gorgojo, P., de la Iglesia, Ó., Coronas, J. Preparation and Characterization of Zeolite Membranes. **Membrane Science and Technology**. Ed. By Miguel, M., Reyes, M. Elsevier, Amsterdam, p. 135–175, 2008.

Graaf, G. H., Sijtsema, P. J. J. M., Stamhuis, E. J., Joosten, G. E. H. Chemical equilibria in methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**. v. 41, p. 2883-2890, 1986.

Haaz, E., Toth, A. J. Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling. **Separation and Purification Technology**. v. 205, p. 121–129, 2018.

Hamilton, K. E., Coker, E. N., Sacco Jr., A., Dixon, A. G., Thompson, R. W. The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX. **Zeolites**. v. 13, 645-653, 1993.

Hayashi, H., Cote, A.P., Furukawa, H., O’Keeffe, M., Yaghi, O.M. Zeolite A imidazolate frameworks. **Nature Materials**. v. 6, p. 501–506, 2007.

He, M., Yao, J. F., Liu, Q., Wang, K., Chen, F. Y., Wang, H. T. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. **Microporous Mesoporous Materials**. v. 184, p. 55–60, 2014.

Hebbar, R. S., Isloor, A. M., Ismail, A.F., Contact Angle Measurements, Membrane Characterization, Chapter 12, p. 219-255, 2017.

Henderson, S. J. White, J. W. Microassembly by intermolecular forces. **Journal of Applied Crystallography**. v. 21, p. 744-750, 1988.

Herm, Z. R., Bloch, E. D., Long, J. R. Hydrocarbon Separations in Metal Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**. v. 26, p. 323-338, 2013.

Heyden, H. V.; Mintova, S.; Bein, T. Nanosized SAPO-34 synthesized from colloidal solutions. **Chemistry of Materials**. v. 20, p. 2956-2963, 2008.

Hsieh, H. P. Inorganic Membranes for Separation and Reaction. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1996.

Honold, E., Skau, E. L. Application of Mercury-Intrusion Method for Determination of Pore-Size distribution to Membrane Filters. **Science**. v.120, p. 805-806, 1954.

Hu, Y., Dong, X., Nan, J., Jin, W., Ren, X., Xu, N., Lee, Y. M. Metal–organic framework membranes fabricated via reactive seeding. **Chemical Communications**. v. 47, p. 737-739, 2011.

Huang, X.-C., Lin, Y.-Y., Zhang, J.-P., Chen, X. M. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc (II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 45, p. 1557-1559, 2006.

Huang, A., Bux, H., Steinbach, F., Caro, J. Molecular-Sieve Membrane with Hydrogen Permselectivity: ZIF-22 in LTA Topology Prepared with 3-Aminopropyltriethoxysilane as Covalent Linker. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 49, p. 4958–4961, 2010.

Imasaka, S., Itakura, M., Yano, K., Fujita, S., Okada, M., Hasegawa, Y., Abe, C., Araki, S., Yamamoto, H. Rapid preparation of high-silica CHA-type zeolite membranes and their separation properties. **Separation and Purification Technology**. v. 199, p. 298–303, 2018.

Jafari, M., Nouri, A., Mousavi, S. F., Mohammadi, T., Kazemimoghadam, M. Optimization of synthesis conditions for preparation of ceramic (A-type zeolite) membranes in dehydration of ethylene glycol. **Ceramics International**. v. 39, p. 6971–6979, 2013.

James, J. B., and Lin, Y. S. (2016). Kinetics of ZIF-8 Thermal Decomposition in Inert, Oxidizing, and Reducing Environments. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 120, p. 14015–14026, 2016.

James, S. L., Metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**. v. 32, p. 276-288, 2003.

Janiak, C., Vieth, J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). **New Journal of Chemistry**. v. 34, p. 2366-2388, 2010.

Julbe, A. Zeolite Membranes – Synthesis, Characterization and Application. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Chapter 6, v. 168, p. 181–219, 2007.

Julbe, A. Zeolite membranes – A short overview. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Zeolites and Ordered Mesoporous Materials, ed. by Cejka, J., Bekkum, H. V. Elsevier, Amsterdam, v. 157, p. 135–160, 2005.

Kasik, A., Lin, Y. S. Organic solvent pervaporation properties of MOF-5 membranes. **Separation and Purification Technology**. v. 121, p. 38-45, 2014.

Katsenis, A. D., Puškarić, A., Štrukil, V., Mottillo, C., Julien, P. A., Užarević, K., Pham, M. H., Do, T. O., Kimber, S. A. J., Lazic, P., Magdysyuk, O., Dinnebier, R. E., Halasz, I., Friščić, T. In situ X-ray diffraction monitoring of a mechanochemical reaction reveals a unique topology metal-organic framework. **Nature Communications**. v. 6, n. 6662, 2015.

Kazemian, H., Modarress, H., Kazemi, M., Farhadi, F. Synthesis of submicron zeolite LTA particles from natural clinoptilolite and industrial grade chemicals using one stage procedure. **Powder Technology**. v.196, p. 22-25, 2009.

Keskin, S. and Kızılel, S., Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 50, p. 1799–1812, 2011.

Khan, I. U., Othman, M. H. D., Jilani, A., Ismail, A. F., Hashim, H., Jaafar, J., Rahman, M. A., Rehman, G. U. Economical, environmental friendly synthesis, characterization for the production of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanoparticles with enhanced CO₂ adsorption. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 11, p. 1072-1083, 2018.

Kiyohara, P. K., Souza Santos, H., Vieira Coelho, A. C., Souza Santos, P. Structure, Surface Area and Morphology of Aluminas from thermal decomposition of Al(OH)(CH₃COO)₂ Crystals. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v.72, p. 471-495, 2000.

Kitagawa, S., Kitaura, R., and S. Noro. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 43, no. 18, p. 2334-2375, 2004.

Kumakiri, I., Hashimoto, K., Nakagawa, Y., Inoue, Y., Kanehiro, Y., Tanaka, K., Kita, H. Application of FAU zeolite membranes to alcohol/acrylate mixture systems. **Catalysis Today**. v. 236, p. 86–91, 2014.

Kühl, G. Source materials for zeolite synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 22 p. 515-516, 1998.

Kwon, H. T., Jeong, H.-K. Highly propylene-selective supported zeolite-imidazolate framework (ZIF-8) membranes synthesized by rapid microwave-assisted seeding and secondary growth. **Chemical Communications**. v. 49, p. 3854-3856, 2013a.

Kwon, H. T., Jeong, H.-K. In Situ Synthesis of Thin Zeolitic–Imidazolate Framework ZIF-8 Membranes Exhibiting Exceptionally High Propylene/Propane Separation. **Journal of the American Chemical Society**. v. 135, p. 10763-10768, 2013b.

Lahne, U., Lohmüller, R. Schüttschichtreaktoren mit Gewickelten Kühlrohren, eine konstruktive Neuentwicklung zur Durchführung exothermer katalytischer Prozesse. **Chemie Ingenieur Technik**. v. 58, p. 212-215, 1986.

Laínez, J. S., Zornoza, B., Friebe, S., Caro, J., Cao, S., Sabetghadam, A., Seoane, B., Gascon, J., Kapteijn, F., Guillouzer, C. L., Clet, G., Daturi, M., Téllez, C., Coronas, J. Influence of ZIF-8 particle size in the performance of polybenzimidazole mixed matrix membranes for pre-combustion CO₂ capture and its validation through interlaboratory test. **Journal of Membrane Science**. v. 515, p. 45-53, 2016.

Lai, L. S., Yeong, Y. F., Ani, N. C., Lau, K. K., Azmi, M. S. Effect of the Solvent Molar Ratios on the Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework 8 (ZIF-8) and Its Performance in CO₂ Adsorption. **Applied Mechanics and Materials**. v.625, p. 69-72, 2014.

Lai, L. S., Yeong, Y. F., Lau, K. K., Shariff, A. M. Effect of Synthesis Parameters on the of the ZIF-8 Under Microwave-assisted Solvothermal. **Procedia Engineering**. v. 148, p. 35 – 42, 2016.

Lestari, G. Hydrothermal Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) Crystals with Controllable Size and Morphology. Master thesis, King Abdullah University of Technology, 2012.

Lhung, S. H., Chang, L. S., Hwang, L. S., Park, S. E. Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 64, p. 33-39, 2003.

Li, Q., Mihailova, B., Creaser, D., Sterte, J. Aging effects on the nucleation and crystallization kinetics of colloidal TPA-silicalite-1. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 43, p. 51-59, 2001.

Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**. v. 402, p. 276-279, 1999.

Li, S.; Falconer, J. L.; Noble, R. D. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation, **Journal of Membrane Science**. v. 241, p. 121-135, 2004.

Li, K. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. **John Wiley & Sons**. Chichester, England, 2007.

Li, K., Lee, J. Y., Olson, D. H., Emge, T. J., Bi, W., Eibling, M. J., Li, J. Unique gas and hydrocarbon adsorption in a highly porous metalorganic framework made of extended aliphatic ligands. **Chemical Communications**. v. 46, p. 6123-6125, 2008a.

Li, K., Olson, D. H., Seidel, J., Emge, T. J., Gong, H., Zeng, H., Li, J. Zeolitic imidazolate frameworks for kinetic separation of propane and propene. **Journal of the American Chemical Society**. V. 131, p. 10368-10369, 2009.

Li, S., Falconer, J. L., Noble, R. D. Improved SAPO-34 Membranes for CO₂/CH₄ Separations. **Advanced Materials**. v. 18, p. 2601-2603, 2006.

Li, S.; Falconer, J. L.; Noble, R. D. SAPO-34 Membranes for CO₂/CH₄ separations: Effect of Si/Al ratio. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 110, p. 310-317, 2008b.

Li, S., Li, Z., Medina, D., Lew, C., Yan, Y. Organic-Functionalized Pure-Silica-Zeolite MFI Low-k Films. **Chemistry of Materials**. v. 17, p. 1851-1854, 2005.

Li, L., Yao, J., Chen, R., He, L., Wang, K., Wang, H. Infiltration of precursors into a porous alumina support for ZIF-8 membrane synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 168, p. 15-18, 2013.

Lin, Y. S. Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective. **Separation and Purification Technology**. v. 25, p. 39-55, 2001.

Lin, Y., Duke, M. C. Recent progress in polycrystalline zeolite membrane research. **Current Opinion in Chemical Engineering**. v. 2, p. 209-216, 2013

Lin, Y. Metal organic framework membranes for separation applications. **Current Opinion in Chemical Engineering**. v. 8, p. 21–28, 2015.

Liu, H.-X., Wang, N., Zhao, C., Ji, S., Li, J.-R. Membrane materials in the pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures – A review. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 26, p. 1–16, 2018.

Liu, D., Ma, X., Xi, H., Lin, Y.S. Gas transport properties and propylene/propane separation characteristics of ZIF-8 membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 451, p. 85–93, 2014.

Liu, J., He, J., Wang, L., Li, R., Chen, P., Rao, X., Deng, L., Rong, L., Lei, J. NiO-PTA supported on ZIF-8 as a highly effective catalyst for hydrocracking of Jatropha oil. **Scientific Reports**. v. 6, p. 1-11, 2016.

Liu, Q., Wang, N., Caro, J., & Huang, A. Bio-Inspired Polydopamine: A Versatile and Powerful Platform for Covalent Synthesis of Molecular Sieve Membranes. **Journal of the American Chemical Society**. v. 135, p. 17679-17682, 2013a.

Liu, X., Li, Y., Ban, Y., Peng, Y., Jin, H., Bux, H., Xu, L., Caro, J., Yang, W. Improvement of hydrothermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Chemical Communications**. v.49, p. 9140-9142, 2013b.

Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T. Cannan, T. R. Flanigen, E. M. Crystalline silicoaluminophosphates. **Patents US 4440871A**, 1982.

Lok, B. M., Messina, C. A., Patton, R. L., Gajek, R. T. Cannan, T. R. Flanigen, E. M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American Chemical Society**. v. 106, p. 6092-6093, 1984.

Lowe, B. M., Nee, J. R. D., Casci, J. L. Crystallization of inorganic ZSM-5 in the system K₂O-Alumina-SiO₂-H₂O. **Zeolites**. v. 14, p. 610-619, 1994.

Lu, W., Wei, Z., Gu, Z. Y., Liu, T. F., Park, J., Park, J., Tian, J., Zhang, M., Zhang, Q., Gentle III, T., Bosch, M., Zhou, H. C. Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. **Chemical Society Reviews**. v. 43, p. 5561-5593, 2014.

Market Research Report. Membranes Market by Type (Polymeric, Ceramics), Technology (RO, UF, MF, NF, Pervaporation, Gas Separation), Application (Water & Wastewater Treatment, Food & Beverage, Medical & Pharmaceutical, Industrial Gas Processing), Region - Global Forecast to 2021. Published, 2017.

Makihara, H., Niwa, K., Nagai, H., Morita, K., Horizoe, H., Kobayashi, K., Kuwada, C. Characteristics of a new methanol synthesis reactor. **Energy Progress**. v. 7, p. 51-58, 1987.

Mies, M. J. M., Rebrov, E. V., Jansen, J. C., de Croon, M. H. J. M., Schouten, J. C. Hydrothermal synthesis of a continuous zeolite Beta layer by optimization of time,

temperature and heating rate of the precursor mixture. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 106, p. 95–106, 2007.

Milani, D., Khalilpour, R., Zahedi, G., Abbas, A., A model-based analysis of CO₂ utilization in methanol synthesis plant. **Journal of CO₂ utilization**. v. 10, p. 12-22, 2015.

Mintova, S., Vltchev, V., Kanev, I. A correlation between the fundamental properties of templates and the kinetics of ZSM-5 crystallization. **Zeolites**. v. 13, 102-106, 1993.

Mintova, S., Valtchev, V. Effect of the silica source on the formation of nanosized silicalite-1: an in situ dynamic light scattering study. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 55, p. 171-179, 2002.

Mohamed, R. M., Ismail, A. A., Kini, G., Ibrahim, I. A., Koopman, B. Synthesis of highly ordered cubic zeolite A and its ion-exchange behaviour. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 348, p. 87-92, 2009.

Morigami, Y., Kondo, M., Abe, J., Kita, H., Okamoto, K. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. **Separation and Purification Technology**. v. 25, p. 251–260, 2001.

Morris, W., Leung, B., Furukawa, H., Yaghi, O. K., He, N., Hayashi, H., Houndonougbo, Y., Asta, M., Laird, B. B., Yaghi, O. M. A Combined Experimental–Computational Investigation of Carbon Dioxide Capture in a Series of Isorecticular Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**. 132(32), v.132, p. 11006-11008, 2010.

Nafisi, V., Hägg, M. B. Gas separation properties of ZIF-8/6FDA-durene diamine mixed matrix membrane. **Separation and Purification Technology**. v. 128, p. 31–38, 2014.

Navajas, A., Mallada, R., Tellez, C., Coronas, J., Menendez, M., Santamaría, J., Preparation of Mordenite Membranes for Pervaporation of Water Ethanol Mixtures. **Desalination**. v. 148, p. 25-29, 2002.

Nune, S. K., Thallapally, P. K., Dohnalkova, A., Wang, C., Liu, J., Exarhos, G. J. **Chemical Communications**. v. 46, p. 4878-4880, 2010.

Nunes, S. P., Peinemann, K.-V. (n.d.). Presently Available Membranes for Liquid Separation. **Membrane Technology**. Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469, Weinheim, Germany. 12–33, 2001.

O'Brien, A. J., Lin, J. Y. S. Zeolite Membrane Separations. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Ed. WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 307–327, 2010.

O'Keeffe, M., Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view. **Chemical Society Reviews**. v. 38, p. 1215-1217, 2009.

Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Accounts of Chemical Research**. v. 43, p. 58-67, 2010.

Palma, V., Meloni, E., Ruocco, C., Martino, M., Ricca, A. State of the Art of Conventional Reactors for Methanol Production. **Methanol**. v. 1, p. 29–51, 2018.

Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., Lai, Z. (2011a). Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. **Chemical Communications**. v. 47, p. 2071-2073, 2011a.

Pan, Y., and Lai, Z. Sharp separation of C2/C3 hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions. **Chemical Communications**. v. 47, p. 10275-10277, 2011b.

Pan, Y., Wang, B., Lai, Z. Synthesis of ceramic hollow fiber supported zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes with high hydrogen permeability. **Journal of Membrane Science**. v. 421-422, p. 292-298, 2012.

Park, K. S., Zheng, N., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Chae, H. K., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v. 103, p 10186- 10191, 2006.

Peng, D. Y., Robinson, D. B., A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**. v. 15, p. 59-64, 1976.

Perego, C., Bagatin, R., Tagliabue, M., & Vignola, R. Zeolites and related mesoporous materials for multi-talented environmental solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 166, p. 37–49, 2013.

Persson, A. E., Schoeman, B. J., Sterte, J., Otterstedt, J. E. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1. **Zeolites**. v. 14, 557-567, 1994.

Poshusta, J. E., Tuan, V. A., Pape, E. A., Noble, R. D., Falconer, J. L. Separation of Light Gas Mixtures Using SAPO-34 Membranes. **AIChE Journal**. v. 46, p. 779-789, 2000.

Prakash, A. M., and Unnikrishnan, S. Synthesis of SAPO-34: high silicon incorporation in the presence of morpholine as template. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**. V. 90, p. 2291-2296, 1994.

Queiroz, M. B. Síntese de zeólita ZSM-5 e membranas zeolíticas (ZSM-5/alfa-alumina) através do método hidrotérmico. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2010.

Ramsay, J. D. F., Kallus, S. Zeolite Membranes. Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes. Membrane Science and Technology, ed. by N.K. Kanellopoulos. Elsevier, Amsterdam, v.1, p. 373–395, 2000.

Ranjan, R., Tsapatsis, M. Microporous Metal Organic Framework Membrane on Porous Support Using the Seeded Growth Method. **Chemistry of Materials**. v. 21, p. 4920–4924, 2009.

Redlich, O., Kwong, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. **Chemical Reviews**. v. 44, p. 233-244, 1949.

Reichelt, G. Bubble point measurements on large areas of microporous membranes. **Journal of membrane Science**. v. 60, p. 253-259, 1991.

Round, C. I., Hill, S.J., Latham, K., Williams, C.D. The crystal morphology of zeolite A. The effects of the source of the reagents. **Microporous and Materials**. v. 11, p. 213-225, 1997.

Rowsell, J. L. C. and Yaghi, O.M., Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 73 no.1-2, p. 3-14, 2004.

Salmasi, M., Fatemi, S., Hashemi, S. J. MTO reaction over SAPO-34 catalysts synthesized by combination of TEAOH and morpholine templates and different silica sources. **Scientia Iranica**. v. 19, p. 1632-1637, 2012.

Santos, E. R. F. Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/ γ -alumina, MCM-41/ γ -alumina e composto MFI-MCM-41/ γ -alumina) destinadas separação emulsão óleo/água. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2014.

Sastre, G., Lewis, D. W., Catlow, C. R. A. Modeling of Silicon Substitution in SAPO-5 and SAPO-34 Molecular Sieves. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 101, p. 5249-5262, 1997.

Scheibler, J. R.; 2015. Síntese de membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina, ZSM-5/ α -alumina) por pore-plugging para permeação de N₂. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2015.

Schejn, A., Balan, L., Falk, V., Aranda, L., Medjahdi, G., Schneider, R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. **CrystEngComm**. v. 16, p. 4493-4500, 2014.

Schneider, K., Holz, W., Wollbeck, R., Ripperger, S. Membranes and modules for transmembrane distillation. **Journal of membrane Science**. v. 39, p. 25-42, 1988.

Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**. v. 27, p. 1197-1203, 1972.

Shah, D., Bhattacharyya, D., Magnum, A., Ghorpade, A. Pervaporation of pharmaceutical waste streams and synthetic mixtures using water selective membranes. **Environmental Progress**. v.18, p.21-29, 1999.

Shah, M., Kwon, H. T., Tran, V., Sachdeva, S., Jeong, H.-K. One step in situ synthesis of supported zeolitic imidazolate framework ZIF-8 membranes: Role of sodium formate. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.165, 63-69, 2013.

Shimomura, M., Nojima, S. Preparation of monolith-type catalyst for methanol steam reforming. **Zeolites**. v. 8, p. 341, 1988.

Silva, F. M. N. Síntese de membranas zeolíticas (Mordenita/alfa-alumina) utilizando os métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor e avaliação na separação emulsão óleo/água. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, 2017.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. v. 57, p. 603–619, 1985.

Szostak, R. Handbook of Molecular Sieves: Structures. **Springer Nature**: Netherlands, p. 584, 1992.

Tan, J. C., Bennett, T. D., Cheetham, A. K. Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Proceedings of the National Academy Sciences**. v. 107, p. 9938–9943, 2010.

Thompson, R. W., Huber, M. J. Analysis of the growth of molecular sieve zeolite NaA in a batch precipitation system. **Journal of Crystal Growth**. v. 56, p. 711-722, 1982.

Titus, M. P., Preparation, characterization and modeling of zeolite NA Membranes for the pervaporation dehydration for alcohol mixtures, Thesis doctoral, Barcelona, Facultat de Química, departament d'Enginyeria Química, Universitat de Barcelona, 2006.

Treacy, M. J., Higgins, J. B., Collection of simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Published on behalf of the Structure Commission of the **International Zeolite Association**. Fourth Revised Edition. Elsevier, 2001.

Venna, S. R., Carreon, M. A. Amino-Functionalized SAPO-34 Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation. **Langmuir**. v. 27, p. 2888–2894, 2011.

Venna, S. R., Carreon, M. A. Highly Permeable Zeolite Imidazolate Framework-8 Membranes for CO₂/CH₄ Separation. **Journal of the American Chemical Society**. v. 132, p. 76–78, 2010a.

Venna, S. R., Jasinski, J. B., Carreon, M. A. Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8. **Journal of the American Chemical Society**. v. 132, p. 18030–18033, 2010b.

Vilaseca, M., Coronas, J., Cirera, A., Cornet, A., Morante, J. R., Santamaría, J. Use of zeolite films to improve the selectivity of reactive gas sensors. **Catalysis Today**. v. 82, p. 179–185, 2003.

Vistad, Ø. B., Akporiaye, D. E., Lillerud, K. P. Identification of a Key Precursor Phase for Synthesis of SAPO-34 and Kinetics of Formation Investigated by in Situ X-ray Diffraction. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 105, p. 12437-12447, 2001.

Xie, Z., Yang, J., Wang, J., Bai, J., Yin, H., Yuan, B., Lu, J., Zhang Y., Zhou L., Duan, C. Deposition of chemically modified alfa-Alumina particles for high performance ZIF-8 membrane on a macroporous tube. **Chemical Communications**. v. 48, p. 5977-5979, 2012.

Xu, X., Yang, W., Liu, J., Lin, L. Synthesis of a High-Permeance NaA Zeolite Membrane by Microwave Heating. **Advanced Materials**. v. 12, p. 195–198, 2000.

Yang, S., Lin, X., Blake, A. J., Thomas, K. M., Hubberstey, P., Champness, N. R., Schröder, M. Enhancement of H₂ adsorption in Li-exchanged coordination framework materials. **Chemical Communications**. v. 46, p. 6108- 6110, 2008.

Yao, J., Dong, D., Li, D., He, L., Xu, G., & Wang, H. Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate. **Chemical Communications**. v.47, p. 2559-2561, 2011.

Yin, H., Kim, H., Choi, J., Yip, A. C. K. Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: A practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support. **Chemical Engineering Journal**. v. 278, p. 293–300, 2015.

Yu, J. Chapter 3. synthesis of zeolites, in: Cejka, J. Bekkum, H. v., Corma, A., Schueth, F. (Eds.). Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Studies in **Surface Science and Catalysis**. v. 168, p. 39-103, 2007.

Yu, J., Pan, Y., Wang, C., Lai, Z. ZIF-8 membranes with improved reproducibility fabricated from sputter-coated ZnO/alumina supports. **Chemical Engineering Science**. v. 141, p. 119 – 124, 2016.

Wang, H., Dong, X., Lin, Y. S. Highly stable bilayer MFI zeolite membranes for high temperature hydrogen separation. **Journal of Membrane Science**. v. 450, p. 425–432, 2014.

Wang, Q., Li, N., Bolto, B., Hoang, M., & Xie, Z. Desalination by pervaporation: A review. **Desalination**. v. 387, p. 46–60, 2016.

Wilson, S. T., Lok, B. M., Messina, C. A., Cannan, T. R., Flanigen, E. M. Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. **Journal of the American Chemical Society**. v. 104, p. 1146 – 1147, 1982.

Wu, Y., Ren, X., Lu, Y., Wang, J. Crystallization and morphology of zeolite MCM-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 112, p. 138-146, 2008.

Zeman, J., Zydney, A. L. Microfiltration and Ultrafiltration. Principles and Applications, **Marcel Dekker**, New York, 1996.

Zeman, L. Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs. Part II. Functional and morphological parameters. **Journal of Membrane Science**. v. 71, p. 233-246, 1992.

Zhang, C., Lively, R. P., Zhang, K., Johnson, J. R., Karvan, O., & Koros, W. J. Unexpected Molecular Sieving Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 3(16), 2130–2134, 2012.

Zhang, X., Liu, Y., Kong, L., Liu, H., Qiu, J., Han, W., Weng L-T., Yeung K. L., Zhu, W. A simple and scalable method for preparing low-defect ZIF-8 tubular membranes. **Journal of Materials Chemistry A**. v. 1, p. 10635-10638, 2013.

Zhao, Z., Ma, X., Li, Z., Lin, Y. S. Synthesis, characterization and gas transport properties of MOF-5 membranes. **Journal of Membrane Science**. v. 382, p. 82-90, 2011.

Zhao, Z., Ma, X., Kasik, A., Li, Z., Lin, Y. S. Gas Separation Properties of Metal Organic Framework (MOF-5) Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 52, p. 1102-1108, 2012.

Zhu, B., Hong, Z., Milne, N., Doherty, C. M., Zou, L., Lin, Y. S., Hill, A. J., Gu, X., Duke, M. Desalination of seawater ion complexes by MFI-type zeolite membranes: Temperature and long term stability. **Journal of Membrane Science**. v. 453, p. 126–135, 2014.

APÊNDICE A – Resultados Complementares do Suporte Cerâmico

Cálculos para conversão dos resultados de espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva.

Cálculo de transformação fração mássica para fração molar suporte cerâmico alfa-alumina

Utilizaremos uma base de cálculo 100 g de alfa-alumina. Logo, temos:

Alumina: 98,939 g

CaO: 0,537 g

SiO₂: 0,168 g

Fe₂O₃: 0,134 g

Outras Impurezas: 0,224 g

Para obter a quantidade de matéria de cada componente que forma o suporte cerâmico, utilizamos a massa de cada componente dividido por sua respectiva massa molar. Por consequência, dispomos:

$n_{\text{Alumina}} = 98,939 \text{ (g)} / 101,96 \text{ (g/mol)} = 0,970 \text{ mol}$

$n_{\text{CaO}} = 0,537 \text{ (g)} / 56,0774 \text{ (g/mol)} = 9,576 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{\text{SiO}_2} = 0,168 \text{ (g)} / 60,08 \text{ (g/mol)} = 2,796 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,134 \text{ (g)} / 159,69 \text{ (g/mol)} = 8,391 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$n_{\text{Outras impurezas}} = 0,224 \text{ (g)} / 181,88 \text{ (g/mol)} = 1,232 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Logo, para 100 g de suporte cerâmico, a quantidade de matéria total será:

$n_{\text{Total}} = n_{\text{Alumina}} + n_{\text{CaO}} + n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + n_{\text{Outras impurezas}} = 0,992 \text{ mol}$

Com isso, as frações molares serão:

$x_{\text{Alumina}} = (0,970/0,992) \times 100 = 97,78\%$

$x_{\text{CaO}} = (9,576 \cdot 10^{-3}/0,992) \times 100 = 0,96\%$

$x_{\text{SiO}_2} = (2,796 \cdot 10^{-3}/0,992) \times 100 = 0,28\%$

$x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (8,391 \cdot 10^{-3}/0,992) \times 100 = 0,85\%$

$x_{\text{Outras Impurezas}} = (1,232 \cdot 10^{-3}/0,992) \times 100 = 0,12\%$

APÊNDICE B – Resultados Complementares da Zeólita NaA

Cálculos para conversão dos resultados de espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva.

Cálculo de transformação fração mássica para fração molar da zeólita NaA

Utilizaremos uma base de cálculo 100 g de zeólita NaA. Logo, temos:

SiO₂: 42,892 g

Alumina: 38,415 g

Na₂O: 18,604 g

Fe₂O₃: 0,066 g

CuO: 0,023 g

Para obter a quantidade de matéria de cada componente que forma a zeólita NaA, utilizamos a massa de cada componente dividido por sua respectiva massa molar. Por consequência, dispomos:

$$n_{\text{SiO}_2} = 42,892 \text{ (g)} / 60,08 \text{ (g/mol)} = 0,714 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Alumina}} = 38,415 \text{ (g)} / 101,96 \text{ (g/mol)} = 0,377 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Na}_2\text{O}} = 18,604 \text{ (g)} / 61,98 \text{ (g/mol)} = 0,3$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,066 \text{ (g)} / 159,69 \text{ (g/mol)} = 4,133 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CuO}} = 0,023 \text{ (g)} / 79,545 \text{ (g/mol)} = 2,891 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Logo, para 100 g da zeólita NaA, a quantidade de matéria total será:

$$n_{\text{Total}} = n_{\text{SiO}_2} + n_{\text{Alumina}} + n_{\text{Na}_2\text{O}} + n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \text{Outras impurezas} = 1,392 \text{ mol}$$

Com isso, as frações molares serão:

$$x_{\text{SiO}_2} = (0,714/1,392) \times 100 = 51,29\%$$

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (0,377/1,392) \times 100 = 27,08\%$$

$$x_{\text{Na}_2\text{O}} = (0,3/1,392) \times 100 = 21,55\%$$

$$x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (4,133 \cdot 10^{-4}/1,392) \times 100 = 0,03\%$$

$$x_{\text{CuO}} = (2,891 \cdot 10^{-4}/1,392) \times 100 = 0,02\%$$

Determinação da razão Si/Al para NaA

Massa Molecular: Al = 26,9815 g/mol; O = 15,999 g/mol; Si = 28,0855 g/mol;

- Para determinar a massa do alumínio elementar, temos:

$$101,96 \text{ g de } Al_2O_3 \leftrightarrow 53,963 \text{ g de Al (2xAl)}$$

$$38,415 \text{ g de } Al_2O_3 \leftrightarrow x \text{ g de Al} \rightarrow x = 20,331 \text{ g de Al}$$

- Calcular o número de mols para o alumínio elementar:

$$n = \frac{20,331 \text{ g}}{26,9815 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \rightarrow n = \mathbf{0,754 \text{ mols de Alumínio}}$$

- Para determinar a massa da Silício elementar, temos:

$$60,08 \text{ g de } SiO_2 \leftrightarrow 28,0855 \text{ g de Si}$$

$$42,892 \text{ g de } SiO_2 \leftrightarrow x \text{ g de Si} \rightarrow x = 20,051 \text{ g de Si}$$

- Calcular o número de mols para o silício elementar:

$$n = \frac{20,051 \text{ g}}{28,0855 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \rightarrow n = \mathbf{0,714 \text{ mols de Silício}}$$

$$\text{Calculando a razão } Si/Al: \rightarrow 0,714/0,754 \rightarrow \mathbf{Si/Al = 0,95}$$

APÊNDICE C – Resultados Complementares da Zeólita SAPO-34

Cálculos para conversão dos resultados de espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva.

Cálculo de transformação fração mássica para fração molar da zeólita SAPO-34

Utilizaremos uma base de cálculo 100 g de zeólita SAPO-34. Logo, temos:

Alumina: 38,397 g

P₂O₅: 37,973 g

SiO₂: 23,533 g

Fe₂O₃: 0,082 g

CuO: 0,014 g

Para obter a quantidade de matéria de cada componente que forma a zeólita SAPO-34, utilizamos a massa de cada componente dividido por sua respectiva massa molar.

Por consequência, dispomos:

$$n_{\text{Alumina}}: 38,397 \text{ (g)} / 101,96 \text{ (g/mol)} = 0,377 \text{ mol}$$

$$n_{\text{P}_2\text{O}_5}: 37,973 \text{ (g)} / 141,95 \text{ (g/mol)} = 0,268 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SiO}_2}: 23,533 \text{ (g)} / 60,08 \text{ (g/mol)} = 0,392 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}_2\text{O}_3}: 0,082 \text{ (g)} / 159,69 \text{ (g/mol)} = 5,135 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CuO}}: 0,014 \text{ (g)} / 79,545 \text{ (g/mol)} = 1,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Logo, para 100 g da zeólita SAPO-34, a quantidade de matéria total será:

$$n_{\text{Total}} = n_{\text{Alumina}} + n_{\text{P}_2\text{O}_5} + n_{\text{SiO}_2} + \text{Outras impurezas} = 1,038 \text{ mol}$$

Com isso, as frações molares serão:

$$x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (0,377/1,038) \times 100 = 36,32\%$$

$$x_{\text{P}_2\text{O}_5} = (0,268/1,038) \times 100 = 25,82\%$$

$$x_{\text{SiO}_2} = (0,392/1,038) \times 100 = 37,77\%$$

$$x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (5,135 \cdot 10^{-4}/1,038) \times 100 = 0,05\%$$

$$x_{\text{CuO}} = (1,76 \cdot 10^{-4}/1,038) \times 100 = 0,02\%$$

Determinação da razão Si/Al para SAPO-34

MM: Al = 26,9815 g/mol; O = 15,999 g/mol; Si = 28,0855 g/mol; P = 30,974 g/mol;

- Determinar a massa do alumínio elementar, temos:

$$101,96 \text{ g de } Al_2O_3 \leftrightarrow 53,963 \text{ g de Al (2xAl)}$$

$$38,397 \text{ g de } Al_2O_3 \leftrightarrow x \text{ g de Al} \rightarrow x = 20,322 \text{ g de Al}$$

- Calcular o número de mols para o alumínio elementar:

$$n = \frac{20,322 \text{ g}}{26,9815 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \rightarrow n = \mathbf{0,753 \text{ mols de Alumínio}}$$

- Determinar a massa do silício elementar, temos:

$$60,08 \text{ g de } SiO_2 \leftrightarrow 28,0855 \text{ g de Si}$$

$$23,533 \text{ g de } SiO_2 \leftrightarrow x \text{ g de Si} \rightarrow x = 11,001 \text{ g de Si}$$

- Calcular o número de mols para o silício elementar:

$$n = \frac{11,001 \text{ g}}{28,0855 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \rightarrow n = \mathbf{0,392 \text{ mols de Silício}}$$

- Determinar a massa do fósforo elementar, temos:

- $141,945 \text{ g de } P_2O_5 \leftrightarrow 61,948 \text{ g de P (2xP)}$

- $37,973 \text{ g de } P_2O_5 \leftrightarrow x \text{ g de P} \rightarrow x = 16,572 \text{ g de P}$

- Calcular o número de mols para o fósforo elementar:

$$n = \frac{16,572 \text{ g}}{30,974 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \rightarrow n = \mathbf{0,535 \text{ mols de Fósforo}}$$

- Calculando a razão Si/Al : $\rightarrow 0,392/0,753 \rightarrow Si/Al = \mathbf{0,52}$

- E calculando a razão Al/P : $\rightarrow 0,753/0,535 \rightarrow Al/P = \mathbf{1,41}$