

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Helena Schneider

**Preparação de membranas de zeólita ZSM-5 suportadas em
 α -alumina por tratamento hidrotérmico secundário**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre

2019

Helena Schneider

**Preparação de membranas de zeólita ZSM-5 suportadas em
 α -alumina por tratamento hidrotérmico secundário**

Dissertação de mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração:

Fenômenos de Transporte e Operações
Unitárias

Orientadores:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Prof^a. Dr^a. Isabel Cristina Tessaro

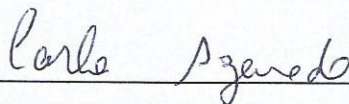
Porto Alegre

2019

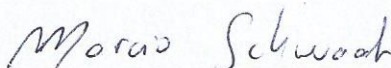
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Preparação de membranas de zeólita ZSM-5 suportadas em α -alumina por tratamento hidrotérmico secundário*, elaborada por Helena Schneider, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

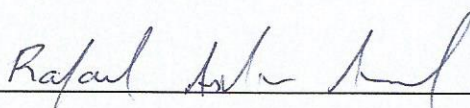
Comissão Examinadora:



Prof^a. Dr^a. Carla Maria Nunes Azevedo



Prof. Dr. Márcio Schwaab



Prof. Dr. Rafael Aislan Amaral

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, professores Nilson e Isabel, pela confiança, dedicação e incentivo.

À UFRGS, ao DEQUI, ao PPGEQ e todos seus professores e funcionários, por me ajudarem a estar aqui hoje.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado.

Aos meus pais, Eloi e Eloina, ao meu irmão Augusto e à minha cunhada Carolina, pelo amor, amizade e apoio incondicional.

Ao Pesquisador Lucas Bonan Gomes pela grande ajuda na realização das análises de DRX.

Aos técnicos do CMM pelo auxílio na realização das análises de MEV.

Ao meu amigo Lucas Schindel pela ajuda na realização dos experimentos.

À minha amiga e guia Camila Flores pelo suporte nesta caminhada.

A todos meus companheiros de LPR nos últimos dois anos, Ana, Andressa, Deizi, Felipe, Kelin, Keila, Kirstin, Nicolay, Patrícia, Paulo, Renata e Thaís, pela amizade, risadas e cafés compartilhados.

RESUMO

Processos de separação com membranas vêm ganhando cada vez mais importância devido às vantagens inerentes desta tecnologia. Membranas de zeólita se destacam por apresentarem poros uniformes de tamanho molecular. Devido a esta característica, existe grande interesse na utilização de membranas de zeólita para separação de gases. A preparação deste tipo de membrana é complexa uma vez que existem diversos fatores interligados que governam este processo. Neste âmbito, o objetivo deste trabalho foi o estudo do preparo de membranas de zeólita ZSM-5 suportadas através da técnica de síntese hidrotérmica secundária sem uso de direcionadores orgânicos de estrutura. Foram avaliados os efeitos de dois parâmetros de preparação: o número de sínteses sucessivas (quantidade de camadas depositadas) e o tempo de envelhecimento da solução de síntese. Foi também investigado o crescimento do filme zeolítico a fim de obter mais informações sobre a sua formação. A síntese do filme de ZSM-5 foi realizada com uma solução de síntese de composição molar SiO_2 : 0,01 Al_2O_3 : 0,3 Na_2O : 114 H_2O . Tubos porosos de α -alumina semeados com zeólita ZSM-5 comercial foram utilizados como suporte para a membrana de zeólita. Os tempos de envelhecimento testados para a dissolução do silício e do alumínio foram 180, 120, 60 ou 30 min e para a mistura destas suspensões de silício e alumínio, 60 ou 15 min. A síntese hidrotérmica foi conduzida a 180 °C por 24 h. No estudo das sínteses sucessivas, repetiu-se o procedimento por mais 2 ou 4 vezes. Para avaliar o crescimento do filme zeolítico, a síntese hidrotérmica foi realizada por 3, 6, 12 e 18 h. Com os resultados, constatou-se por análise de microscopia eletrônica de varredura que um ciclo de síntese já foi capaz de produzir um filme zeolítico com recobrimento homogêneo e interligação dos cristais. Esse resultado foi corroborado pelos testes de permeação de gases que mostraram que a membrana não possuía defeitos aparentes. As análises de difração de raios-X mostraram que o tempo de envelhecimento influenciou no tipo de zeólita formada. Apenas nas condições de 180 min e 60 min e de 180 min e 15 min de envelhecimento foi identificada somente a formação de zeólita ZSM-5. Na avaliação do crescimento do filme zeolítico, foi possível acompanhar a transformação das ligações entre alumínio, silício e oxigênio. Observou-se também que 18 h de síntese ainda não eram suficientes para a completa formação do filme zeolítico.

Palavras-chave: membrana de zeólita, ZSM-5, preparação, síntese hidrotérmica secundária

ABSTRACT

Membranes processes have been growing in importance because of the inherent advantages of this technology. Zeolite membranes stand out for presenting molecular sized uniform pores. Due to this characteristic, there is great interest in the use of zeolite membranes for gas separation. The preparation of this kind of membrane is complex because it is driven by many interconnected factors. In this scope, the current work aimed the study of zeolite membranes preparation by secondary hydrothermal synthesis without using organic structure directing agents. The effect of two preparation parameters were evaluated: successive synthesis steps (quantity of deposited layers) and aging time of the synthesis solution. The growth of the zeolitic film was also investigated in order to obtain more information about the membrane formation. The zeolitic film synthesis was carried out using a synthesis solution with molar composition SiO_2 : 0.01 Al_2O_3 : 0.3 Na_2O : 114 H_2O . Porous α -alumina tubes seeded with commercial ZSM-5 zeolite were used as supports for the zeolite membrane. The aging times for silicon and aluminum dissolution were 180, 120, 60 and 30 min and for silicon and aluminum mixture, 60 and 15 min. The hydrothermal synthesis was performed at 180 °C for 24 h. This procedure was repeated for more 2 or 4 times when studying the successive synthesis steps. To evaluate the zeolitic film growth, the hydrothermal synthesis was performed for 3, 6, 12 or 18 h. It was verified by electronic microscopy analysis that one synthesis step was already capable of producing a homogeneous layer with crystal interconnection. This result was corroborated by the gas permeation tests which have shown no apparent defects in the membrane. X-ray diffraction analysis indicated that the aging time influenced on the type of zeolite formed. Only in the aging time conditions of 180 min and 60 min and 180 min and 15 min, ZSM-5 zeolite was exclusively formed. It was possible to follow the transformation of the chemical bonds between aluminum, silicon and oxygen during the evaluation of the zeolitic film growth. It was also noticed that 18 h of synthesis were still not enough for the complete formation of the zeolitic film.

Keywords: zeolite membrane, ZSM-5, preparation, secondary hydrothermal synthesis

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estruturação dos tópicos presentes na revisão bibliográfica. ___	29
Figura 3.2 – Representação da seção transversal dos diferentes tipos de membrana. _____	31
Figura 3.3 – Processo de separação por membranas na configuração de escoamento em <i>dead-end</i> (a) e escoamento cruzado (b). _____	32
Figura 3.4 – Configuração molecular dos tetraedros de silício e alumínio compensados pelo cátion genérico M^+ para a formação de zeólitas. _____	33
Figura 3.5 – Ilustração dos canais retos (a) e sinusoidais (b) da zeólita do tipo MFI. _____	34
Figura 3.6 – Fotografias da planta de pervaporação localizada em Kariya (Japão) que utiliza membranas de zeólita NaA. São apresentadas imagens da planta inteira (a), da disposição dos módulos (b) e de um único módulo (c). _____	37
Figura 3.7 – Número de publicações indexadas na base de dados Scopus contendo o termo <i>Zeolite Membrane</i> e, dentre estas, contendo o termo <i>MFI</i> entres os anos de 1991 e 2018. _____	38
Figura 3.8 – Esquema da configuração da câmara com a entrada e saída da mistura gasosa, a membrana de zeólita MFI e o sensor de gás (a), fotografia real e micrografia da membrana de zeólita suportada em alumina (b) e fotografia do sensor de SnO_2 dopado com Pd (c). _____	41
Figura 3.9 – Representação simplificada da função do cátion de compensação na formação da estrutura zeolítica. _____	44
Figura 3.10 – Sistema ternário SiO_2 , Na_2O e H_2O indicando as regiões de formação de solução ou coloide (sol ou gel). _____	45
Figura 3.11 – Efeito da remoção do direcionador orgânico via calcinação na membrana zeolítica resultando em um defeito (poro não-zeolítico) na membrana. _	48
Figura 3.12 – Micrografias da superfície de topo de membranas de zeólita tipo MFI sem defeito (a) e com defeito (poro não-zeolítico) (b). _____	48
Figura 3.13 – Esquema comparativo das etapas presentes na síntese hidrotérmica <i>in situ</i> (a) e na síntese hidrotérmica secundária (b). _____	51
Figura 3.14 – Configuração de autoclave utilizada para preparação de membrana de zeólita por conversão de gel seco. _____	56

Figura 3.15 – Esquema explicando as etapas da formação de nanoblocos e subsequente formação de zeólitas micrométricas. _____ 58

Figura 3.16 – Esquema ilustrativo da metodologia usada para a preparação de membrana de zeólitas através da deposição de nanoblocos de zeólita gerados pela dissolução de zeólita em ácido. _____ 59

Figura 3.17 – Métodos de crescimento de filme zeolítico em um suporte propostos por MYATT et al. (1992): pela atração/colisão de cristais no suporte (a), pela acumulação de núcleos no suporte (b), pelo gel aluminossilicato na superfície do suporte (c) e pela produção de núcleos na superfície do suporte (d). _____ 60

Figura 4.1 – Fotografia dos dois tubos de α -alumina utilizados: na parte superior, o tubo de 40 mm de comprimento e, na parte inferior, o tubo de 136 mm de comprimento. _____ 65

Figura 4.2 – Fluxograma contendo a metodologia da limpeza nos suportes e da sementeira para a preparação da membrana de zeólita suportada. _____ 66

Figura 4.3 – Fluxograma contendo a metodologia da preparação da solução de síntese, da síntese hidrotérmica secundária e dos tratamentos pós-síntese na membrana para a preparação da membrana de zeólita suportada. _____ 67

Figura 4.4 – Desenho ilustrativo do reator de autoclave utilizado neste trabalho para o recobrimento do tubo cerâmico com o filme zeolítico via síntese hidrotérmica secundária. _____ 70

Figura 4.5 – Fotografia dos dois reatores utilizados neste trabalho. À esquerda está o reator de 120 mL de capacidade, e à direita, o reator de 500 mL de capacidade, com os respectivos recipientes de PTFE e as tampas. _____ 70

Figura 4.6 – Esquema representativo do sistema de permeação de gases utilizado nos experimentos. 1 representa a válvula de alimentação; 2, a válvula de saída do concentrado (purga); 3, a saída do permeado e o bolhômetro; 4, o módulo de permeação e 5, a membrana. _____ 75

Figura 5.1 – Micrografias com ampliação de 1.000x do suporte como recebido (a) e após a sementeira (b). Contornados em vermelho, estão indicados os cristais de ZSM-5 depositados durante a sementeira. _____ 78

Figura 5.2 – Razão Si/Al, determinada por EDS, sob uma linha na seção transversal (linha em vermelho na micrografia) da membrana M2. A reta em azul identifica o início da camada zeolítica na micrografia. _____ 80

Figura 5.3 – Razão Si/Al, determinada por EDS, sob uma linha na seção transversal (linha em vermelho na micrografia) da membrana M3. A reta em azul identifica o início da camada zeolítica na micrografia.	80
Figura 5.4 – Difratogramas de raios-X dos pós formados durante a preparação das membranas M1 – M3.	81
Figura 5.5 – Micrografias com ampliação de 1.000x* da superfície (à esquerda) e da seção transversal (à direita) das membranas M1 (a), M2 (b) e M3 (c) com quatro, duas e uma camada zeolítica, respectivamente. Circulado em vermelho está o bloco de zeólitas presente na membrana M1. A reta azul delimita a espessura do filme zeolítico.	82
Figura 5.6 – Micrografia com ampliação de 5.000x da superfície da membrana M2, onde é possível identificar a estrutura do mineral Queniaita contornada em vermelho.	83
Figura 5.7 – Razão Si/Al, determinada por EDS, em quatro pontos da seção transversal da membrana M3.	84
Figura 5.8 – Difratogramas de raios-X dos pós formados durante a preparação das membranas M4 – M10.	86
Figura 5.9 – Micrografias com ampliação de 1.000x da superfície (à esquerda) e da seção transversal (à direita) das membranas M4 – M10 (a – g), as quais foram preparadas com diferentes tempos de envelhecimento da solução de síntese. A reta azul delimita a espessura do filme zeolítico.	86
Figura 5.10 – Micrografias de zeólitas ZSM-5 presentes na membrana M5 com 15.000x de ampliação (a), da zeólita Analcima (icositetraedro) na membrana M8 com 5.000x de ampliação (b) e das fibras de zeólita Mordenita envolvendo cristais de ZSM-5 na membrana M9 com 5.000x de ampliação.	88
Figura 5.11 – Difratograma da membrana M4.	90
Figura 5.12 – Razão Si/Al, determinado por EDS, sob uma linha na seção transversal da membrana M4.	91
Figura 5.13 – Difratogramas de raios-X dos pós formados durante o preparo das membranas M11 – M14 e M4 sintetizadas hidrotermicamente por 3, 6, 12, 18 e 24 h, respectivamente.	92
Figura 5.14 – Espectros de FTIR para o líquido residual da síntese das membranas M11, M12, M13 e M14 realizadas com tratamento hidrotérmico de 3 h, 6 h, 12 h e 18 h, respectivamente.	92

Figura 5.15 – Micrografias com ampliação de 1.000x das membranas M11 (a), M12 (b), M13 (c), M14 (d) e M4 (e) sintetizadas durante 3 h, 6 h, 12 h, 18 h e 24 h de tratamento hidrotérmico, respectivamente.	95
Figura 5.16 – Difratoograma de raios-X do pó formado durante a preparação das membranas MG1, MG2 e MG3.	98
Figura 5.17 – Permeâncias dos gases He, CO ₂ , N ₂ e C ₃ H ₆ nas membranas MG1, MG2 e MG3.	99
Figura A.1 – Difratoogramas de raios-X das duplicatas das membranas M1 – M3.	125
Figura A.2 – Difratoogramas de raios-X das duplicatas M4 – M10.	125
Figura B.1 – Relação entre o fluxo molar dos gases He, N ₂ , C ₃ H ₆ e CO ₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG1.	127
Figura B.2 – Relação entre o fluxo molar dos gases He, N ₂ e C ₃ H ₆ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG2.	128
Figura B.3 – Relação entre o fluxo molar dos gases He, N ₂ , C ₃ H ₆ e CO ₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG3 na primeira repetição.	128
Figura B.4 – Relação entre o fluxo molar dos gases He, N ₂ , C ₃ H ₆ e CO ₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG3 na segunda repetição.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Classificação das zeólitas quanto ao poro e tamanho do poro da zeólita conforme o número de átomos T que formam a abertura deste poro. _____	34
Tabela 3.2 – Classificação das zeólitas quanto à razão Si/Al e exemplos de zeólitas dessas classes segundo Auerbach, Carrado e Dutta (2003). _____	36
Tabela 3.3 – Trabalhos publicados sobre o preparo de membranas de ZSM-5 sem uso de OSDA. São exibidos o material e formato do suporte, a semente e o método de deposição para esta, as fontes de Al e Si, a proporção molar SiO ₂ : Al ₂ O ₃ : Na ₂ O: H ₂ O utilizada na solução de síntese e a temperatura (T) e o tempo (t) de síntese hidrotérmica utilizados nestes estudos. _____	54
Tabela 4.1 – Identificação das membranas conforme o número de camadas, os tempos de envelhecimento da solução de síntese (t_1 e t_2) e o tempo de síntese hidrotérmica (t_3). _____	72
Tabela 5.1 – Ganho de massa por área de membrana (Δm , g m ⁻²) e espessura (e , μm) das camadas zeolíticas das membranas M1 – M3 preparadas com quantidades de sínteses sucessivas (número de camadas) diferentes. Médias seguidas por letras distintas apresentam diferença pelo teste de Tukey ao nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$). _____	78
Tabela 5.2 – Ganho de massa por área de membrana (Δm , g m ⁻²) e espessura (e , μm) das camadas zeolíticas das membranas M4 – M10 preparadas a partir de soluções de síntese envelhecidas em diferentes tempos. Médias de e seguidas por letras distintas apresentam diferença pelo teste de Tukey ao nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$). _____	85
Tabela 5.3 – Fases identificadas pela análise de DRX nas membranas M4 – M10. _____	89
Tabela 5.4 – Área sob as bandas identificadas nos espectros de FTIR para o líquido residual de preparação das membranas M11 – M14 e a vibração correspondente a absorbância identificada. _____	93
Tabela B.1 – Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R^2) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N ₂ , C ₃ H ₆ e CO ₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG1. _____	127

Tabela B.2 – Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R^2) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N_2 e C_3H_6 e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG2. _____ 128

Tabela B.3 – Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R^2) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N_2 , C_3H_6 e CO_2 e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG3 na primeira repetição. _____ 129

Tabela B.4 – Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R^2) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N_2 , C_3H_6 e CO_2 e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG3 na segunda repetição. _____ 129

LISTA DE SIGLAS

ATR	refletância total atenuada, do inglês <i>attenuated total reflectance</i>
CMM	Centro de Microscopia e Microanálise
DRX	difração de raios-X
EDS	espectroscopia de energia dispersiva, do inglês <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
ISS	substâncias para suporte de intercrescimento, do inglês <i>intergrowth supporting substances</i>
IZA	Associação Internacional de Zeólitas, do inglês <i>International Zeolite Association</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MFI	Estrutura Invertida da Mordenita, do inglês <i>Mordenite Framework Inverted</i>
MIR	região do infravermelho médio, do inglês <i>mid-infrared</i>
MR	<i>membered-ring</i>
OSDA	agente orgânico direcionador de estrutura, do inglês <i>organic structure directing agent</i>
P.A.	para análise
PSM	processos de separação por membranas
PTFE	politetrafluoretileno
TBA ⁺	íon tetrabutilamônio
TEA ⁺	íon tetraetilamônio
TEOS	tetraetilortosilicato
TMA ⁺	íon tetrametilamônio
TPA ⁺	íon tetrapropilamônio
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

α_{ij}	seletividade ideal da separação entre dois componentes i e j
α_{ij}^{real}	seletividade real (ou fator de separação) da separação entre dois componentes i e j
θ	ângulo de incidência dos raios-X em relação ao plano no DRX (°)
λ	comprimento de onda dos raios-X incidente na amostra no DRX (cm ⁻¹)
P_i	permeabilidade de i na membrana (mol m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)
A_{memb}	área externa da membrana (m ²)
d	distância entre os planos cristalográficos de um cristal (cm)
D_{ext}	diâmetro externo do tubo (m)
D_i	coeficiente de difusão do componente i pela membrana (m ² s ⁻¹)
e	espessura da membrana (m)
i	componente i
j	componente j
J_i	fluxo molar (mol m ⁻² s ⁻¹)
K_i	coeficiente de sorção do componente i na membrana (mol m ⁻² Pa ⁻¹)
l	comprimento do tubo (m)
m_{antes}	massa do tubo antes da síntese hidrotérmica (g)
m_{depois}	massa do tubo depois da limpeza pós-síntese (g)
Δm	ganho de massa por área superficial de membrana (mg m ⁻²)
n	número natural qualquer
N	número de mols de gás i que atravessam a membrana (mol)
p	pressão de saída do permeado (Pa)
$p_{i,0}$	pressão parcial do componente i no lado da alimentação (Pa)
$p_{i,l}$	pressão parcial do componente i no lado do permeado (Pa)
P_i	permeância de i na membrana (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)
R	constante universal dos gases (cm ³ Pa mol ⁻¹ K ⁻¹)
R^2	coeficiente de determinação do ajuste
t_1	tempo de envelhecimento das soluções com silício e alumínio (min)
t_2	tempo de envelhecimento da mistura final (min)
t_3	tempo de síntese hidrotérmica (h)

$t_{m\u00e9dio}$	m\u00e9dia dos tempos medidos no bolh\u00f4metro no estado estacion\u00e1rio (s)
T	temperatura de sa\u00edda do permeado (K)
V	volume medido no bolh\u00f4metro (cm ³)
x_i	concentra\u00e7\u00e3o do componente i na alimenta\u00e7\u00e3o
x_j	concentra\u00e7\u00e3o do componente j na alimenta\u00e7\u00e3o
y_i	concentra\u00e7\u00e3o do componente i no permeado
y_j	concentra\u00e7\u00e3o do componente j no permeado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	27
2.1	OBJETIVO GERAL	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	30
3.2	ZEÓLITAS	33
3.3	MEMBRANAS DE ZEÓLITAS	37
3.4	APLICAÇÕES DE MEMBRANAS DE ZEÓLITA	39
3.5	PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE ZEÓLITA	42
3.5.1	Solução de síntese	42
3.5.2	Síntese com uso de OSDA vs síntese sem uso de OSDA	46
3.5.3	Métodos de preparo de membranas de zeólita	49
3.5.3.1	Síntese hidrotérmica	49
3.5.3.2	Conversão de gel seco	56
3.5.3.3	Substâncias para suporte de intercrescimento	56
3.5.3.4	Cristalização assistida em micro-ondas	57
3.5.3.5	Deposição de nanoblocos de zeólita	58
3.5.4	Crescimento do filme zeolítico	59
3.6	MECANISMOS DE TRANSPORTE E SEPARAÇÃO EM MEMBRANAS DE ZEÓLITA	60
3.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	63
4	MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1	MATÉRIA-PRIMA	65

4.2	PREPARAÇÃO DA MEMBRANA DE ZEÓLITA SUPORTADA	66
4.2.1	Limpeza pré-síntese	67
4.2.2	Semeadura do tubo cerâmico	68
4.2.3	Preparação da solução de síntese	69
4.2.4	Síntese hidrotérmica	69
4.2.5	Limpeza pós-síntese	71
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	72
4.3.1	Difração de raios-X (DRX)	73
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	73
4.3.3	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	74
4.4	TESTES DE PERMEAÇÃO DE GASES	74
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	SEMEADURA DO SUPORTE	77
5.2	ESTUDO DAS SÍNTESES SUCESSIVAS	78
5.3	ESTUDO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO DA SOLUÇÃO DE SÍNTESE	84
5.4	ESTUDO DO CRESCIMENTO DO FILME ZEOLÍTICO	91
5.5	PERMEAÇÃO DE GASES	97
6	CONCLUSÃO	103
	ANEXO A	121
	APÊNDICE A	125
	APÊNDICE B	127

1 INTRODUÇÃO

Zeólitas são minerais formados por aluminossilicatos cristalinos que apresentam microporos (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). É de grande interesse o desenvolvimento de filmes de zeólita, pois zeólitas possuem uma estreita distribuição de tamanho de poros de escala molecular, além de estabilidade térmica, mecânica e química (TSAPATSI, 2002; YU; NOBLE; FALCONER, 2011). Filmes de zeólita podem ser aplicados como membranas (GEUS; EXTER; BEKKUM, 1992; LI et al., 2019; MORIGAMI et al., 2001; TSIKOYIANNIS; HAAG, 1992), reatores de membranas (TANAKA et al., 2001), sensores químicos (GÜNTNER et al., 2018; MINTOVA; BEIN, 2001a; ZENG et al., 2018), entre outros.

Os processos de separação por membranas (PSM) vêm se desenvolvendo tecnologicamente e ganhando cada vez maior espaço na indústria. Isso é decorrente das vantagens inerentes destes processos. PSM são, geralmente, mais eficientes e econômicos que processos tradicionais, são modulares, podem operar em temperatura ambiente e as membranas podem ser “feitas sob medida” para atender uma separação específica (BAKER, 2012). Em membranas de zeólitas, as zeólitas do tipo MFI (ZSM-5 e Silicalita-1) são as mais estudadas (JULBE, 2007; KOSINOV et al., 2016) e são, geralmente, suportadas em α -alumina.

O uso de direcionadores orgânicos de estrutura para a síntese de zeólitas é uma prática comum. A geometria da molécula do direcionador determina a zeólita que será formada na síntese (GIES; MARKER, 1992). Desta forma, estes compostos facilitam a síntese de zeólitas pois possibilitam a cristalização de uma zeólita específica. Após a síntese, estes compostos devem ser retirados da estrutura zeolítica por decomposição térmica através de uma etapa de calcinação.

Contudo, na etapa de calcinação, a α -alumina (suporte da membrana) expande com o aumento da temperatura (MUNRO, 1997), enquanto o filme zeolítico contrai (DONG et al., 2000). Isto pode acarretar a formação de defeitos na membrana, resultando em perda na eficiência de separação da membrana (YU; FALCONER; NOBLE, 2008). Este é um dos motivos pelos quais se estuda o preparo de membranas zeolíticas sem o uso de direcionador de estrutura orgânica.

Além disso, os direcionadores orgânicos de estrutura são de alto custo (MENG; XIAO, 2014; VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014), geralmente tóxicos

(MENG; XIAO, 2014; VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014) e geram gases nocivos e poluentes (NO_x e CO_2) na etapa de calcinação (MENG; XIAO, 2014; PARKER; BIBBY; PATTERSON, 1984). Por isso, existe um apelo econômico e ambiental para o desenvolvimento de membranas sem uso desses compostos orgânicos. Isso também contribui para a viabilidade da aplicação industrial do preparo e da utilização de membranas de ZSM-5.

O preparo das membranas de ZSM-5 sem uso de direcionadores orgânicos é de grande complexidade. Isso porquê a modificação de algum parâmetro de síntese pode acarretar a ocorrência de polimorfismo, ou seja, co-cristalização de mais de um tipo de zeólita (MALDONADO et al., 2013). Isso é prejudicial em membranas de zeólita pois a ocorrência de mais de um tipo de zeólita geraria uma ampla distribuição de tamanho poros, resultando em perda de eficiência de separação.

Os parâmetros que afetam a síntese de zeólitas são diversos e possuem relação entre si. Alguns destes fatores são: o tipo de suporte escolhido (forma e material), a composição da solução de síntese, a forma dos reagentes utilizados, a ordem de adição dos reagentes, o tempo de envelhecimento da solução de síntese, o tempo e a temperatura de síntese hidrotérmica, tratamentos no suporte antes ou após a síntese e a quantidade de etapas de sínteses sucessivas (ou seja, número de camadas depositadas sob um único suporte).

Neste âmbito, este trabalho objetivou o estudo e o desenvolvimento de uma metodologia para o preparo de membranas de ZSM-5 por meio do tratamento hidrotérmico secundário sem uso de direcionadores orgânicos. Dessa forma, buscou-se compreender como os parâmetros do preparo da membrana interferem nas suas características.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral a preparação membranas de zeólita ZSM-5 suportadas em α -alumina sem uso de direcionadores orgânicos de estrutura através da técnica de síntese hidrotérmica secundária.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

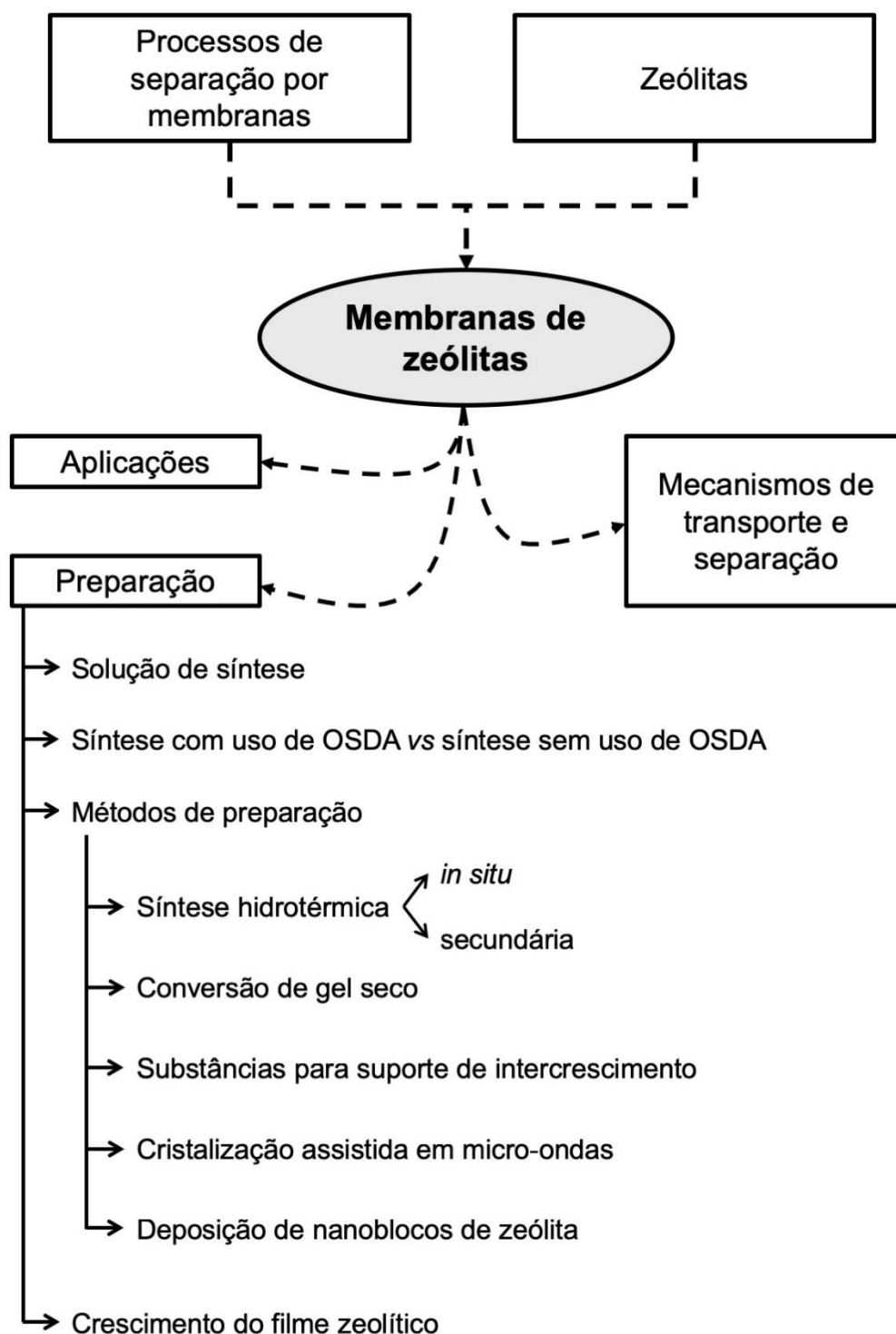
Como objetivos específicos desse trabalho de pesquisa têm-se:

- avaliar o filme zeolítico sintetizado quanto às fases cristalinas, à morfologia, à quantidade de massa depositada e à espessura;
- analisar o crescimento do filme zeolítico no suporte sob diferentes tempos de síntese;
- avaliar o número de camadas de zeólita depositadas no suporte;
- avaliar o tempo de envelhecimento da solução de síntese;
- avaliar a permeação de gases na membrana de zeólita obtida;
- desenvolver uma metodologia simples para o preparo de membranas de zeólita ZSM-5.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica desta dissertação de mestrado está estruturada conforme o esquema apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Estruturação dos tópicos presentes na revisão bibliográfica.



OSDA: agente orgânico direcionador de estrutura

3.1 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

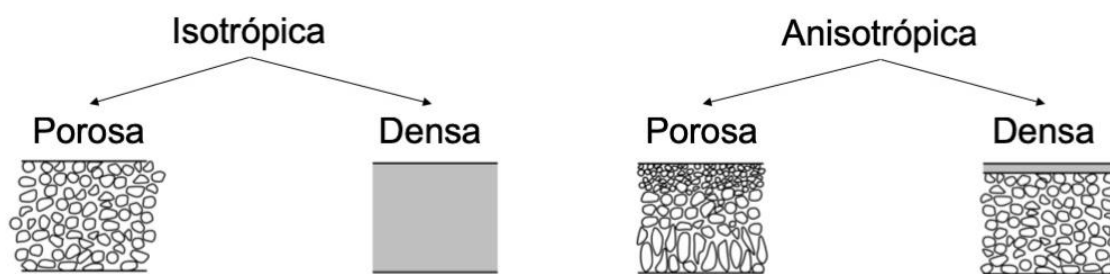
Os processos de separação possuem como objetivo concentrar um componente (remover solvente), purificar (remover impurezas), fracionar (separar uma mistura em um ou mais componentes) e/ou mediar uma reação (remover produtos da reação para deslocar o equilíbrio desta) (MULDER, 2003). Muitos dos processos de separação utilizados industrialmente requerem um alto consumo de energia. Porém, as dificuldades atuais com a geração de energia tornam esses procedimentos de alto custo e não sustentáveis. Para minimizar este problema, processos não-térmicos vêm atraindo atenção. Dentre estes, destacam-se os processos de separação por membranas (KOROS, 2004).

Membranas são definidas como interfaces ou barreiras que separam duas fases e que, sob ação de uma força motriz, permitem a passagem seletiva e preferencial de certas espécies (BAKER, 2012; HO; SIRKAR, 1992; LONSDALE, 1996; MULDER, 2003; PORTER, 1990). Elas ocorrem na natureza para separação de nutrientes, proteção contra toxinas, fotossíntese, entre outros, e o estudo destes fenômenos possibilitou o desenvolvimento de membranas sintéticas (LONSDALE, 1996). Além da aplicação para separação, membranas podem ser usadas para liberação controlada de espécies químicas, bioquímicas ou polímeros (HO; SIRKAR, 1992).

A membrana pode ser um sólido, poroso ou denso (não-poroso), ou um líquido. Sua estrutura pode ser homogênea ou heterogênea, isotrópica (simétrica) ou anisotrópica (assimétrica) (STRATHMANN; GIORNO; DRIOLI, 2006). A força motriz que desencadeia o processo é resultado de um gradiente de potencial químico (diferença de concentração e/ou pressão) ou de potencial elétrico (HO; SIRKAR, 1992).

Membranas isotrópicas ou simétricas apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. Por outro lado, as anisotrópicas ou assimétricas possuem uma camada superior mais fina com menor porosidade, chamada pele, a qual está apoiada em um suporte mais poroso. Se a pele e o suporte são do mesmo material, a membrana é denominada anisotrópica integral; caso contrário, anisotrópica composta (BAKER, 2012). Na Figura 3.2 estão exibidas as seções transversais dos diferentes tipos de membranas apresentados.

Figura 3.2 – Representação da seção transversal dos diferentes tipos de membrana.



FONTE: Adaptado de Baker (2012).

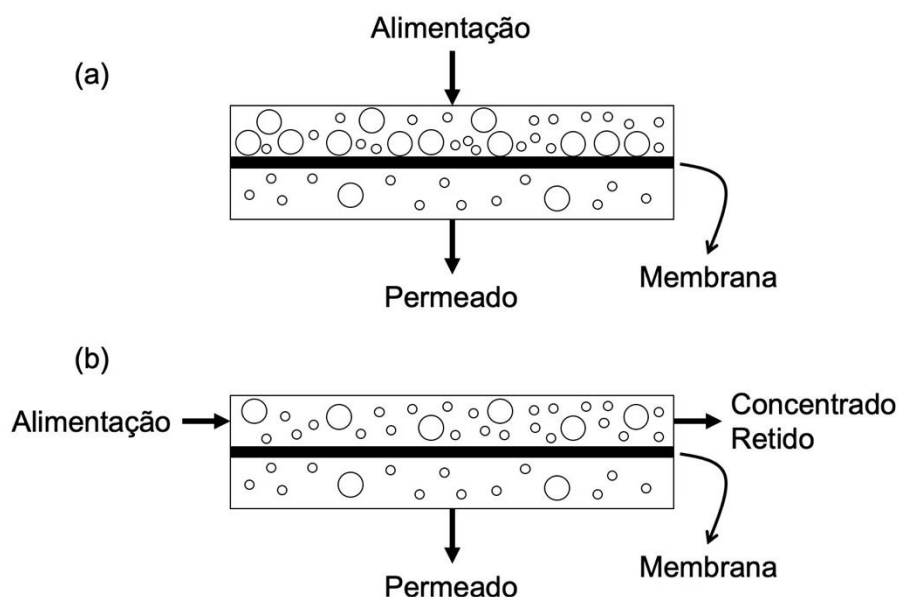
O transporte de uma espécie através da membrana depende da morfologia da membrana e da força motriz empregada. Em membranas porosas, a passagem seletiva de um composto está associada ao tamanho desta molécula e o tamanho dos poros da membrana. Por consequência, a transferência de massa será convectiva ou difusiva. Quando a força motriz é o gradiente de pressão, predomina o fluxo convectivo; já quando a força motriz é o gradiente de concentração, o fluxo predominante é o difusivo. Membranas densas, por sua vez, separam moléculas pelo mecanismo da sorção-difusão. A sorção é influenciada pela interação das espécies com a membrana e ocorre na superfície da membrana sendo essa etapa controlada pela termodinâmica. A difusão é a maneira como a molécula se transporta através da membrana e é uma etapa controlada pela cinética (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os processos de separação por membranas são classificados com relação à faixa de tamanho de moléculas que eles retêm e/ou a força motriz que atua no processo. Os processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa utilizam gradiente de pressão (MULDER, 2003; PORTER, 1990); pervaporação e permeação de gases usam gradiente de pressão parcial. Para diálise e osmose direta é empregado um gradiente de concentração (MULDER, 2003). Por fim, a eletrodialise utiliza gradiente de potencial elétrico (MULDER, 2003; PORTER, 1990).

As correntes que compõem o processo são: a alimentação, o concentrado e o permeado. O concentrado (ou retido) é constituído por moléculas advindas da alimentação que não atravessam a membrana. Já o permeado compreende aquelas moléculas que conseguiram atravessar a membrana. Esta filtração pode ocorrer por escoamento convencional, também chamado *dead-end*, ou escoamento tangencial,

também denominado escoamento cruzado. Na primeira configuração, o escoamento da alimentação é perpendicular à membrana. Por sua vez, na configuração de fluxo cruzado, o escoamento da alimentação é tangencial à membrana (MULDER, 2003). Na Figura 3.3 estão representados processos de separação por membrana ocorrendo em escoamento *dead-end* e escoamento cruzado.

Figura 3.3 – Processo de separação por membranas na configuração de escoamento em *dead-end* (a) e escoamento cruzado (b).



Quanto ao material, as membranas podem ser preparadas com materiais orgânicos ou com materiais inorgânicos. Os materiais orgânicos incluem normalmente os polímeros, enquanto os materiais inorgânicos englobam as cerâmicas, os metais, os materiais carbonáceos e as zeólitas. As membranas inorgânicas são mais resistentes do que as membranas orgânicas, apresentando maior vida útil e permitindo limpezas mais eficientes. Porém, membranas inorgânicas ainda possuem custo de produção elevado, impossibilitando sua difusão no meio industrial (MULDER, 2003).

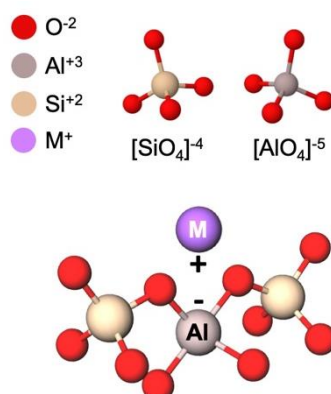
Membranas inorgânicas contendo materiais porosos ordenados, como as zeólitas, atraem atenção para aplicações com alto valor agregado. Áreas que ultimamente vem despertando grande interesse incluem separação de gases (KOROS; FLEMING, 1993), células de combustíveis (ANSARI et al., 2016), reatores

de membrana catalíticas (SATO; NATSUI; HASEGAWA, 2015) e microdispositivos (SHAN et al., 2001). Nestas operações, é necessário que as membranas apresentem estabilidade térmica e química para atuar em altas temperaturas e ter resistência a solventes (CARO et al., 2000), propriedades que são proporcionadas por membranas de zeólita.

3.2 ZEÓLITAS

Zeólitas são minerais, naturais ou sintéticos, compostos por tetraedros TO_4 , onde T pode ser um átomo de silício ou de alumínio. Os átomos T encontram-se no centro da estrutura do tetraedro e nos vértices estão os átomos de oxigênio. A presença de alumínio gera uma carga negativa na estrutura, fazendo necessária a presença de um cátion para balancear as cargas. Este é chamado de cátion de compensação ou cátion extraestrutural e pode ser orgânico e/ou inorgânico (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). A configuração molecular dos tetraedros com o cátion de compensação é apresentada na Figura 3.4.

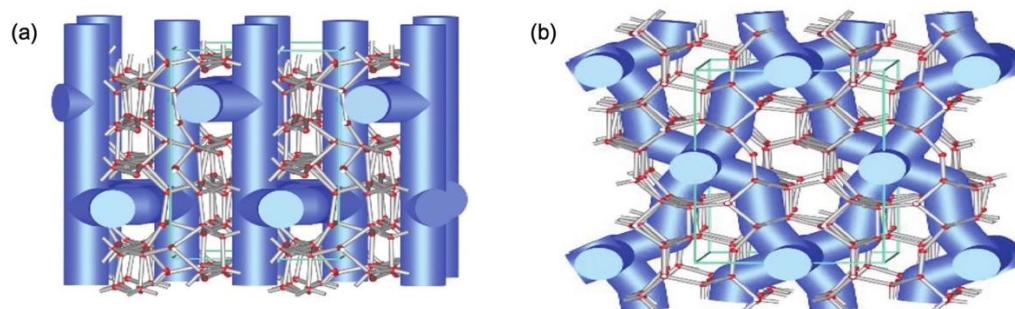
Figura 3.4 – Configuração molecular dos tetraedros de silício e alumínio compensados pelo cátion genérico M^+ para a formação de zeólitas.



Os tetraedros se unem para formar anéis chamados de unidades secundárias de construção. Um anel é comumente formado por 4, 5, 6, 8, 10 ou 12 tetraedros. Os anéis, por sua vez, se conectam para formar celas ou correntes. A partir destas unidades se formam estruturas tridimensionais que podem levar à formação de canais e/ou cavidades interconectadas no seu espaço intercrystalino, os quais formam os poros da zeólita (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). As zeólitas do

tipo MFI, por exemplo, contêm anéis formados por 10 tetraedros. Estas aberturas são elípticas e de dimensões $5,6 \times 5,4 \text{ \AA}$ e $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$ formando canais retos e sinusoidais, respectivamente (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Estes canais são interconectados, como representado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Ilustração dos canais retos (a) e sinusoidais (b) da zeólita do tipo MFI.



FONTE: Adaptado de Lounis e Belarbi (2018)

Observa-se, na Figura 3.5, que os canais das zeólitas tipo MFI têm os anéis (aberturas) formados por 10 tetraedros e, conseqüentemente, 10 átomos T. Por isso, estes poros são denominados poros 10-MR (do inglês, *membered-ring*) (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Conforme o número de átomos T que formam a abertura do poro, pode-se ter uma noção do tamanho deste poro (CAMBLOR; HONG, 2011; WRIGHT; LOZINSKA, 2011). Na Tabela 3.1 estão apresentadas as faixas de valores para o tamanho do poro conforme o número de átomos T que o formam.

Tabela 3.1 – Classificação das zeólitas quanto ao poro e tamanho do poro da zeólita conforme o número de átomos T que formam a abertura deste poro.

Classificação das zeólitas quanto ao poro	Número de átomos T	Tamanho do poro (Å)
Poros pequenos	8	3 - 5
Poros médios	10	5 - 6
Poros grandes	12	6 - 9
Poros extragrandes	> 12	> 9

FONTE: Adaptado de Vinaches, Bernardo-Gusmão e Pergher (2017).

Este arranjo com cavidades e canais torna a zeólita um material microporoso e com elevada área superficial interna. Nestes espaços vazios, estão localizados cátions de compensação e moléculas de água (provenientes da síntese) que possuem considerável liberdade de movimento (SMITH, 1963). Por conseguinte, os íons de compensação são permutáveis o que confere capacidade de troca iônica às zeólitas. As moléculas de água, por sua vez, podem ser removidas por tratamento térmico, liberando espaço na zeólita, sem que haja qualquer deformação estrutural (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Além disso, os poros possuem dimensões da ordem do espaço intercrystalino entre as zeólitas, o qual é de tamanho molecular, e são uniformes, devido à cristalinidade do material. Consequentemente, somente espécies com dimensões equivalentes a este espaço permeiam através da zeólita. Por este motivo, as zeólitas também podem atuar como peneiras moleculares separando moléculas de tamanhos muito semelhantes (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Estas características são vantagens das zeólitas e possibilitam seu uso em diversas aplicações.

Existem 245 tipos de estruturas de zeólitas identificadas até hoje de acordo com a Associação Internacional de Zeólitas (IZA, do inglês *International Zeolite Association*) (STRUCTURE COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION, 2018), a qual elabora um código de 3 letras para identificação de cada uma delas. Uma estrutura zeolítica pode dar origem a mais de uma zeólita. Neste caso, elas apresentam a mesma estrutura cristalográfica; se diferenciam, porém, na composição, no íon de compensação, na simetria e nas propriedades (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003). Por exemplo, a estrutura MFI é encontrada nas zeólitas ZSM-5 e Silicalita-1 (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007).

Além da classificação quanto ao tamanho de poro, as zeólitas podem ser classificadas pela razão entre o número de átomos/mols de silício e o de alumínio em sua estrutura, chamada de razão molar Si/Al. Na Tabela 3.2 está apresentada esta classificação. A razão molar Si/Al na composição da zeólita pode variar de 1 a infinito (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Tabela 3.2 – Classificação das zeólitas quanto à razão Si/Al e exemplos de zeólitas dessas classes segundo Auerbach, Carrado e Dutta (2003).

Classificação das zeólitas quanto à razão Si/Al	Razão molar Si/Al	Exemplos
Baixa	≤ 2	Analcima, NaX, Sodalita
Intermediária	$2 < \text{Si/Al} \leq 5$	Chabazita, Mordenita, NaY
Alta	> 5	Beta, MCM-22, ZSM-5

A razão Si/Al determina, juntamente com outros fatores, a estrutura zeolítica que cristaliza. De maneira geral, zeólitas com baixa razão Si/Al são polares e hidrofílicas e possuem alta capacidade de troca catiônica. Por outro lado, zeólitas com alta razão Si/Al são menos polares, são hidrofóbicas, possuem menor quantidade de cátions e, conseqüentemente, baixa capacidade de troca catiônica. Além disso, zeólitas com maior concentração de alumínio (baixa razão Si/Al) apresentam menor estabilidade térmica, química e hidrotérmica em comparação a zeólitas com menor concentração de alumínio (alta razão Si/Al) (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; CAMBLOR; HONG, 2011).

A concentração de sítios ácidos diminui com o aumento da razão Si/Al, uma vez que estes sítios ocorrem nos átomos de alumínio. Entretanto, a força do ácido e a atividade do próton aumentam com a razão Si/Al (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003; CAMBLOR; HONG, 2011). Zeólitas com alta razão Si/Al, por estes motivos, encontram várias aplicações em catálise (SZOSTAK, 2002); enquanto zeólitas com baixa razão Si/Al, mais apropriadas para aplicações que requerem capacidade de troca catiônica como, por exemplo, tratamento de água residual (CARDOSO et al., 2015) e em fertilizantes (FLORES et al., 2017).

Em membranas de zeólita, deve ser considerado principalmente o caráter hidrofílico ou hidrofóbico da zeólita. Para permeação de água ou compostos polares pela membrana, é requerido que a zeólita seja hidrofílica; utilizam-se, por isso, zeólitas com baixa razão Si/Al. Para separação de gases ou permeação de compostos apolares, é necessário membranas com características hidrofóbicas, ou seja, zeólitas com alta razão Si/Al (BOWEN; NOBLE; FALCONER, 2004). Valendo-se destas características, Kosinov et al. (2015) foram capazes de sintetizar

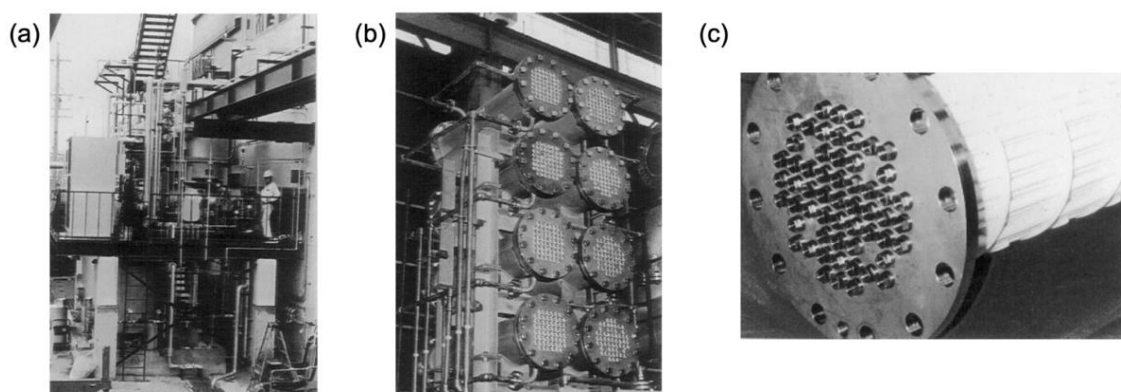
membranas de zeólita SSZ-13 (tipo CHA) adequadas para separação de gases ou de líquidos somente pelo ajuste da razão Si/Al desta zeólita. Além disso, os autores observaram que o aumento da razão Si/Al favorece o intercrescimento zeolítico no filme e, portanto, melhora a qualidade da membrana.

3.3 MEMBRANAS DE ZEÓLITAS

O desenvolvimento de filmes de zeólita é de grande interesse, uma vez que possuem uma estreita distribuição de tamanho de poros de escala molecular (TSAPATSI, 2002; YU; NOBLE; FALCONER, 2011). Além disso, estes filmes possuem estabilidade térmica, mecânica e química (YU; NOBLE; FALCONER, 2011). Estes filmes podem ser aplicados como membranas, reatores de membranas catalíticos, sensores químicos, entre outros (CARO; NOACK, 2008).

A primeira planta em larga escala utilizando membranas de zeólita foi instalada em Kariya (Japão) em 2001 pela empresa Mitsui E&S Power Systems Incorporation. Esta planta possui 16 módulos de pervaporação cada um com 125 membranas tubulares de zeólita NaA conforme ilustram as fotografias apresentadas na Figura 3.6. Esta indústria utiliza a pervaporação para desidratação de etanol, álcool isopropílico e metanol. A capacidade de produção é de 530 L h^{-1} de etanol à 99,8 % m/m a partir de uma alimentação de 600 L h^{-1} etanol à 90 % m/m (MORIGAMI et al., 2001).

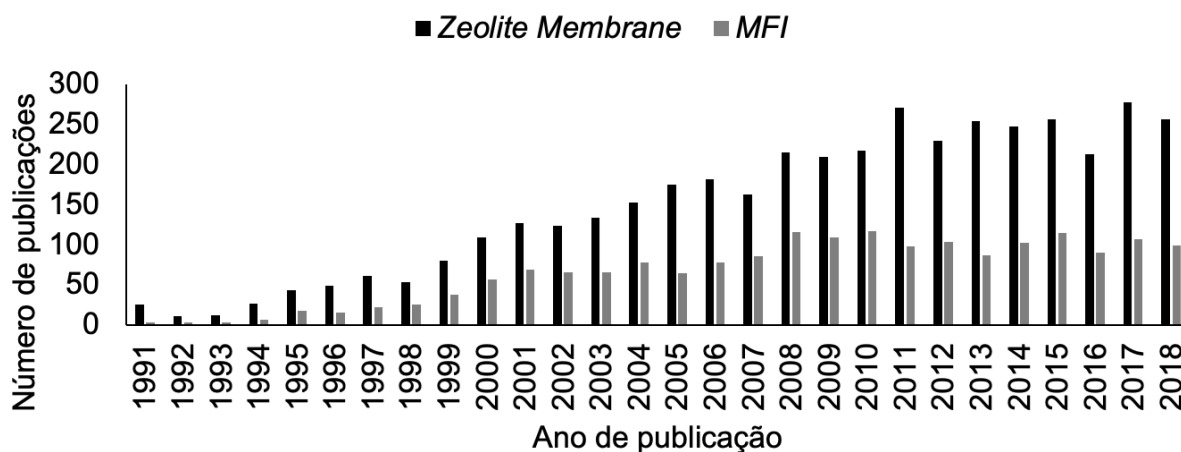
Figura 3.6 – Fotografias da planta de pervaporação localizada em Kariya (Japão) que utiliza membranas de zeólita NaA. São apresentadas imagens da planta inteira (a), da disposição dos módulos (b) e de um único módulo (c).



FONTE: Adaptado de Morigami et al. (2001)

As zeólitas do tipo MFI são as mais estudadas para a uso em membranas de zeólita. Na Figura 3.7 está apresentada a relação de número de publicações que contém o termo “Zeolite Membrane” e dentre estas as que apresentam o assunto “MFI” nos últimos 27 anos. Observa-se que as publicações que envolvem zeólitas do tipo MFI são predominantes. As zeólitas do tipo MFI apresentam fácil preparação o que acarretou um maior entendimento da síntese e a produção de membranas promissoras (KOSINOV et al., 2016). Além disso, as zeólitas do tipo MFI possuem poros de tamanho conveniente e é possível a modificação da sua composição química, o que as tornam convenientes industrialmente (JULBE, 2007). Portanto, o grande interesse em membranas de zeólita do tipo MFI decorre das vantagens e da versatilidade dessa zeólita.

Figura 3.7 – Número de publicações indexadas na base de dados Scopus contendo o termo *Zeolite Membrane* e, dentre estas, contendo o termo *MFI* entres os anos de 1991 e 2018.



As membranas de zeólita podem ser auto-suportadas. Alguns autores prepararam filmes auto-suportados pela cristalização de zeólitas na superfície de um suporte de politetrafluoretileno (PTFE) e posterior separação do suporte (SANO et al., 1991; TSIKOYIANNIS; HAAG, 1992). Porém, a baixa resistência mecânica dos filmes auto-suportados impede o seu uso como membrana em processos de separação (MATSUKATA; KIKUCHI, 1997). Portanto, é dada preferência à preparação de membranas de zeólita compostas, suportadas em suportes porosos como alumina (MATSUKATA; NISHIYAMA; UEYAMA, 1994), aço inoxidável (GEUS et al., 1993), vidro (ISHIKAWA; CHIANG; TODA, 1989), entre outros.

3.4 APLICAÇÕES DE MEMBRANAS DE ZEÓLITA

As principais aplicações de membranas de zeólita são nas áreas de pervaporação ou permeação de gases, microdispositivos e reatores de membrana. Estes tópicos são apresentados a seguir.

No processo de pervaporação, uma mistura líquida aquecida entra em contato com a membrana e um ou mais componentes se difundem através da membrana e passam para o estado vapor após permeá-la (MULDER, 2003). A força motriz deste transporte é a diferença de pressão de vapor entre alimentação e permeado, a qual é obtida pela aplicação de vácuo no lado do permeado na membrana (BAKER, 2012). A pervaporação pode ser utilizada para a desidratação de solventes, remoção de compostos orgânicos voláteis da água ou separação de misturas orgânicas (BAKER, 2012; MULDER, 2003).

Membranas de zeólita do tipo A podem ser usadas para desidratação de solventes orgânicos. Além de serem hidrofílicas, estas zeólitas possuem poros de 4 Å de tamanho, sendo, então, menores que o tamanho da maioria dos compostos orgânicos e maiores que o tamanho da molécula de água. Por esses motivos, ocorre a permeação preferencial de água pela membrana e os compostos orgânicos são retidos (BOWEN; NOBLE; FALCONER, 2004).

Este é o princípio aplicado na planta de pervaporação para desidratação da mistura etanol/água que utiliza membrana de zeólita NaA em Kariya (Japão). A corrente de alimentação entra a 25 °C com taxa de 480 kg h⁻¹ e com 10 m/m % de água. O concentrado sai a 35 °C com taxa de 420 kg h⁻¹ e com 0,2 m/m % de água. E o permeado sai a ~0 °C com taxa de 60 kg h⁻¹ e com ~78 m/m % de água. Isto resulta em um fator de separação em torno de 32 (MORIGAMI et al., 2001). É possível, porém, atingir coeficientes de separação maiores que 10.000 com fluxo de permeado de 2,15 kg m⁻² h⁻¹ a 75 °C para a separação da mistura água/etanol quando a concentração for entre 5 e 10 m/m % em água (OKAMOTO et al., 2001).

O processo contrário, em que permeiam pela membrana preferencialmente os compostos orgânicos e a água é retida, pode ser feito com membranas hidrofóbicas de zeólitas como a Silicalita-1, ZSM-5, ZSM-11, Ge-ZSM-5, B-ZSM-5, entre outras. Os coeficientes de separação são, porém, bem menores. Para uma mistura água/etanol com 5 m/m % de etanol, os valores para este coeficiente variam entre 4 e 106 (BOWEN; NOBLE; FALCONER, 2004).

A permeação de gases tem como força motriz a diferença de pressão parcial dos componentes entre os dois lados da membrana (BAKER, 2012; MULDER, 2003). Membranas de zeólita MFI com altas permeâncias ($219, 29$ e $81 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para H_2 , N_2 e He , respectivamente) e apenas $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura já foram desenvolvidas (HEDLUND et al., 2002).

Apesar de gases pequenos serem frequentemente permeados em estudos sobre membranas de zeólitas, nem sempre os resultados de seletividades são satisfatórios. Isso depende do tipo de zeólita utilizada e do tamanho de seu poro. Por exemplo, membranas de zeólita MFI possuem poros de $\sim 5 \text{ \AA}$ e são mais adequadas para separação de gases com diâmetro cinético maior. Neste caso, a separação de isômeros de hidrocarbonetos torna-se bastante interessante.

Por exemplo, em estudo da separação dos isômeros *n*-butano e *i*-butano, chegou-se a uma seletividade real *n*-butano/*i*-butano de 140 com uma membrana de ZSM-5 (GUMP et al., 2000). Para os isômeros *n*-hexano e 2,2-dimetil-butano (DMB), uma membrana de ZSM-5 foi capaz de obter seletividade real *n*-hexano/DMB de 650 (GUMP; NOBLE; FALCONER, 1999). Em permeação realizada a temperatura mais alta, pôde-se chegar em um seletividade real *n*-hexano/DMB maior que 1.000 (FLANDERS et al., 2000).

Filmes de zeólita também podem ser usados em microdispositivos como microreatores ou micromembranas. Estes equipamentos consistem em materiais inteligentes e nanoestruturados capazes de interagirem especificamente com uma molécula, íon ou átomo. Filmes de zeólita são considerados adequados para este tipo de aplicação devido sua alta especificidade para adsorção e catálise (CORONAS; SANTAMARIA, 2004a).

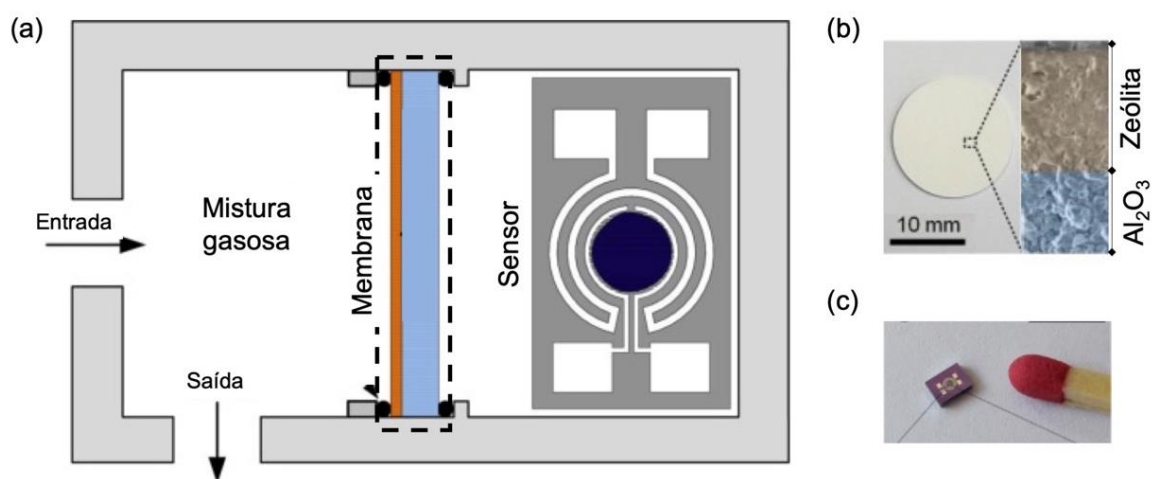
Nesta área, foi desenvolvida uma micromembrana de zeólita ZSM-5 capaz de atingir uma seletividade ideal de 266 para o par de gases hidrogênio/*n*-butano (LEUNG; YEUNG, 2004). Esta mesma membrana conseguiu concentrar gás hidrogênio de uma mistura ternária hidrogênio/metano/gás carbônico. Desta forma, os autores acreditam que esta micromembrana poderia ser usada em microreatores para produção de hidrogênio.

Também na escala micro, é estudado o uso de membranas de zeólita em sensores. Por exemplo, em microbalanças de cristal de quartzo, as membranas de zeólita são usadas para controlar a entrada de etanol, monóxido de nitrogênio, dióxido de enxofre ou água no equipamento. Além disso, filmes de zeólita podem ser

usados para detecção de *n*-butano, gás amônia, monóxido de nitrogênio ou monóxido de carbono. É possível, ainda, aumentar a seletividades de semicondutores sensores de gases com a utilização de membranas de zeólita (CORONAS; SANTAMARIA, 2004b).

Recentemente, foi elaborado um sensor utilizando membranas de zeólita com ótima seletividade para gás formaldeído (GÜNTNER et al., 2018), conhecido como carcinogênico para humanos (IARC, 2012). Como se observa na Figura 3.8, a mistura gasosa entra em uma câmara e a membrana (zeólita tipo MFI suportada em alumina) permite que somente formaldeído entre em contato com o sensor (SnO_2 dopado com Pd). Neste trabalho, é apontado que o sensor sozinho não é capaz de diferenciar o formaldeído de outros gases (amônia, acetona, etanol, metanol, isopreno), gerando resposta para todos eles. Por isso, usa-se a membrana que separa o formaldeído destes gases e, por fim, somente formaldeído alcança o sensor que o detecta.

Figura 3.8 – Esquema da configuração da câmara com a entrada e saída da mistura gasosa, a membrana de zeólita MFI e o sensor de gás (a), fotografia real e micrografia da membrana de zeólita suportada em alumina (b) e fotografia do sensor de SnO_2 dopado com Pd (c).



FONTE: Adaptado de Güntner et al. (2018)

Um outro exemplo de aplicação de membranas de zeólita é seu uso concomitante com reatores. O uso de membranas em reatores tem como objetivo aumentar a conversão da reação por meio do deslocamento do equilíbrio (remoção de produtos) ou da remoção de inibidores do catalisador (CORONAS; SANTAMARIA, 2004b). Pode-se atingir uma conversão praticamente completa na

esterificação de ácido acético com etanol em 8 h de reação quando utilizando um reator de membrana de zeólita T para retirada da água (um dos produtos da reação) por pervaporação (TANAKA et al., 2001). Também foi estudada a desidrogenação catalítica do ciclohexano em um reator de membrana de zeólita tipo FAU por outros autores (JEONG; SOTOWA; KUSAKABE, 2003). Neste caso, foi obtida uma conversão de 72,1 % na temperatura de 200 °C devido à retirada dos produtos (benzeno e hidrogênio) por permeação na membrana. Sob estas mesmas condições, a conversão obtida sem a presença da membrana é de 32,2 %. Em ambos os casos citados, foi possível ultrapassar o limite imposto pelo equilíbrio termodinâmico.

3.5 PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS DE ZEÓLITA

Para o preparo de membranas de zeólita é utilizada uma mistura reacional, denominada solução de síntese, que contém os componentes que formam a zeólita. Nesta solução, pode-se utilizar um direcionador de estrutura orgânico visando facilitar a formação da zeólita. Por fim, suporte e solução de síntese são colocados em contato na etapa de síntese durante a qual ocorre o crescimento do filme zeolítico. Os principais métodos de preparo das membranas de zeólita são: síntese hidrotérmica (*in situ* ou secundária), conversão de gel seco, uso de substâncias para suporte de intercrescimento, cristalização assistida em micro-ondas e deposição de nanoblocos de zeólita. Estes tópicos são discutidos a seguir.

3.5.1 Solução de síntese

A solução de síntese é o meio reacional para a formação de zeólita. Nesta solução, são misturados reagentes contendo silício e alumínio, os quais são os elementos que constroem a estrutura zeolítica. Juntamente a estes, adicionam-se agentes mineralizantes e uma fonte de cátions, geralmente, em um meio básico contendo água como solvente (PAILLAUD; PATARIN, 2016). Todos os componentes da síntese estão interconectados de forma que a variação de dois elementos pode gerar resultados muito diferentes daqueles obtidos com a variação destes componentes individualmente (SZOSTAK, 2002).

Diversas fontes de silício podem ser usadas para a síntese, entre elas: tetraetilortosilicato (TEOS), sílica coloidal (LUDOX[®], Levasil[®]), sílica pirogênica (AEROSIL[®], Reolosil[®]) e silicato de sódio (GAVALAS, 2006). Em estudo sobre as diferentes fontes de silício para síntese de zeólita tipo MFI, foi observado que sílica coloidal e silicato de sódio proveram uma cristalização mais rápida que as outras fontes citadas (MOSTOWICZ; SAND, 1982). Estes autores sugerem que isso ocorre devido à rápida taxa de dissolução destes materiais. Em outro estudo, foi observado que o uso de sílica coloidal também leva a uma maior seletividade de zeólita tipo MFI quando comparado ao uso de sílica precipitada e silicato de sódio (OTAKE, 1994).

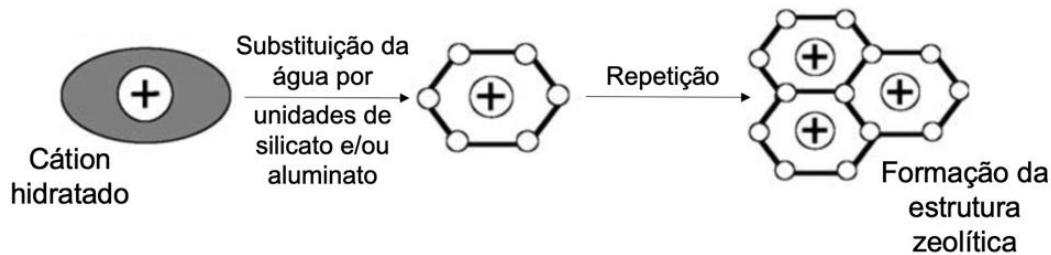
Entre as fontes de alumínio, são utilizados sulfato de alumínio, hidróxido de alumínio, aluminato de sódio ou papel alumínio (GAVALAS, 2006). O uso de sais de alumínio pode levar à formação de sais alcalinos quando o pH da solução de síntese é aumentado (KÜHL, 2001). Por exemplo, sulfato de alumínio pode reagir com hidróxido de sódio e formar o sal sulfato de sódio. Isso pode ser prejudicial à formação do gel de síntese e ocasionar a síntese de outros tipos de zeólita (KÜHL, 2001). Por esta razão, é dada preferência à utilização de fontes de alumínio que o contenham na forma aniônica, como o aluminato de sódio.

Os agentes mineralizantes mais utilizados são os ânions hidroxila (OH⁻) ou fluoreto (F⁻), sendo o primeiro o mais empregado, principalmente na forma de bases de metais alcalinos (hidróxidos de sódio e potássio, por exemplo). As funções do agente mineralizante são converter os reagentes (fontes de silício e alumínio) em formas móveis, prover reatividade química para que estas formas móveis reajam formando a estrutura zeolítica e, por fim, desconectar-se desta nova estrutura para que ela exista como uma fase sólida estável. De um certo modo, pode-se dizer que o agente mineralizante age como um catalisador para a síntese da zeólita (CUNDY; COX, 2005).

O cátion inorgânico é responsável por balancear as cargas eletrostáticas na zeólita, ou seja, serve de cátion de compensação. Este íon atrai as espécies de silício e alumínio em solução. Para isso, as moléculas de água ao redor deste cátion são substituídas por unidades de silicato e/ou aluminato. Assim, a estrutura zeolítica se forma ao redor deste cátion de modo que certas geometrias de disposição serão favorecidas (CUNDY; COX, 2005). Na Figura 3.9 está ilustrado o processo de construção da estrutura zeolítica em torno do cátion hidratado. São utilizados como

cátion de compensação metais alcalinos ou alcalino-terrosos, como Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{+2} , entre outros.

Figura 3.9 – Representação simplificada da função do cátion de compensação na formação da estrutura zeolítica.

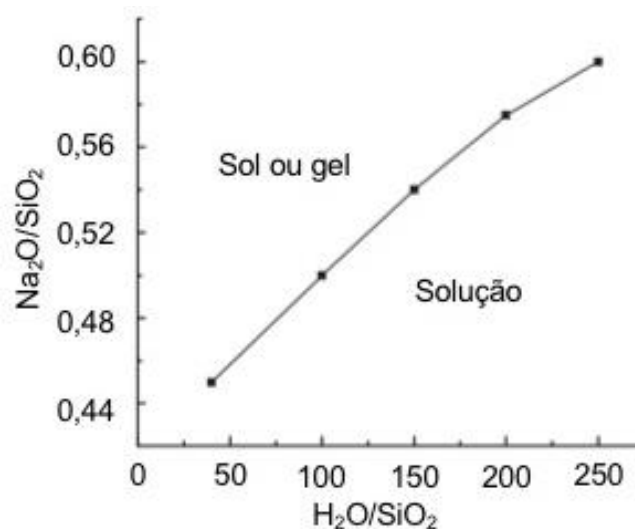


FONTE: Adaptado de Cundy e Cox (2005).

A água é o solvente do meio reacional e a sua quantidade influencia o tipo de zeólita que se forma. Acredita-se que a água interage fortemente com os cátions presentes na solução, hidratando estes cátions e deixando-os com maior tamanho. A estrutura zeolítica, que se forma ao redor desse cátion hidratado, terá o tamanho da sua abertura controlado pelo tamanho deste cátion hidratado (SZOSTAK, 2002). Logo, a quantidade de água influencia diretamente na geometria do cristal e, portanto, no tipo de zeólita que se forma.

Para o sistema ternário SiO_2 , H_2O e Na_2O (ou outro óxido de metal alcalino), tem-se o diagrama de equilíbrio apresentado na Figura 3.10. Observa-se que pode haver a formação de uma solução de síntese que seja uma solução real ou que seja um coloide (sol ou gel).

Figura 3.10 – Sistema ternário SiO₂, Na₂O e H₂O indicando as regiões de formação de solução ou coloide (sol ou gel).



FONTE: Adaptado de Gavalas (2006).

Solução é definida como uma mistura homogênea em que as partículas de soluto têm diâmetro menor que 1 nm. Este soluto não decanta quando a solução é deixada parada. Por sua vez, coloides são sistemas heterogêneos em que as partículas dispersas possuem entre 1 nm e 1 µm. Quando a fase dispersa é um sólido e o meio de dispersão é um líquido, o coloide é chamado de sol. O contrário, fase dispersa líquida e meio de dispersão sólido, é chamado de gel (HUNTER, 2001).

No caso da formação de coloide, o tamanho da partícula dispersa neste sistema depende de como a mistura foi realizada. Caso haja a formação da solução, encontram-se dissolvidos nela ânions silicatos e cátions de sódio. Entretanto, quando adicionado o componente alumínio (Al₂O₃) neste sistema, o equilíbrio muda, crescendo a região de formação do coloide (GAVALAS, 2006). Portanto, a solução de síntese pode ser realmente uma solução – também chamada de solução límpida (em inglês, *clear solution*) – ou um coloide do tipo sol ou gel, também conhecido por hidrogel ou gel de síntese na literatura.

A solução de síntese pode ser envelhecida, o que consiste em agitá-la por um determinado período de tempo podendo haver ou não aquecimento em temperatura inferior à da síntese. Essa etapa favorece o processo de nucleação na síntese (BRONIC et al., 1988; OLEKSIK; RIMER, 2014). Acredita-se que o envelhecimento da solução de síntese causa os seguintes efeitos (YU, 2007):

- aumento da taxa de nucleação;

- redução do período de indução, aumentando a duração da cristalização;
- redução do tamanho do cristal;
- aumento do número de cristais formados.

Com isso, com o aumento do período de envelhecimento da solução de síntese é possível gerar um produto com mesmo grau de cristalinidade em um menor tempo de síntese hidrotérmica (OLEKSIK; RIMER, 2014). Na síntese da zeólita tipo FAU, por exemplo, foi observado que um período de envelhecimento de 2 dias leva a formação de FAU em 6 h de síntese (OGURA et al., 2003). Por outro lado, com 7 dias de envelhecimento, apenas 3 h de síntese são necessárias para a formação de FAU. Além disso, foi observado que o diâmetro médio da partícula diminuiu de 3 μm para 0,6 μm com este aumento no tempo de envelhecimento.

Durante o envelhecimento da solução de síntese, ocorre a dissolução da sílica. Esta etapa é mais lenta que a formação de aluminossilicatos. Portanto, quanto maior o tempo de envelhecimento, maior o silício disponível para formar aluminossilicatos. Logo, quanto maior for este período, maior a quantidade de aluminossilicatos disponíveis para formar zeólitas (OGURA et al., 2003).

3.5.2 Síntese com uso de OSDA vs síntese sem uso de OSDA

O uso de agentes orgânicos direcionadores de estrutura (OSDA, do inglês *organic structure directing agents*) na síntese de zeólitas é comum. Os OSDA ajudam na síntese atuando também como cátions de compensação na estrutura zeolítica (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014). Pode-se usá-los sozinhos ou acompanhados de cátions inorgânicos. Sais de tetraalquilamônio, como aqueles contendo os íons tetrametilamônio (TMA^+), tetraetilamônio (TEA^+), tetrapropilamônio (TPA^+), tetrabutilamônio (TBA^+), são frequentemente empregados como OSDA (DAVIS; LOBO, 1992). A molécula de OSDA é retirada da estrutura zeolítica através de uma decomposição térmica na qual são liberados hidrocarbonetos e gás amônia (PARKER; BIBBY; PATTERSON, 1984).

Foi observado que os OSDA são encapsulados através de ligações de Van der Waals por tetraedros de silício e alumínio (FLANIGEN et al., 1978). Por consequência, a estrutura zeolítica formada depende somente da geometria do

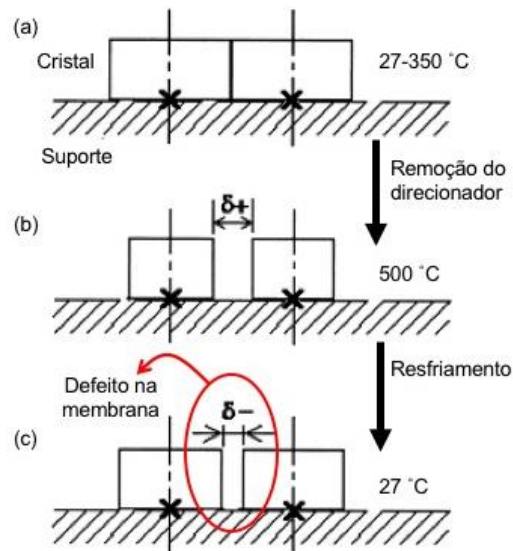
OSDA. Sendo assim, OSDA de diferentes características físicas ou químicas, mas de geometria similares, podem gerar o mesmo tipo de zeólita (GIES; MARKER, 1992). Da mesma forma, dependendo da composição química da mistura reacional, tempo e temperatura de síntese, um mesmo OSDA pode gerar diferentes tipos de zeólita (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014).

A presença de OSDA na solução de síntese também possibilita a formação de zeólitas com maior razão Si/Al. Como o OSDA é maior que os cátions alcalinos usados comumente como cátions de compensação, menos carga é necessária na estrutura do aluminossilicato (ou seja, menos átomos de alumínio) para balancear a carga positiva do OSDA. Além disso, o cátion do OSDA é mais hidrofóbico que o cátion alcalino e, portanto, maior deverá ser a razão Si/Al necessária para acomodá-lo na estrutura zeolítica (DAVIS, 2014).

Entretanto, os OSDA possuem alto custo (MENG; XIAO, 2014; VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014), são geralmente tóxicos (MENG; XIAO, 2014; VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014) e, na etapa de calcinação, geram gases nocivos e poluentes (como NO_x e CO_2) (MENG; XIAO, 2014; PARKER; BIBBY; PATTERSON, 1984). Além disso, em membranas de zeólita, pode ocorrer a formação de defeitos no filme zeolítico durante a sua retirada. A estrutura do cristal de zeólita contrai durante o aquecimento e expande no resfriamento (DONG et al., 2000). O suporte pode apresentar comportamento diferente; por exemplo, a α -alumina segue o caminho inverso (MUNRO, 1997). Além disso, a interação entre a zeólita e a α -alumina é forte, podendo até mesmo haver a formação de ligação química entre elas durante a síntese (DONG et al., 2000), o que contribuiria mais ainda para a formação do defeito na membrana.

Com intuito de exemplificar este fenômeno, está apresentado, na Figura 3.11, um esquema que mostra a influência da expansão/contração do cristal de zeólita no filme devido à calcinação para retirada do direcionador. Primeiramente, surge uma tensão de tração durante o aquecimento da calcinação, levando à formação de uma abertura entre os cristais (Figura 3.11b). Durante o resfriamento, esta abertura se estreita, devido à expansão da zeólita e contração do suporte (Figura 3.11c). Porém, a distância entre os cristais não volta ao seu tamanho original pois o cristal de zeólita também não volta ao seu tamanho original (DONG et al., 2000).

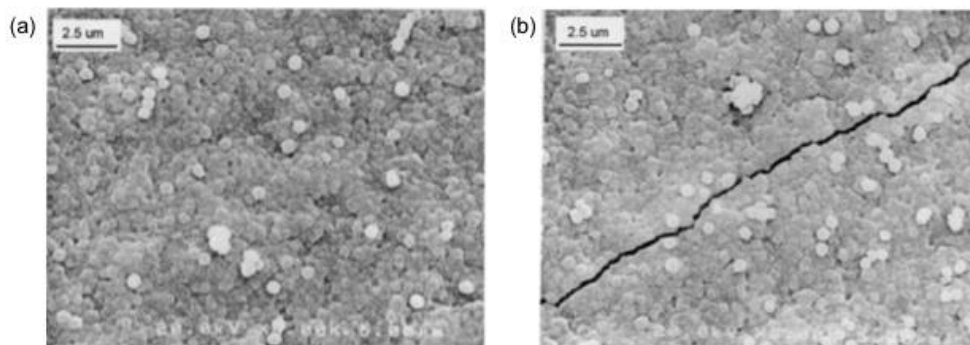
Figura 3.11 – Efeito da remoção do direcionador orgânico via calcinação na membrana zeolítica resultando em um defeito (poro não-zeolítico) na membrana.



FONTE: Adaptado de Dong et al. (2000).

Forma-se, assim, um defeito na membrana, também chamado de poro não-zeolítico, que consiste em um espaço intercrystalino na membrana o qual é maior que o poro da zeólita (YU; FALCONER; NOBLE, 2008). Na Figura 3.12 são apresentadas as micrografias de superfície de topo de membranas de zeólita tipo MFI sem defeito, a qual possui uma superfície homogênea, e com defeito, a qual apresenta uma fissura em sua superfície. A presença de poros não-zeolíticos influencia na performance de separação da membrana (YU; FALCONER; NOBLE, 2008).

Figura 3.12 – Micrografias da superfície de topo de membranas de zeólita tipo MFI sem defeito (a) e com defeito (poro não-zeolítico) (b).



FONTE: Dong et al. (2000).

Por outro lado, contornar o polimorfismo (co-cristalização de diferentes tipos de zeólita) e obter seletividade é um grande desafio na síntese de zeólitas sem uso de OSDA (MALDONADO et al., 2013). Isso porquê zeólitas são termodinamicamente metaestáveis e, então, fases iniciais são dissolvidas e servem de nutriente para fases mais estáveis de maneira sucessiva até que seja atingida a forma mais estável. Dessa forma, mais de um tipo de zeólita pode estar presente no produto final. Esta sequência pode ser quebrada somente com o uso de OSDA ou devido a barreiras cinéticas (isto é, controle do tempo de síntese) na formação da zeólita (DAVIS; LOBO, 1992).

Por exemplo, a síntese de zeólitas do tipo MFI é facilmente realizada utilizando o íon tetrapropilamônio (TPA^+). Isso porquê a presença de OSDA expande o intervalo de composições da solução de síntese que leva à formação de zeólita tipo MFI. Porém, quando somente os quatro componentes SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O e H_2O são usados, a cristalização de zeólitas tipo MFI ocorre somente em um estreito intervalo de composições destes componentes (GAVALAS, 2006).

3.5.3 Métodos de preparo de membranas de zeólita

Os métodos de preparo de membranas consistem na etapa em que haverá o crescimento do filme zeolítico em um suporte. Existem métodos mais tradicionais, como a síntese hidrotérmica, a conversão de gel seco e a cristalização assistida em micro-ondas; e outros desenvolvidos recentemente, como o uso de substâncias para suporte de intercrescimento e a deposição de nanoblocos de zeólita. Dentre estes, o mais utilizado atualmente é a síntese hidrotérmica secundária devido à sua versatilidade. Os métodos de preparo de membrana de zeólita são discutidos a seguir.

3.5.3.1 Síntese hidrotérmica

No método de síntese hidrotérmica de membranas de zeólita, a solução de síntese é acondicionada em autoclaves – que consistem em reatores de aço inoxidável com recipiente interno de PTFE – juntamente com o suporte. Este sistema é, então, submetido a aquecimento (CUNDY; COX, 2005; PAILLAUD; PATARIN, 2016). Por consequência, a pressão neste sistema é autógena (inferior à 20 bar),

pois a temperatura é superior àquela de ebulição do solvente (água) e a autoclave possui volume fixo (PAILLAUD; PATARIN, 2016).

A síntese hidrotérmica de zeólitas pode ser realizada em temperaturas entre 25 e 400 °C durante horas ou meses. Normalmente, o tempo e a temperatura de síntese possuem efeitos similares na formação de zeólitas. Isso significa que uma zeólita formada em alta temperatura e curto tempo poderá ser formada em baixa temperatura, porém, em tempos mais longos (OLEKSIK; RIMER, 2014). Existem duas maneiras de realizar a síntese de filmes de zeólita hidrotermicamente: síntese hidrotérmica *in situ* ou síntese hidrotérmica secundária.

A síntese hidrotérmica *in situ* consiste na imersão do suporte diretamente na solução de síntese em autoclave com aplicação de aquecimento por um determinado tempo (RAMSAY; KALLUS, 2000). Esta técnica possui um número reduzido de etapas como grande vantagem (KOSINOV et al., 2016). Essa síntese, porém, não permite total controle da microestrutura resultante nos filmes (TSAPATSI; GAVALAS, 1999). Para contornar os defeitos gerados na membrana quando se utiliza essa técnica, sugere-se a realização de sínteses sucessivas (RAMSAY; KALLUS, 2000).

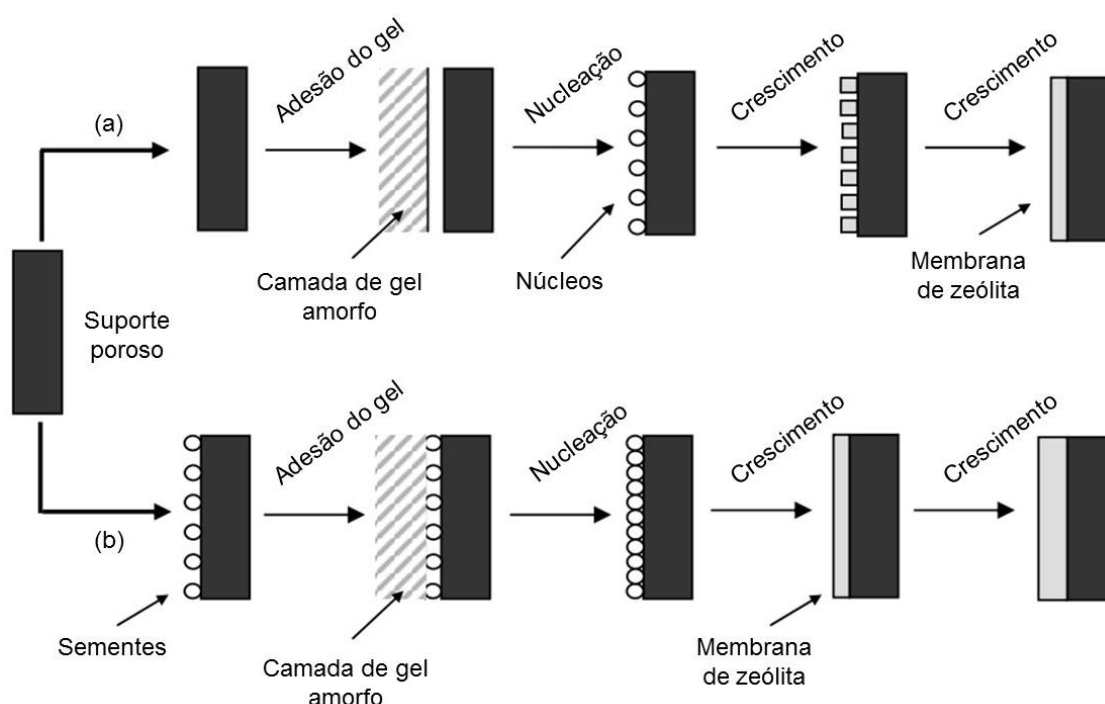
Uma vertente da técnica *in situ* é a chamada *pore-plugging* (KOSINOV et al., 2016). Neste método, os cristais de zeólita crescem dentro dos poros do suporte. A estrutura resultante é chamada de membrana nanocomposta. Como vantagens desta metodologia, tem-se que a diferença nos coeficientes de expansão térmica do suporte e da zeólita não são de grande importância, pois pequenas imperfeições não geram grandes defeitos na membrana, e que a camada seletiva está protegida dentro do suporte (MIACHON et al., 2006).

A síntese hidrotérmica secundária consiste no crescimento do filme de zeólita sobre um suporte já contendo uma camada de sementes de zeólita e foi proposta pela primeira vez por Tsapatsis et al. (1995). O tratamento hidrotérmico secundário visa separar as etapas de nucleação, que acontece em uma supersaturação alta, e de crescimento dos cristais, que ocorre a baixa supersaturação (CARO; NOACK, 2008; JULBE, 2007). Acredita-se que o uso de sementes diminui o período de cristalização e é uma rota alternativa para o uso de OSDA (AUERBACH; CARRADO; DUTTA, 2003).

Desta forma, ganha-se maior flexibilidade para a escolha das condições de síntese que levem a microestrutura desejada (TSAPATSI; GAVALAS, 1999),

diminui-se a baixa reprodutibilidade derivada da adsorção de impurezas ou da solubilização do alumínio do suporte e, também, possibilita-se o uso de soluções de síntese mais diluídas (GAVALAS, 2006). Na Figura 3.13 está ilustrada a diferença nos procedimentos da síntese hidrotérmica *in situ* e da síntese hidrotérmica secundária.

Figura 3.13 – Esquema comparativo das etapas presentes na síntese hidrotérmica *in situ* (a) e na síntese hidrotérmica secundária (b).



FONTE: Adaptado de Pera-Titus (2006).

A semente pode ser sintetizada (LAI; GAVALAS, 1998; LI et al., 2010; LIU et al., 2018, 2017) ou comercial (LI; KIKUCHI; MATSUKATA, 2003a, 2004; LI et al., 2018; MEDRANO et al., 2018). A etapa de deposição das sementes de zeólita no suporte é conhecida como semeadura. Este recobrimento pode ser feito utilizando diferentes técnicas, conforme descrito a seguir.

- **Imersão (*dip-coating*):** neste caso, o suporte é imerso em uma suspensão coloidal de partículas (ou nanopartículas) de zeólita. Parâmetros como concentração da suspensão, tempo, velocidade e repetições de imersão são importantes nesta técnica (BOUDREAU; KUCK; TSAPATSI, 1999).

- Fricção: esta técnica consiste na deposição de partículas de zeólita no suporte por fricção com, por exemplo, uma escova (AOKI; KUSAKABE; MOROOKA, 1998; PERA-TITUS et al., 2006).
- Deposição eletroquímica: para este procedimento, é feita uma célula eletroquímica onde o suporte é um dos eletrodos e o eletrólito é uma suspensão de partículas de zeólita (BERENGUER-MURCIA et al., 2005).
- Filtração em escoamento cruzado: neste método, é feita uma suspensão de partículas de zeólita e esta é alimentada em um módulo de permeação contendo o suporte a fim de que o atravesse, depositando as sementes de zeólita (PERA-TITUS et al., 2005).

Com a metodologia de síntese hidrotérmica secundária é possível, por exemplo, realizar o preparo de membranas com zeólitas orientadas em uma direção cristalográfica específica (LOVALLO; TSAPATSI, 1996). Isso pode ser feito através do crescimento do filme em velocidades diferentes em cada direção cristalográfica ou da deposição de sementes orientadas em uma direção cristalográfica (LIU et al., 2017). Este método é, inclusive, utilizado para produção industrial de membranas de zeólita NaA suportadas em tubos porosos de 80 cm de comprimento (MORIGAMI et al., 2001).

Na Tabela 3.3 são apresentados os trabalhos encontrados na literatura que realizaram a preparação de membrana de zeólita ZSM-5 através de síntese hidrotérmica secundária sem uso de OSDA. Normalmente, é utilizado um suporte de α -alumina em forma de discos ou tubos. Foram encontrados somente dois trabalhos utilizando outros materiais: aço inoxidável na forma de rede (GAO et al., 2013) e quartzo na forma de disco (MINTOVA et al., 1998).

Quanto às sementes utilizadas, somente Li, Kikuchi e Matsukata (2003b, 2004) utilizaram semente de zeólita ZSM-5 comercial. Na metodologia de semeadura proposta por esses autores, primeiramente é macerada a zeólita. Em seguida, a zeólita macerada é misturada com água. Essa mistura é deixada parada por duas semanas para que ocorra a sedimentação das partículas maiores de ZSM-5. Dessa forma, na parte superior da mistura, é formada uma suspensão que contém somente as partículas ultrapequenas de ZSM-5. Esta suspensão é, então, utilizada para o processo de imersão do suporte.

Com exceção do trabalho de Gopalakrishnan, Yamaguchi Nakao (2006), nos outros trabalhos foi realizada a síntese da zeólita Silicalita-1. O protocolo utilizado para a síntese dessa zeólita promove a cristalização de partículas nanométricas e envolve o uso de OSDA (PERSSON et al., 1994). Por isso, nestes casos o suporte é submetido a uma etapa de calcinação antes da síntese hidrotérmica para retirada do direcionador orgânico dos cristais da semente. Além disso, alguns destes trabalhos modificam a superfície do suporte, previamente à semeadura, com um polímero catiônico a fim de promover maior adesão das sementes ao suporte (HEDLUND et al., 1999; LASSINANTTI et al., 2001; MINTOVA et al., 1998; NOACK et al., 2005).

Foi observada uma preferência à sílica coloidal como fonte de silício e, quanto à fonte de alumínio, sulfato de alumínio hidratado e aluminato de sódio são os mais utilizados. Foi constatado também que a proporção molar entre os componentes não varia muito entre os trabalhos (SiO_2 : 0,01 – 0,067 Al_2O_3 : 0,1 – 0,7 Na_2O : 26,7 – 138,4 H_2O), sendo a razão Si/Al máxima 50 e a mínima 7. Como já discutido anteriormente, a cristalização de ZSM-5 sem uso de OSDA ocorre em uma estreita faixa de concentrações (GAVALAS, 2006). A temperatura de síntese hidrotérmica mais utilizada é 180 °C. Quando realizada em uma temperatura menor, é empregado um período mais longo de síntese (GAO et al., 2013).

Tabela 3.3 – Trabalhos publicados sobre o preparo de membranas de ZSM-5 sem uso de OSDA. São exibidos o material e formato do suporte, a semente e o método de deposição para esta, as fontes de Al e Si, a proporção molar SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : H_2O utilizada na solução de síntese e a temperatura (T) e o tempo (t) de síntese hidrotérmica utilizados nestes estudos.

Referência	Suporte	Semente/ Método de deposição	Fonte de Al	Fonte de Si	Proporção molar na solução de síntese				Condições de síntese hidrotérmica	
					SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	T (°C)	t (h)
Mintova et al. (1998)	Disco/ quartzo	TPA-Silicalita-1 sintetizada/ Imersão	Sulfato de alumínio hidratado	Silicato de sódio	1	0,015	0,3	40	180	3-21
Hedlund et al. (1999)	Disco/ α -alumina	TPA-Silicalita-1 sintetizada/ Imersão	Sulfato de alumínio hidratado	Silicato de sódio e sílica coloidal	1	0,015	0,3	40	180	10
Lai e Gavallas (2000)	Tubular e discos/ α -alumina	TPA-Silicalita-1 sintetizada/ Imersão	Sulfato de alumínio hidratado	Sílica coloidal	1	0,013	0,3	46,0	180	8+16 ¹
Lassinantti et al. (2001)	Disco/ α - alumina	TPA-Silicalita-1 sintetizada/ Imersão	Sulfato de alumínio hidratado	Silicato de sódio e sílica coloidal	1	0,010	0,3	40	180	12
Li, Kikuchi e Matsukata (2003b)	Tubular/ α -alumina	ZSM-5 comercial/ Imersão	Aluminato de sódio	Sílica coloidal	1	0,004	0,3	26,7	180	6-18
Li, Kikuchi e Matsukata (2004)	α -alumina	ZSM-5 comercial/ Imersão	Aluminato de sódio	Sílica coloidal	1	0,010	0,3	46,0	180	6-18

(continua)

(continuação)

Tabela 3.3 – Trabalhos publicados sobre o preparo de membranas de ZSM-5 sem uso de OSDA. São exibidos o material e formato do suporte, a semente e o método de deposição para esta, as fontes de Al e Si, a proporção molar SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : H_2O utilizada na solução de síntese e a temperatura (T) e o tempo (t) de síntese hidrotérmica utilizados nestes estudos.

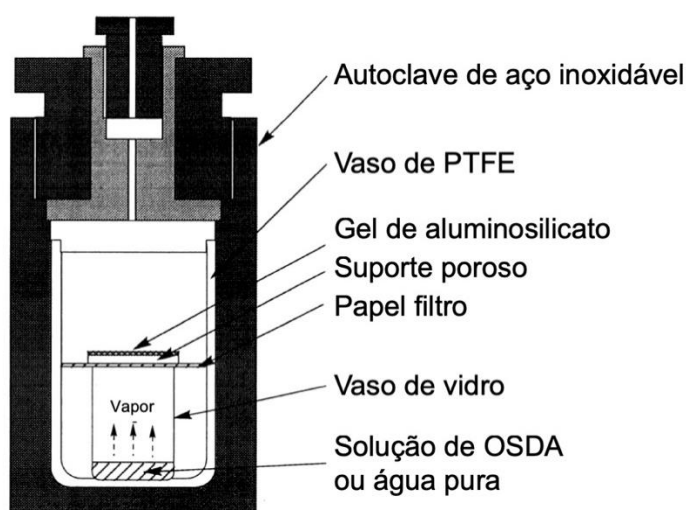
Referência	Suporte	Semente/ Método de deposição	Fonte de Al	Fonte de Si	Proporção molar na solução de síntese				Condições de síntese hidrotérmica	
					SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	T (°C)	t (h)
Noack et al., (2005)	Plano/ α -alumina	TPA-Silicalita-1 sintetizada/ Imersão	Sulfato de alumínio hidratado	Silica coloidal	1	0,008 – 0,025	0,1 – 0,6	40 – 46	180	48
Gopalakrishnan, Yamaguchi e Nakao (2006)	Tubular/ α -alumina	Na-ZSM-5/ Imersão	Hidróxido de alumínio	Silica pirogênica	1	0,001	0,3	114,3	180	10
Kalipcilar e Çulfaz (2007)	Disco/ α - alumina	TPA-Silicalita-1 sintetizada/ Imersão	Hidróxido de alumínio	Ácido silícico e sílica coloidal	1	0,013	0,1	40	200	24-172
Rezvan, Hossein e Mohammad (2010)	Disco/ α - alumina	TPA-Silicalita-1 sintetizada/ Imersão	Aluminato de sódio	Silica coloidal	1	0,014	0,3	40	170	24
Zhu et al. (2012)	Tubular/Multi ta e α - alumina	Silicalita-1 sintetizada/ Fricção	Sulfato de alumínio hidratado	Silica coloidal, TEOS e sílica precipitada	1	0,067	0,7	50,0	180	16-72
Gao et al. (2013)	Rede de aço inoxidável	Silicalita-1 sintetizada/ Imersão	Sulfato de alumínio hidratado	...	1	0,005	0,3	138,4	100	1080

¹ utilização de dois ciclos de síntese

3.5.3.2 Conversão de gel seco

No método da conversão de gel seco, o suporte é impregnado com a solução de síntese e, em seguida, é seco. Isso resulta um gel aluminosilicato na superfície do suporte. Na autoclave, adiciona-se uma solução de OSDA ou água pura e posiciona-se o suporte de tal forma que ele não encoste na solução (MATSUKATA; NISHIYAMA, 1994). Ao aquecer a autoclave, a solução de OSDA ou água pura evapora. Desta forma, o vapor entra em contato com o gel seco ocorrendo, então, a reação de síntese da zeólita (XU et al., 1990). Na Figura 3.14 está ilustrada a configuração de autoclave utilizada na síntese por conversão de gel seco.

Figura 3.14 – Configuração de autoclave utilizada para preparação de membrana de zeólita por conversão de gel seco.



FONTE: Adaptado de Kikuchi et al. (1997).

3.5.3.3 Substâncias para suporte de intercrescimento

Conforme diminui a razão Si/Al (ou seja, se aumenta a quantidade de Al), aumenta a carga negativa na superfície do filme zeolítico. Com isso, a ligação de mais moléculas na superfície é impedida, levando a um intercrescimento entre os cristais de qualidade inferior e, conseqüentemente, a uma maior concentração de defeitos na membrana (NOACK et al., 2005, 2007). Para contornar este problema, podem ser usadas substâncias para suporte de intercrescimento (ISS, do inglês *intergrowth supporting substances*) na síntese.

Os compostos ISS possuem carga positiva e, por isso, são adsorvidos na superfície do filme em crescimento e favorecem a ligação de moléculas precursoras de zeólita. As moléculas ISS são adicionadas à solução de síntese da zeólita e retiradas em uma etapa de calcinação posterior à síntese. São usados como ISS sais de diamônio quaternário ligados a grupos alquil ou iodo, como HMEDA-J₂, HMDA-J₂, HPHDA-J₂, TMDEDA-J₂ e DMTEA-J₂. Estas moléculas são pequenas, possuem uma alta carga positiva, são solúveis em água, são estáveis em meio alcalino e são decompostas por calcinação (NOACK et al., 2006).

Estudos mostram que o uso de ISS foi capaz de diminuir a carga elétrica da superfície do filme zeolítico, deixando-a mais perto do ponto isoelétrico. Por consequência, foi constatada a formação de uma camada zeolítica homogênea com crescimento intercrystalino. Foi observada, entretanto, a formação de mesoporos na zeólita devido à calcinação do ISS o que acarreta perda de seletividade na membrana (NOACK et al., 2006, 2007).

3.5.3.4 Cristalização assistida em micro-ondas

Por micro-ondas é possível aquecer uma mistura reacional rapidamente, uniformemente e diretamente. Portanto, a transferência de calor é otimizada no aquecimento por micro-ondas quando comparada ao aquecimento convencional por forno. Na técnica de preparação de membranas de zeólita por cristalização em micro-ondas, podem ser usados micro-ondas específicos para uso em laboratório ou mesmo de uso doméstico. Proceda-se analogamente à síntese hidrotérmica porém substituindo-se o aquecimento em forno convencional pelo aquecimento em forno micro-ondas (CUNDY, 1998).

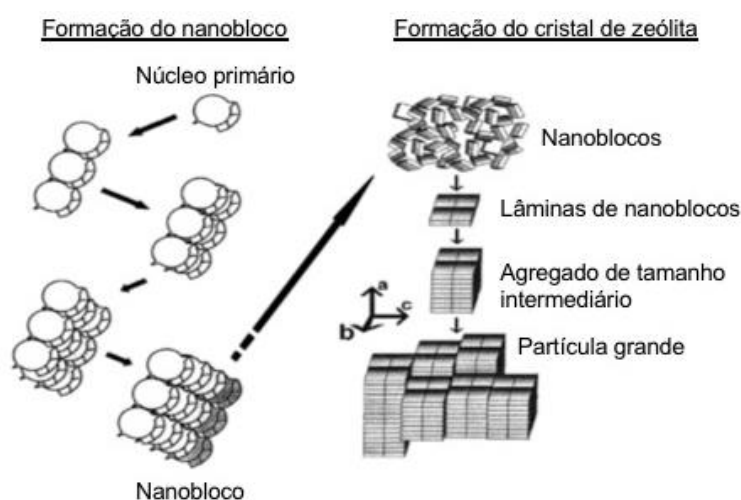
Arafat et al. (1993) realizaram a síntese de ZSM-5 com a presença de SDA com aquecimento por micro-ondas. Neste estudo, em 10 min a 140 °C, os autores obtiveram 80 % de cristalinidade de zeólita ZSM-5 e ela pura foi obtida em apenas 30 min. Em outro estudo, a síntese da zeólita AIPO₄-5 foi realizada a 180 °C em micro-ondas e após 1 min se observou os primeiros cristais desta zeólita (GIRNUS et al., 1995). Continuando a síntese por mais 25 min, os autores obtiveram AIPO₄-5 pura. Segundo Cundy (1998), o uso de micro-ondas promove alta taxa de aumento de temperatura, diminuindo o tempo necessário para a síntese da zeólita.

3.5.3.5 Deposição de nanoblocos de zeólita

Em estudos sobre a formação da zeólita Silicalita-1, foi proposta a existência de nanoblocos ou nanoestruturas de zeólita que consistem em precursores de zeólita e já possuem a geometria estrutural da zeólita final (KIRSCHHOCK et al., 1999a, 1999b, 1999c; RAVISHANKAR et al., 1999; WATSON et al., 1997). Nanoblocos são formados pela fusão de anéis de sílica (KIRSCHHOCK et al., 1999b). Os nanoblocos originam lâminas de nanoblocos que se empilham para a formação de agregados de tamanho intermediário. Por último, são formados os cristais zeólita com tamanho micrométrico pela aglomeração dos intermediários (KIRSCHHOCK et al., 1999a).

Acredita-se que estes nanoblocos possam ser formados já na etapa de envelhecimento da solução de síntese a temperatura ambiente, antes mesmo da síntese hidrotérmica em si (WATSON et al., 1997). Ainda sob temperatura ambiente, é possível que os nanoblocos se agreguem para formação de lâminas. Contudo, para que seja energeticamente possível a continuação do agrupamento, é necessário o aumento de temperatura (KIRSCHHOCK et al., 1999a). Na Figura 3.15 está apresentado um esquema do mecanismo proposto.

Figura 3.15 – Esquema explicando as etapas da formação de nanoblocos e subsequente formação de zeólitas micrométricas.

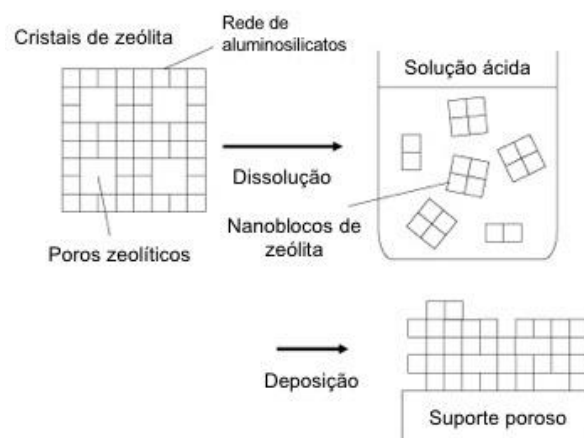


FONTE: Adaptado de Tosheva e Valtchev (2005).

É nesta teoria que se apoia a preparação de membranas de zeólita por deposição de nanoblocos. Para a formação do filme zeolítico, estes nanoblocos em

suspensão de etanol ou ácido são depositados em um suporte via recobrimento por rotação (*spin-coating*) (ESLAVA et al., 2007; MINTOVA; BEIN, 2001b; NISHIYAMA et al., 2007; WANG et al., 2001). Os nanoblocos de zeólita podem ser obtidos através de uma solução de síntese que seria utilizada para formação da zeólita (ESLAVA et al., 2007). Também é possível obtê-los pela dissolução de zeólita em ácido como apresentado pelo esquema apresentado na Figura 3.16 (NISHIYAMA et al., 2007).

Figura 3.16 – Esquema ilustrativo da metodologia usada para a preparação de membrana de zeólitas através da deposição de nanoblocos de zeólita gerados pela dissolução de zeólita em ácido.



FONTE: Adaptado de Nishiyama et al. (2007).

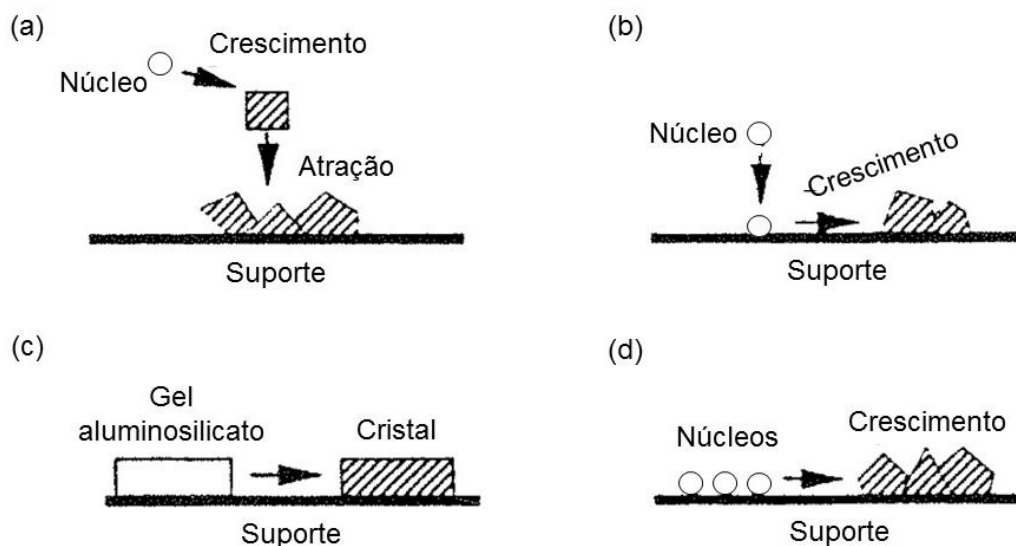
Através do método da deposição de nanoblocos de zeólita, podem ser fabricados filmes de Silicalita-1 com baixo valor de constante dielétrica, os quais são de interesse na indústria microeletrônica. Estes filmes devem ser finos, uniformes, estáveis mecanicamente, termicamente, quimicamente e fisicamente, hidrofóbicos, condutores de calor e compatíveis com outros materiais (TOSHEVA; VALTCHEV, 2005).

3.5.4 Crescimento do filme zeolítico

Em 1992, foi proposto que o crescimento do filme zeolítico ocorria de quatro possíveis formas explicadas a seguir e representadas de modo esquemático na Figura 3.17 (MYATT et al., 1992):

- a) formação e crescimento dos núcleos no seio da solução de síntese seguido pela atração ou colisão dos cristais no suporte (Figura 3.17a);
- b) produção dos núcleos no seio da solução, seguido pela difusão e acumulação destes no suporte e, por fim, crescimento do filme na superfície (Figura 3.17b);
- c) difusão e concentração do gel aluminosilicato na superfície do suporte e, então, nucleação e crescimento na superfície (Figura 3.17c);
- d) produção de núcleos na superfície do suporte seguido por crescimento do filme (Figura 3.17d).

Figura 3.17 – Métodos de crescimento de filme zeolítico em um suporte propostos por MYATT et al. (1992): pela atração/colisão de cristais no suporte (a), pela acumulação de núcleos no suporte (b), pelo gel aluminosilicato na superfície do suporte (c) e pela produção de núcleos na superfície do suporte (d).



FONTE: Adaptado de Matsukata e Kikuchi (1997).

3.6 MECANISMOS DE TRANSPORTE E SEPARAÇÃO EM MEMBRANAS DE ZEÓLITA

Os mecanismos de transporte das espécies pela membrana de zeólita podem ser do tipo sorção-difusão e/ou peneiramento molecular. Misturas serão separadas devido a diferenças na taxa de sorção ou difusão ou por diferença de tamanho entre as espécies. Caso existam defeitos na membrana, o mecanismo de transporte

nestes defeitos pode ser por sorção-difusão ou por difusão de Knudsen (nos poros maiores que 2 nm) (GAVALAS, 2006).

Quando o transporte ocorre por sorção-difusão, o fluxo de um componente i pela membrana de zeólita pode ser expresso pela Equação (2.1) (BAKER, 2012).

$$J_i = \frac{D_i K_i}{e} (p_{i,0} - p_{i,e}) \quad (2.1)$$

onde J_i é o fluxo molar do componente i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), D_i é o coeficiente de difusão do componente i pela membrana ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), K_i é o coeficiente de sorção do componente i na membrana ($\text{mol m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$), e é a espessura da membrana, $p_{i,0}$ e $p_{i,e}$ são as pressões parciais do componente i em cada lado da membrana (Pa) e a expressão $(p_{i,0} - p_{i,e})$ é conhecida como pressão transmembrana.

O produto $D_i K_i$ é conhecido como permeabilidade de i na membrana (P_i) e tem unidade $\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$. A razão P_i/e é conhecida como permeância de i na membrana (P_i) e tem unidade $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$. A seletividade ideal da separação entre duas espécies i e j (α_{ij}) é calculada a partir dos valores de permeância de i e j , como mostra a Equação (2.2) (BAKER, 2012).

$$\alpha_{ij} = \frac{P_j}{P_i} \quad (2.2)$$

A seletividade real (α_{ij}^{real}), também chamada de fator de separação, é calculada conforme a Equação (2.3), onde y_i e y_j são as concentrações dos componentes i e j no permeado, respectivamente, e x_i e x_j são as concentrações dos componentes i e j na alimentação (MULDER, 2003).

$$\alpha_{ij}^{real} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2.3)$$

A permeabilidade de uma membrana densa, portanto, depende da difusão (D_i) e da sorção (K_i) de i na membrana. D_i é um termo cinético que relaciona o efeito do material da membrana no movimento das moléculas de i que a permeiam. Por sua vez, K_i é um termo de equilíbrio termodinâmico que relaciona a concentração de i no meio fluido e na membrana (BAKER, 2012). Com base nisso, a permeabilidade do componente i na membrana e, por conseguinte, a separação na membrana pode ser controlada pela difusão ou pela sorção.

O mecanismo de difusão comanda o transporte pela membrana quando um componente é menor que outro e, portanto, difunde mais rapidamente no poro zeolítico (KOSINOV et al., 2016). Para que este tipo de separação ocorra, os poros da zeólita devem estar pouco preenchidos, isto significa, a baixas pressões parciais ou altas temperaturas. Somente assim não haverá interação entre as moléculas no poro como se observa na sorção preferencial (CARO et al., 2000). Por exemplo, para os isômeros *p*-xileno (5,8 Å) e *o*-xileno (6,8 Å) não se observa separação da mistura em membranas MFI em altas pressões parciais mesmo sendo o coeficiente de difusividade do *p*-xileno 1.000 vezes superior ao do *o*-xileno. Quando, porém, a permeação é feita a baixas pressões parciais, obtém-se fatores de separação mais elevados (CARO et al., 2000; XOMERITAKIS; TSAPATSI, 1999).

A separação por sorção preferencial ocorre para processos conduzidos a baixas temperaturas. Neste caso, o componente que sorve mais fortemente na zeólita pode bloquear poros e obstruir a passagem dos outros componentes (KOSINOV et al., 2016). Observa-se este comportamento, por exemplo, ao permear a mistura gasosa hidrogênio/*n*-butano em membrana de Silicalita-1. Em experimentos com gases puros, o hidrogênio permeia mais rapidamente que o *n*-butano, uma vez que a molécula de hidrogênio possui diâmetro cinético menor que a de *n*-butano. Porém, quando permeada a mistura, *n*-butano permeia mais rapidamente que hidrogênio, pois *n*-butano é sorvido mais fortemente na membrana. Então, as moléculas de *n*-butano bloqueiam os poros da zeólita, impedindo a passagem das moléculas de hidrogênio (KAPTEIJN et al., 1995).

Outra possibilidade de separação em membranas de zeólita é através de peneiramento molecular. Neste caso, componentes da mistura com tamanho menor que o tamanho de poro da zeólita passam enquanto aqueles componentes com tamanho maior são retidos (CARO et al., 2000). É possível observar este comportamento para misturas de *n*-heptano e aromáticos permeando em membranas de zeólita AIPO₄-5. Os aromáticos tolueno e trimetilbenzeno, assim como o *n*-heptano, possuem diâmetro cinético menor que o tamanho de poro da AIPO₄-5 (7,3 Å). Por isso, as misturas binárias tolueno/*n*-heptano e trimetilbenzeno/*n*-heptano não apresentam separação, se observa apenas uma diminuição no fluxo de *n*-heptano devido à obstrução do poro. Trietilbenzeno e triisopropilbenzeno, por sua vez, possuem diâmetro cinético maior que o tamanho de

poro da zeólita. Neste caso, então, se observa o peneiramento molecular comprovado pelos valores altos para os fatores de separação (GIRNUS et al., 1995).

Quando houverem defeitos na membrana de zeólita de tamanho entre 2 e 50 nm, o transporte de gás pode ocorrer por difusão de Knudsen. Este transporte ocorre quando o tamanho do defeito e/ou poro é igual ou menor que o percurso livre médio do gás (distância média que uma molécula de gás percorre entre duas colisões sucessivas com outra molécula de gás). Nesta situação, as colisões entre moléculas são raras e o que ocorre são choques das moléculas com as paredes do poro. Sendo assim, as moléculas de gás se movem independentemente uma das outras, possibilitando a separação de espécies que se movem a velocidades diferentes (BAKER, 2012).

3.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do que foi apresentado neste capítulo, é constatado que são vários os parâmetros que influenciam a preparação de membranas de zeólita. Existem ainda muitas lacunas a serem preenchidas para o entendimento de como estes fatores se inter-relacionam e influenciam as características da membrana. É necessário também que a metodologia de preparação seja simplificada, menos custosa e ambientalmente correta para torná-la mais interessante industrialmente.

Por estes motivos, este trabalho visa sintetizar membranas de zeólita ZSM-5 através da síntese hidrotérmica secundária sem uso de direcionadores orgânicos. É investigado também parâmetros da síntese visando melhor compreender suas influências e otimizar a metodologia da preparação. No próximo capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para alcançar estes objetivos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

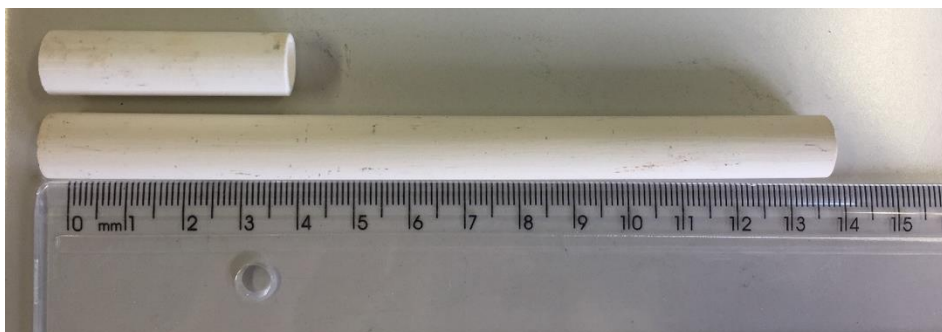
4.1 MATÉRIA-PRIMA

Para a síntese do filme de zeólita ZSM-5, foi utilizado como fonte de alumínio o reagente aluminato de sódio anidro (Sigma Aldrich, EUA) de grau técnico, contendo 50 – 56 m/m % de Al_2O_3 e 37 – 45 m/m % de Na_2O . Como fonte de silício, empregou-se a sílica coloidal LUDOX[®] SM (Sigma Aldrich, EUA) com 30 m/m % de SiO_2 em suspensão com água e sódio de contra-íon. A solução alcalina foi preparada com hidróxido de sódio (Dinâmica, Brasil) de grau P.A. na forma de micropérolas.

Os suportes utilizados para a membrana de zeólita foram tubos de α -alumina adquiridos da empresa Tecnicer (Brasil). Estes tubos foram fabricados por sinterização a 1450 °C. Hamm (2018) identificou que as fases cristalinas presentes neste tubo são alumina cristalina e quartzo. Pela análise da composição elementar, Hamm (2018) observou que os tubos são compostos por 90 ± 1 % de Al_2O_3 e 4 ± 1 % de SiO_2 e contém em menor quantidade MgO e ZrO_2 .

Os tamanhos dos tubos utilizados foram de 7 mm de diâmetro interno e 10 mm de diâmetro externo em dois comprimentos diferentes: 40 mm ou 136 mm. Por conseguinte, a área externa do tubo é de 12,4 cm² ou 42,7 cm². Na Figura 4.1 é apresentada uma fotografia dos tubos utilizados.

Figura 4.1 – Fotografia dos dois tubos de α -alumina utilizados: na parte superior, o tubo de 40 mm de comprimento e, na parte inferior, o tubo de 136 mm de comprimento.



4.2 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA DE ZEÓLITA SUPORTADA

A preparação da membrana de zeólita foi executada conforme os fluxogramas apresentados nas Figura 4.2 e Figura 4.3. A síntese do filme zeolítico foi realizada por tratamento hidrotérmico secundário e, portanto, contém as etapas de semeadura e síntese hidrotérmica separadas. Foi estudada a influência do número de sínteses sucessivas (isto é, camadas depositadas) em um mesmo suporte e do tempo de envelhecimento da solução de síntese no tipo de zeólita, na morfologia da zeólita, na espessura e na massa da camada zeolítica depositada. Além disso, foi observada formação da camada zeolítica através da interrupção da síntese hidrotérmica em momentos intermediários ao período final.

Figura 4.2 – Fluxograma contendo a metodologia da limpeza nos suportes e da semeadura para a preparação da membrana de zeólita suportada.

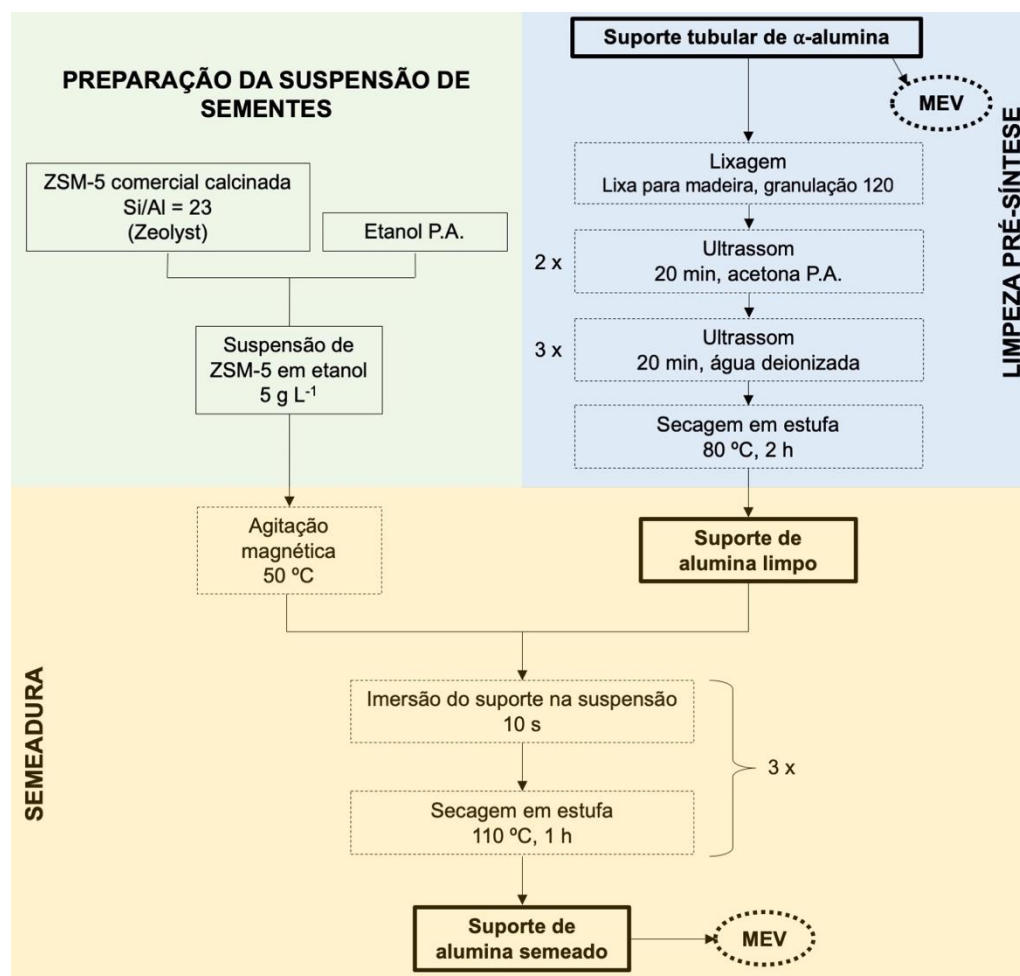
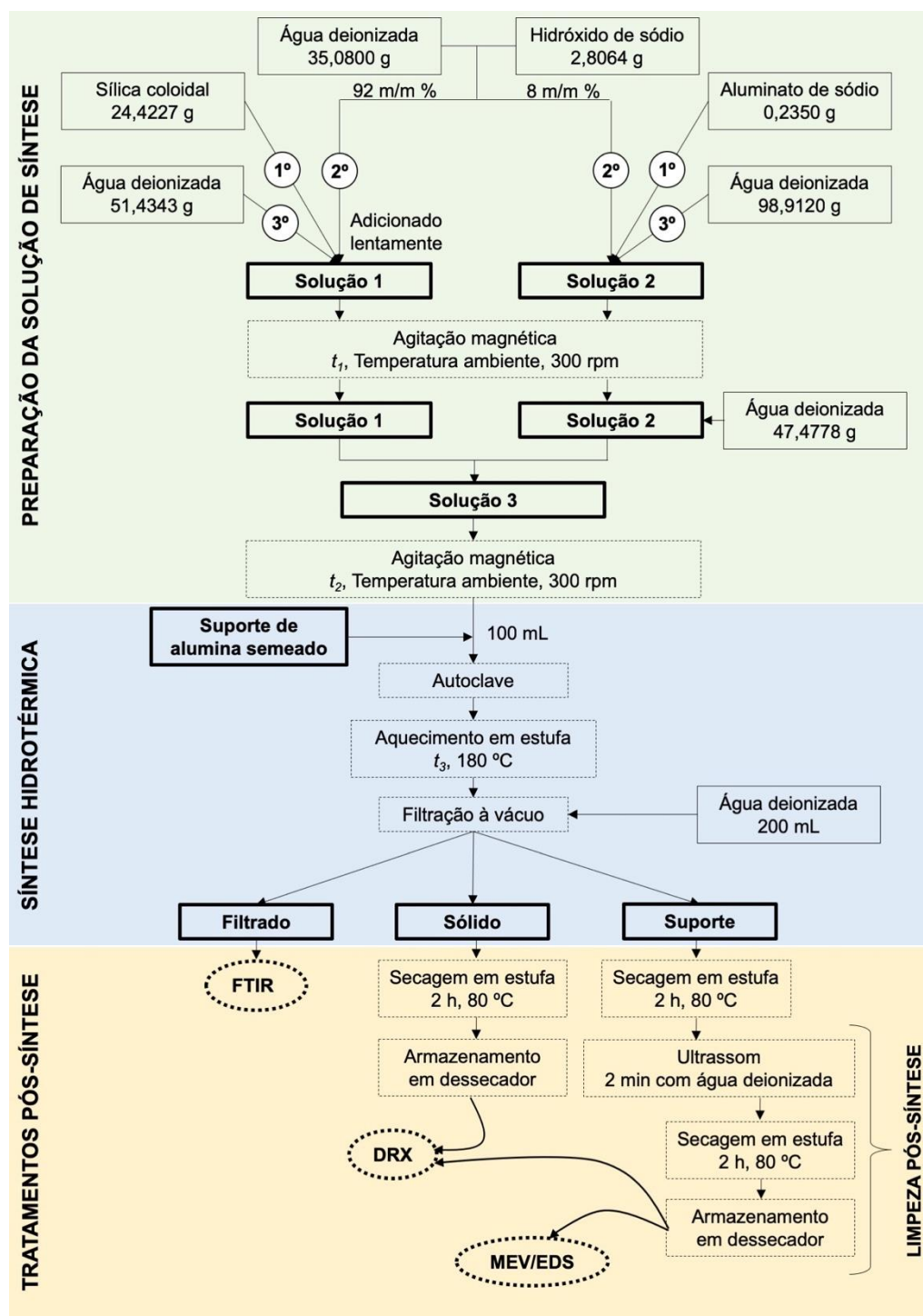


Figura 4.3 – Fluxograma contendo a metodologia da preparação da solução de síntese, da síntese hidrotérmica secundária e dos tratamentos pós-síntese na membrana para a preparação da membrana de zeólita suportada.



4.2.1 Limpeza pré-síntese

Primeiramente, foi realizado um pré-tratamento no tubo cerâmico de α -alumina. A superfície externa do tubo foi lixada (KALIPÇILAR; ÇULFAZ, 2007; PAN;

LIN, 2001) com lixa para madeira de granulometria de grãos 120 (modelo 330U, 3M, EUA). Em seguida, o tubo foi lavado com acetona (grau P.A.) e com água deionizada em ultrassom durante 20 min duas e três vezes, respectivamente, conforme realizado por Li, Kikuchi e Matsukata (2003b). Após esse processo de limpeza, o tubo foi seco em estufa a 80 °C durante 2 h.

4.2.2 Semeadura do tubo cerâmico

Zeólita ZSM-5 (Zeolyst, razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$) foi utilizada como semente. Esta zeólita é disponível comercialmente contendo o íon amônio como contra-íon. Por isso, foi necessária uma calcinação a 550 °C por 5 h para substituí-lo por íon hidrogênio, resultando em um zeólita na forma ácida (H-ZSM-5).

O procedimento de semeadura foi adaptado da metodologia proposta por Wei et al. (2017). Foi feita uma suspensão com H-ZSM-5, na qual foram adicionados 2 g de H-ZSM-5 em 400 mL de etanol (grau P.A.). A suspensão, portanto, possui $0,005 \text{ g mL}^{-1}$ ou 0,6 m/m % de zeólita em etanol. Esta suspensão foi homogeneizada em banho de ultrassom por 1 h.

A semeadura de cada suporte seguiu o procedimento descrito a seguir. A suspensão de ZSM-5 foi aquecida sob agitação até 40 – 50 °C em placa de aquecimento com agitador magnético. Atingida esta faixa de temperatura, uma quantidade suficiente de suspensão para encobrir o tubo cerâmico foi transferida para um tubo de ensaio. O tubo cerâmico foi, então, imerso nesta suspensão por 10 s. Em seguida, o tubo cerâmico foi seco em estufa à 110 °C durante 1 h visando evaporar o etanol. Repetiu-se este processo três vezes para cada tubo cerâmico. A massa de cada tubo foi determinada em balança analítica (modelo M214Ai, BEL Engineering, Itália) antes e após o processo de semeadura.

A fim de assegurar que os ganhos de massa obtidos foram realmente devido à semeadura, foram feitos dois testes. Em um deles, o tubo foi somente aquecido a 110 °C durante 1 h. No outro, foi feita sua imersão em etanol puro e, em seguida, ele foi seco a 110 °C por 1 h. A massa destes tubos foi determinada antes e depois de cada teste em balança analítica (modelo M214Ai, BEL Engineering, Itália).

4.2.3 Preparação da solução de síntese

A metodologia da preparação da solução de síntese foi fundamentada naquela descrita por Kim e Kim (2004). Duas soluções foram feitas: a solução 1 contendo a fonte de silício e a solução 2, a fonte de alumínio. Foi preparada também uma solução alcalina em concentração 7,4 % m/m de hidróxido de sódio (NaOH) de água deionizada.

Na solução 1, 92 % m/m da solução alcalina foram adicionados lentamente à sílica coloidal. Aos poucos, 26 % m/m de água deionizada também foram misturados à solução 1. Na solução 2, o restante da solução alcalina foi adicionado ao aluminato de sódio. Ainda à solução 2, foram adicionados 50 % m/m de água deionizada.

Estas duas soluções foram agitadas em agitador magnético a 300 rpm e a temperatura ambiente durante um tempo t_1 de 30 min, 60 min, 120 min ou 180 min. Decorrido este tempo, foi adicionado o restante de água deionizada à solução 2 e, em seguida, foi vertido o conteúdo da solução 2 na solução 1. A mistura das duas soluções foi ainda agitada por um tempo t_2 de 15 min ou 60 min nas mesmas condições anteriores.

As massas indicadas geram ao total 250 mL de solução e esse volume foi preparado para síntese nos tubos de 40 mm de comprimento. Para os tubos de 136 mm de comprimento, um volume maior (450 mL) foi preparado. A proporção molar entre os componentes foi sempre mantida constante e foi escolhida conforme os dados apresentados na Tabela 3.3: 1 SiO₂: 0,01 Al₂O₃: 0,3 Na₂O: 114 H₂O.

4.2.4 Síntese hidrotérmica

A síntese hidrotérmica foi realizada em um reator de autoclave com carcaça de aço inoxidável e um copo interno de Teflon. Para preparação dos filmes zeolíticos nos tubos de 40 mm de comprimento foi utilizado um reator com capacidade de 120 mL capaz de comportar apenas um tubo. Para os tubos de 136 mm de comprimento foi utilizado um reator com capacidade de 500 mL capaz de comportar quatro tubos. Na Figura 4.4 é mostrado um esquema de como o tubo é posicionado no reator. O tubo tem seu interior vedado através de um tarugo de PTFE, de diâmetro menor que o tubo, coberto com fita de PTFE, a fim de evitar a síntese na

superfície interior do tubo. Na Figura 4.5 é apresentada uma fotografia com os dois reatores utilizados.

Figura 4.4 – Desenho ilustrativo do reator de autoclave utilizado neste trabalho para o recobrimento do tubo cerâmico com o filme zeolítico via síntese hidrotérmica secundária.

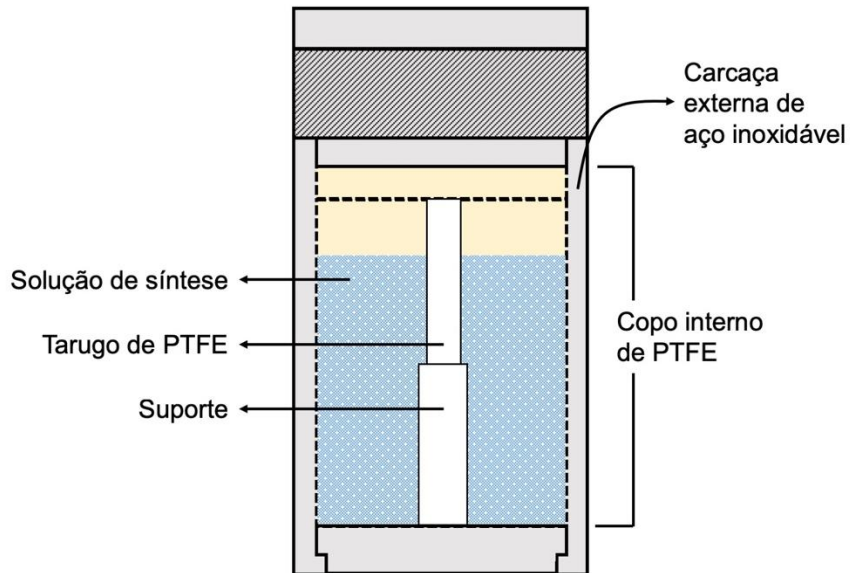


Figura 4.5 – Fotografia dos dois reatores utilizados neste trabalho. À esquerda está o reator de 120 mL de capacidade, e à direita, o reator de 500 mL de capacidade, com os respectivos recipientes de PTFE e as tampas.



Foram adicionados 100 ou 420 mL da solução de síntese à autoclave de 120 ou 500 mL, respectivamente, contendo o(s) tubo(s) semeado(s). Desta maneira, foi mantida a proporção de volume vazio na autoclave, ou seja, em ambos reatores

havia 16,7 % de volume livre. Deseja-se, assim, não alterar a pressão autógena que o reator alcança no equilíbrio.

A autoclave foi colocada em estufa a 180 °C durante um determinado tempo t_3 de 3, 6, 12 ou 18 h para a ocorrência da síntese da zeólita no suporte. Esta condição foi escolhida com base na literatura (Tabela 3.3). Após retirada da estufa, a autoclave foi resfriada em um banho de gelo. Em seguida, seu conteúdo foi filtrado a vácuo, sendo utilizados 200 mL de água deionizada para lavar o tubo (FLORES et al., 2017). A solução restante foi armazenada para caracterização ou descartada adequadamente.

A formação de pó residual foi observada em todas as sínteses. Este pó corresponde a algum produto que se forma na solução e não se liga ao suporte, precipitando na forma sólida. Tanto o pó quanto o tubo foram secos em estufa a 80 °C durante 2 h e caracterizados.

4.2.5 Limpeza pós-síntese

Para eliminar qualquer tipo de material não bem aderido ao tubo, foi realizada a lavagem do tubo com água deionizada em banho de ultrassom por 2 min. Em seguida, o tubo foi seco novamente a 80 °C durante 2 h. Após resfriado, a massa do tubo foi determinada em balança analítica (modelo M214Ai, BEL Engineering, Itália). Enquanto os pós ou tubos não estavam em uso, eles foram armazenados em dessecador para evitar ganho de umidade.

Foi calculado o ganho de massa por área superficial de membrana (Δm) conforme a Equação (4.1).

$$\Delta m = \frac{m_{depois} - m_{antes}}{A_{memb}} \quad (4.1)$$

onde m_{antes} e m_{depois} são as massas do tubo antes da síntese hidrotérmica e depois da limpeza pós-síntese, respectivamente, e A_{memb} é a área externa da membrana, calculada pela Equação (4.2).

$$A_{memb} = \pi D_{ext} l \quad (4.2)$$

onde D_{ext} é o diâmetro externo do tubo e l é o comprimento do tubo.

Na Tabela 4.1 está apresentada a identificação de cada membrana preparada nos tubos de 40 mm e estão resumidas as condições de preparação variadas neste trabalho. As membranas M1 – M10 foram feitas em duplicata. Foram preparadas três membranas nos tubos de 136 mm de comprimento na mesma batelada utilizando as condições de preparo da membrana M3. Estas membranas foram chamadas de MG1, MG2 e MG3.

Tabela 4.1 – Identificação das membranas conforme o número de camadas, os tempos de envelhecimento da solução de síntese (t_1 e t_2) e o tempo de síntese hidrotérmica (t_3).

Parâmetro analisado	Identificação da membrana	Número de camadas	Envelhecimento da solução de síntese		Síntese hidrotérmica
			t_1 (min)	t_2 (min)	t_3 (h)
Sínteses sucessivas	M1	4	180	60	24
	M2	2	180	60	24
	M3	1	180	60	24
Tempo de envelhecimento	M4	1	180	15	24
	M5	1	120	60	24
	M6	1	120	15	24
	M7	1	60	60	24
	M8	1	60	15	24
	M9	1	30	60	24
	M10	1	30	15	24
Crescimento do filme zeolítico	M11	1	180	15	3
	M12	1	180	15	6
	M13	1	180	15	12
	M14	1	180	15	18

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Todos as membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e algumas, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O pó

formado em cada condição de síntese e algumas membranas foram caracterizados por difração de raios-X (DRX). Para o estudo do crescimento do filme zeolítico, também foi realizada a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para o líquido restante da síntese. A seguir, é detalhado como cada técnica foi realizada neste trabalho e, no ANEXO A, é apresentada uma breve descrição do funcionamento destas técnicas.

4.3.1 Difração de raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) foram realizadas para os pós formados na síntese. Para confirmar que os pós poderiam caracterizar a membrana, foi retirada a camada de zeólita de uma das membranas e este pó foi analisado por DRX. Para retirar a camada de zeólita, a membrana foi lixada com lixa para madeira de granulometria de grãos 80 (modelo Carbomapel 10, Carborundum – Saint-Gobain, França).

As análises de DRX deste trabalho foram realizadas em difratômetro de raios-X da marca Siemens de modelo D-5000 (θ - θ). Foi utilizado um ânodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e o equipamento foi operado a 40 kV e 40 mA no feixe primário e com monocromador curvado de grafite no feixe secundário. As amostras foram analisadas entre ângulos 2θ de 3 a 75° em passo de 0,05° s⁻¹ com uso de fendas de divergência e anti-espalhamento de 1° e 0,2 mm no detector. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Neste trabalho, foram feitas imagens da superfície e da seção transversal das membranas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para analisar a razão Si/Al na seção transversal das membranas. Com as micrografias da seção transversal, foi calculada a espessura da membrana zeolítica. Para isto, foi utilizado o *software ImageJ* (versão 1.52a, EUA). Foram medidos cinco comprimentos de espessura para cada membrana, totalizando dez medidas para cada condição de síntese.

As análises de MEV deste trabalho foram realizadas em um microscópio da marca ZEISS (Alemanha) de modelo Auriga com detectores para elétrons secundários e retroespalhados e em um microscópio da marca JEOL (Japão) de modelo JSM-6060. Para amostras analisadas no microscópio JSM-6060, foi realizado o recobrimento das amostras com ouro. As análises de EDS também foram realizadas no microscópio da marca ZEISS (Alemanha) de modelo Auriga. Para ambas as análises, as amostras foram coladas em suporte metálico (stub) através de fita dupla-face de carbono. Os equipamentos utilizados estão localizados no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

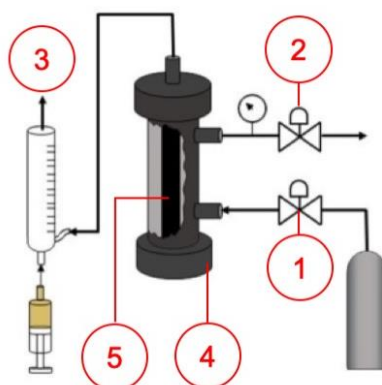
4.3.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em equipamento da marca Perkin Elmer (EUA) e modelo Frontier. Foi utilizado o modo UATR na região de leitura do MIR (400 a 4000 cm^{-1}). Como parâmetros, foi escolhida a realização da análise com 32 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado está localizado na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

4.4 TESTES DE PERMEAÇÃO DE GASES

Foram preparadas três membranas na condição de M3 (1 camada, $t_1 = 180$ min e $t_2 = 60$ min) com os tubos de 136 mm para avaliar o desempenho destas membranas no processo de permeação de gases. Foram realizados testes de permeação em temperatura ambiente (24 °C) com os gases puros hélio (He), gás carbônico (CO_2), nitrogênio (N_2) e propeno (C_3H_6). Foi utilizado um sistema de permeação como representado na Figura 4.6. A configuração do escoamento é do tipo *dead-end*, uma vez que a válvula de saída do concentrado (indicada por 2) é mantida fechada durante os experimentos.

Figura 4.6 – Esquema representativo do sistema de permeação de gases utilizado nos experimentos. 1 representa a válvula de alimentação; 2, a válvula de saída do concentrado (purga); 3, a saída do permeado e o bolhômetro; 4, o módulo de permeação e 5, a membrana.



FONTE: Adaptado de Schindel (2018)

Antes de cada experimento, foi aplicado vácuo no sistema por 30 min para dessorver qualquer molécula de gás presente na membrana. Durante os experimentos de permeação, a saída de permeado (indicada por 3) foi mantida aberta e, portanto, à pressão atmosférica. Com a pressurização da alimentação por meio da válvula indicada por 1, foram testadas diferentes pressões transmembrana (1, 2, 3, 4 e 5 bar) na permeação.

Com auxílio do bolhômetro (indicado por 3), foram medidos em quadruplicata os tempos para que um determinado volume de gás atravessasse a membrana. Quando se atingiu o estado estacionário (isto é, os valores de tempo medidos foram constantes) interrompeu-se a permeação. Com esses dados, foi calculado o fluxo molar de permeado na membrana (J_i) através da Equação (4.3) para cada pressão transmembrana.

$$J_i = \frac{N}{A_{memb} t_{médio}} \quad (4.3)$$

onde N é o número de mols de gás i que atravessam a membrana e é calculado pela equação de estado do gás ideal representada na Equação (4.4), A_{memb} é a área externa da membrana e é calculada pela Equação (4.2) e $t_{médio}$ é a média dos quatro tempos medidos no bolhômetro no estado estacionário.

$$N = \frac{pV}{RT} \quad (4.4)$$

onde p e T são a pressão e a temperatura de saída do permeado (portanto, condições ambiente), V é o volume medido no bolhómetro e R é a constante universal dos gases.

A correlação de J_i com a pressão transmembrana foi ajustada a uma reta conforme indicado na Equação (2.1). O coeficiente angular desta reta representa a permeância P_i da espécie i na membrana. Utilizando J_i na unidade $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ e a pressão transmembrana em Pa, obtém-se P_i em $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$.

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os experimentos realizados em duplicata compreendem a preparação das membranas M1 – M10. Para estas amostras, as medidas de ganho de massa e espessura foram analisadas estatisticamente. Estes resultados são apresentados no formato média \pm erro padrão da média. Para o estudo das sínteses sucessivas, os resultados foram analisados por ANOVA de uma via e teste de Tukey no *software GraphPad Prism* (versão 6.0, *GraphPad Software*, EUA) com um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$). Para o estudo dos tempos de envelhecimento, os resultados foram analisados por ANOVA de duas vias e teste de Sidak no *software GraphPad Prism* (versão 6.0, *GraphPad Software*, EUA) com um nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

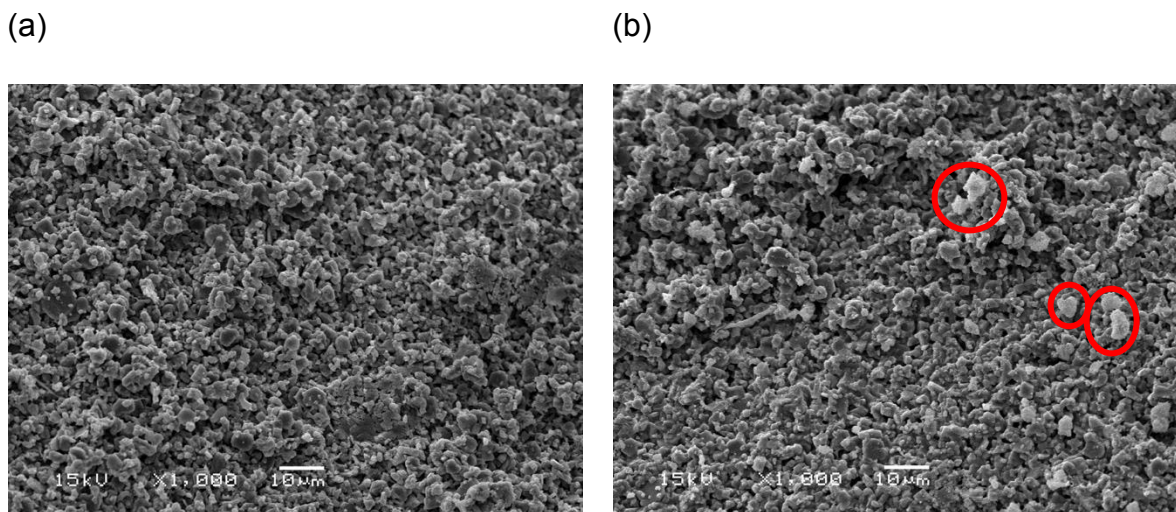
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Primeiramente, são reportados os resultados para a etapa de semeadura do suporte. Em seguida, os resultados da avaliação do número de sínteses sucessivas são abordados. Com base nestes resultados, é apresentada a próxima etapa referente ao estudo do tempo de envelhecimento da solução de síntese. É, então, relatado o estudo do crescimento do filme zeolítico no suporte. Por último, são apresentados os resultados dos testes de permeação de gases na membrana.

5.1 SEMEADURA DO SUPORTE

A eficiência da semeadura foi testada submetendo um suporte à imersão em etanol e ao aquecimento a 110 °C e outro, somente ao aquecimento a 110 °C. Foram identificadas diferenças de 0,6 e 0,5 g m⁻² na massa do suporte submetido ao primeiro e ao segundo tratamento, respectivamente. Quando feito o procedimento da semeadura com ZSM-5, foram obtidas diferenças de $2,7 \pm 0,2$ g m⁻² na massa do tubo antes e após o processo. Portanto, este resultado evidencia que as sementes de ZSM-5 foram responsáveis pelo aumento de massa do suporte.

Na Figura 5.1a está apresentada uma micrografia do suporte antes da semeadura e na Figura 5.1b, uma micrografia do suporte após a semeadura. Podem ser observadas partículas sobre o suporte semeado (Figura 5.1b) que, provavelmente, correspondem às sementes de ZSM-5, uma vez que foi detectada a deposição de sementes no suporte pela análise do ganho de massa. Estas partículas apresentam entre 3 e 5 μm de tamanho e morfologia irregular. Percebe-se também que as sementes se encontram dispersas na superfície do suporte. Portanto, conclui-se que a metodologia de semeadura foi capaz de fazer a deposição de sementes de ZSM-5 sobre o suporte.

Figura 5.1 – Micrografias com ampliação de 1.000x do suporte como recebido (a) e após a sementeira (b). Contornados em vermelho, estão indicados os cristais de ZSM-5 depositados durante a sementeira.



5.2 ESTUDO DAS SÍNTESES SUCESSIVAS

Foram preparadas membranas com 4, 2 e 1 camada(s) de zeólita denominadas M1, M2 e M3, respectivamente. Na Tabela 5.1 estão apresentados o ganho de massa e a espessura destas membranas. Observa-se que a massa depositada por área de membrana é diferente em cada condição ($p < 0,05$) e é proporcional ao número de sínteses. Foi constatado que dobrando o número de camadas, duplica-se o ganho de massa e, quadruplicando o número de camadas, aproximadamente quadruplica-se (3,7x) o ganho de massa.

Tabela 5.1 – Ganho de massa por área de membrana (Δm , g m^{-2}) e espessura (e , μm) das camadas zeolíticas das membranas M1 – M3 preparadas com quantidades de sínteses sucessivas (número de camadas) diferentes. Médias seguidas por letras distintas apresentam diferença pelo teste de Tukey ao nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$).

Membrana	Número de camadas	Δm (g m^{-2})	e (μm)
M1	4	249 ± 8^a	$24,4 \pm 0,8^a$
M2	2	133 ± 15^b	$8,1 \pm 0,3^b$
M3	1	67 ± 1^c	$7,2 \pm 0,6^b$

Foi verificado, porém, que a espessura não seguiu esse padrão. As membranas M2 e M3 não apresentaram diferença na espessura ($p = 0,5228$) e a

espessura de M1 é 3,4x maior que M3 ($p < 0,0001$). É possível que isto seja causado pela intrusão de zeólita no suporte. Dessa maneira, um ganho de massa não seria necessariamente acompanhado de um aumento de espessura.

Nas Figura 5.2 e Figura 5.3 estão apresentadas as variações da razão Si/Al sob uma linha na seção transversal das membranas M2 e M3, respectivamente, obtidas por EDS. Para melhor entendimento, uma reta azul foi traçada onde se pode identificar o início da camada zeolítica na micrografia. Foi observado que a razão Si/Al na membrana M2 torna-se zero próximo à 15 μm do início da linha de análise do EDS; isso corresponde a em torno de 10 μm de distância do começo da membrana (Figura 5.2). Na membrana M3, a razão Si/Al também tende a zero próximo à 15 μm do início da linha de análise do EDS; correspondendo a aproximadamente 7 μm após o início da membrana (Figura 5.3). Através dos resultados de espessura apresentados na Tabela 5.1, a membrana M2 possui 8 μm e a membrana M3, 7 μm de espessura. Portanto, pode ser inferido que na membrana M2 há intrusão da camada zeolítica e na membrana M3 não há intrusão no suporte.

É importante ressaltar que as seções transversais das membranas M2 e M3 não foram lixadas para a realização da técnica de EDS, uma vez que essa preparação poderia resultar na perda de parte da camada zeolítica. Contudo, sabe-se que a rugosidade da amostra analisada pode afetar a geração e propagação de raios-X pela superfície (NEWBURY; RITCHIE, 2012). Por isso, foi observado um sinal ruidoso nas Figura 5.2 e Figura 5.3.

Figura 5.2 – Razão Si/Al, determinada por EDS, sob uma linha na seção transversal (linha em vermelho na micrografia) da membrana M2. A reta em azul identifica o início da camada zeolítica na micrografia.

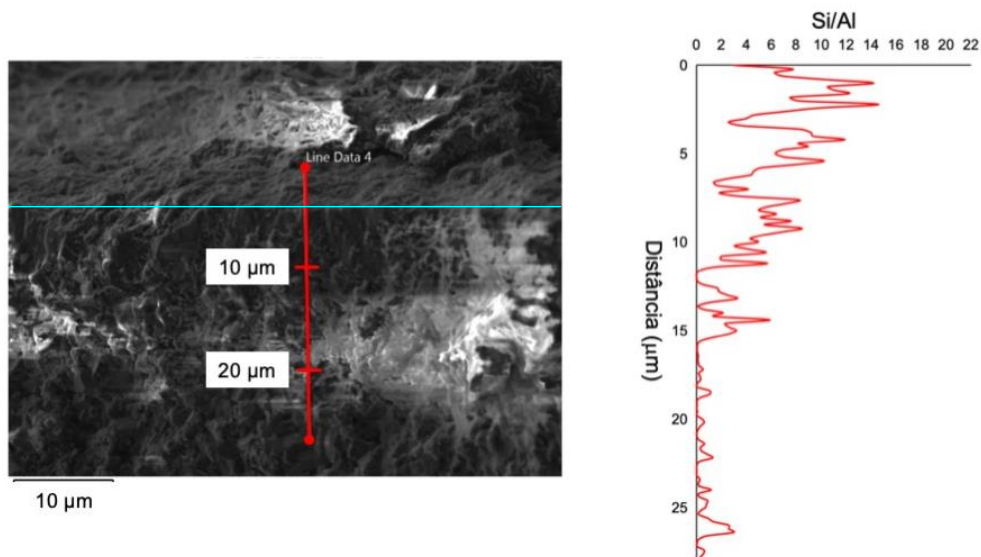
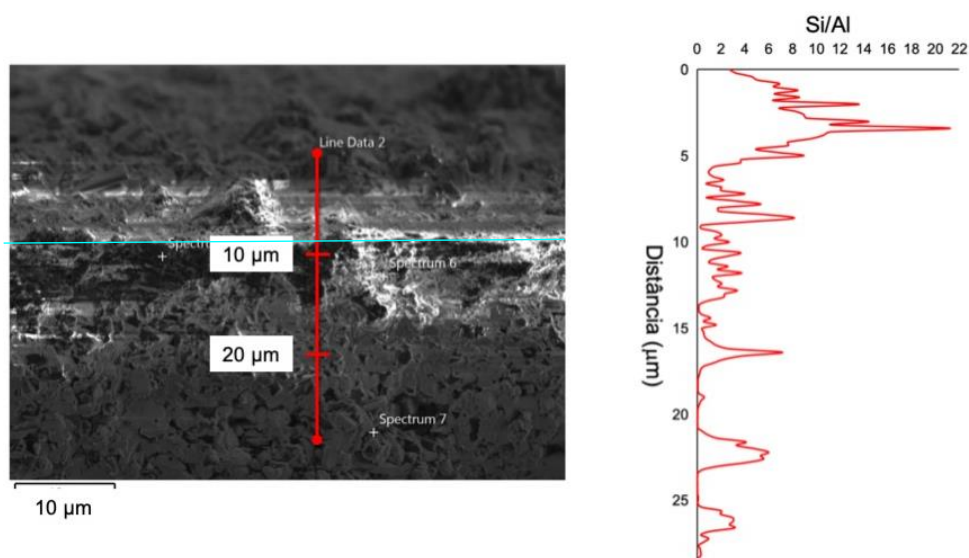
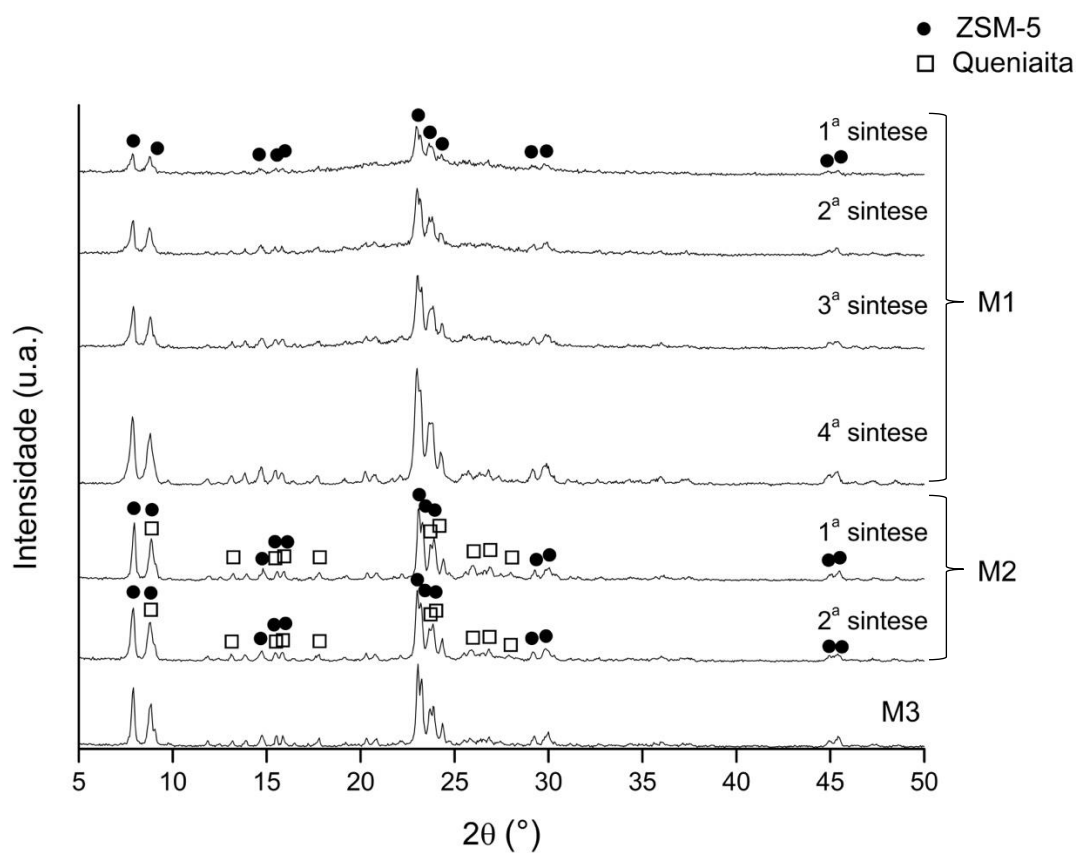


Figura 5.3 – Razão Si/Al, determinada por EDS, sob uma linha na seção transversal (linha em vermelho na micrografia) da membrana M3. A reta em azul identifica o início da camada zeolítica na micrografia.



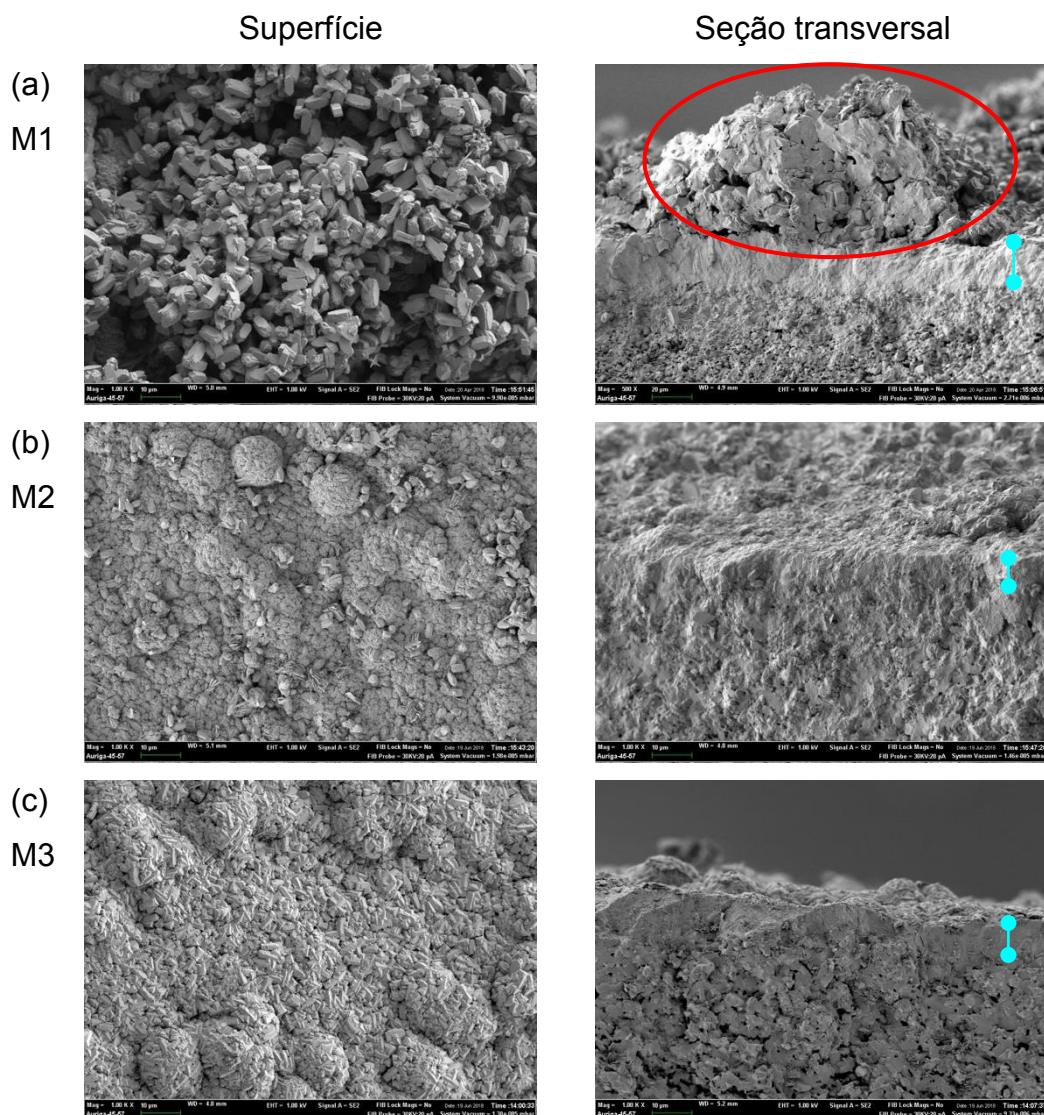
Nos difratogramas de raios-X dos pós formados nas sínteses das amostras M1 – M3, apresentados na Figura 5.4 e as duplicatas no APÊNDICE A, foi identificada somente a zeólita ZSM-5 (ICDD 00-044-003). A realização de sínteses sucessivas, portanto, não influenciou o tipo de zeólita formada. Existe também a presença de material amorfo que, provavelmente, é proveniente de sílica coloidal que não reagiu.

Figura 5.4 – Difratomogramas de raios-X dos pós formados durante a preparação das membranas M1 – M3.



Na Figura 5.5 estão apresentadas as micrografias da superfície das membranas M1 – M3. Verifica-se que a morfologia da zeólita não foi alterada com o número de camadas. Observa-se também que a síntese com apenas uma etapa já foi capaz de cobrir todo suporte, não ocasionando falhas visíveis na membrana (Figura 5.5c).

Figura 5.5 – Micrografias com ampliação de 1.000x* da superfície (à esquerda) e da seção transversal (à direita) das membranas M1 (a), M2 (b) e M3 (c) com quatro, duas e uma camada zeolítica, respectivamente. Circulado em vermelho está o bloco de zeólitas presente na membrana M1. A reta azul delimita a espessura do filme zeolítico.



*Exceto a micrografia da seção transversal de M1 que possui ampliação de 500x.

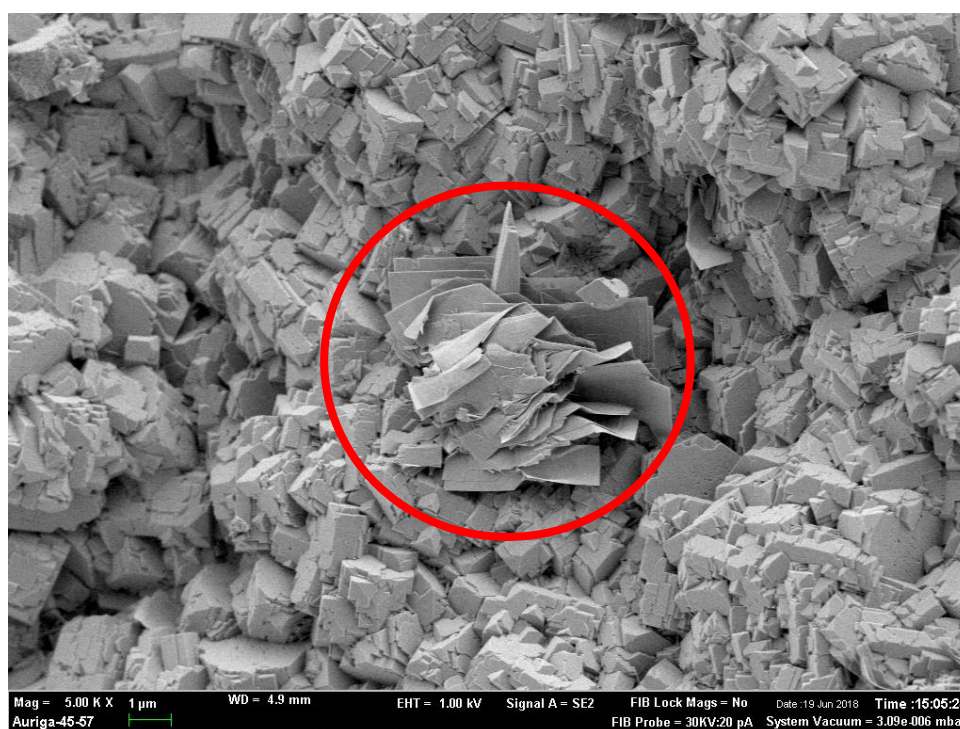
Nota-se que a membrana M1 possui blocos de zeólita sobre a sua camada zeolítica (Figura 5.5a, seção transversal). Por consequência, não há homogeneidade na espessura da camada de topo e esta não se apresenta totalmente interligada. É possível que esses cristais se formem em solução e, então, se depositem na camada zeolítica. Já foi observada a deposição de cristais de maior tamanho provenientes da solução na camada de ZSM-5 de membranas sintetizadas (LI; KIKUCHI; MATSUKATA, 2003b).

Este resultado indica que as sínteses sucessivas não são completamente independentes. A síntese da terceira e quarta camada, quando a superfície do

suporte já se encontra recoberta com zeólita, pode resultar em uma estrutura mais desorganizada. Dessa forma, a rugosidade da membrana aumenta como é observado na membrana M1.

Na preparação da membrana M2, identificou-se também a presença da fase cristalina Queniaita (ICDD 00-020-1157) no pó por análise de DRX. Na micrografia de M2 com maior ampliação (Figura 5.6), pode-se identificar sua estrutura em formato de folhas (BENEKE; LAGALY, 1983) em meio à zeólita ZSM-5. A Queniaita é um silicato de sódio hidratado que se forma com razões SiO_2/NaOH entre 5 e 20 e $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ entre 50 e 500 (BENEKE; LAGALY, 1983). Pela observação de formações minerais na natureza, é proposta a ocorrência da transformação de Magadita em Queniaita e, finalmente, na fase estável Quartzo (EUGSTER, 1967). Então, a ocorrência de Queniaita em M2 é, provavelmente, devido à sílica coloidal amorfa que se transformou em Queniaita durante a síntese hidrotérmica. Já foi relatada a formação de Queniaita quando se sintetizou a zeólita MCM-22 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maiores que 50 (CHENG et al., 2001).

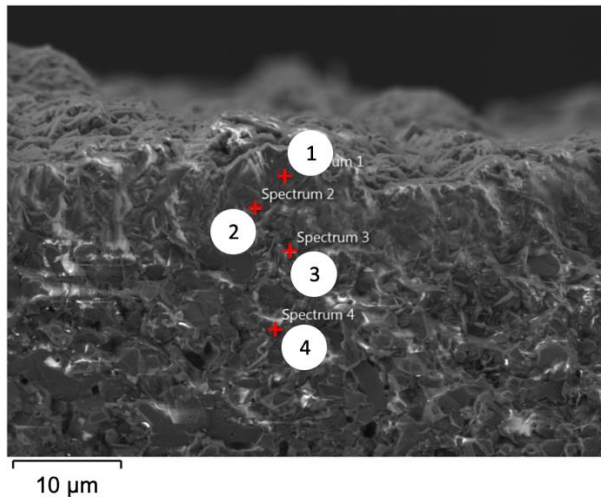
Figura 5.6 – Micrografia com ampliação de 5.000x da superfície da membrana M2, onde é possível identificar a estrutura do mineral Queniaita contornada em vermelho.



Com base nesses resultados e observações, considerou-se que em apenas uma etapa de síntese hidrotérmica já é possível a obtenção de um filme zeolítico

com recobrimento homogêneo, com interligação entre os cristais e com razão Si/Al alta (entre 10 e 13, como representado na Figura 5.7). Por isso, nas próximas etapas do trabalho as membranas foram preparadas com a deposição de somente uma camada zeolítica.

Figura 5.7 – Razão Si/Al, determinada por EDS, em quatro pontos da seção transversal da membrana M3.



Ponto	Razão Si/Al
1	12
2	13
3	10
4	0

5.3 ESTUDO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO DA SOLUÇÃO DE SÍNTESE

Foram preparadas membranas utilizando diferentes combinações de tempo de envelhecimento da solução de síntese, conforme resumido na Tabela 4.1, para avaliar a influência deste parâmetro nas características finais da membrana. Na Tabela 5.2 estão apresentados o ganho de massa e a espessura dessas membranas denominadas M3 – M10.

Tabela 5.2 – Ganho de massa por área de membrana (Δm , g m⁻²) e espessura (e , μm) das camadas zeolíticas das membranas M4 – M10 preparadas a partir de soluções de síntese envelhecidas em diferentes tempos. Médias de e seguidas por letras distintas apresentam diferença pelo teste de Tukey ao nível de 95 % de confiança ($p < 0,05$).

Membrana	t_1 (min)	t_2 (min)	Δm (g m ⁻²)		e (μm)
			Média	p*	
M3	180	60	67 ± 1	a	7,2 ± 0,6 ^{a,b}
M4	180	15	73 ± 6		7,7 ± 0,7 ^{a,b}
M5	120	60	77 ± 5	a	9 ± 1 ^{a,b}
M6	120	15	84 ± 7		10 ± 2 ^a
M7	60	60	44 ± 7	b	7,3 ± 0,9 ^{a,b}
M8	60	15	49 ± 1		5,1 ± 0,2 ^b
M9	30	60	42 ± 3	b	9 ± 1 ^{a,b}
M10	30	15	32 ± 4		3,4 ± 0,1 ^b

t_1 – soluções 1 e 2 agitadas simultaneamente a 300 rpm a temperatura ambiente.

t_2 – solução 3 agitada a 300 rpm a temperatura ambiente.

*Diferenças significativas comparando t_1 para Δm das membranas M3 – M10. Não houve efeito para t_2 .

Foi observado que t_1 apresenta significância nos resultados de ganho de massa ($p < 0,0001$) e de espessura ($p = 0,0080$). Por outro lado, o tempo t_2 não apresentou influência na massa depositada ($p = 0,5915$) nem na espessura ($p = 0,0600$). A interação entre os tempos de envelhecimento t_1 e t_2 foi importante para a espessura ($p = 0,0209$) mas não para a massa depositada ($p = 0,2604$). Portanto, foi constatado que o tempo das dissoluções do silício e do alumínio (t_1) é de grande importância para o ganho de massa e a espessura da membrana. Foi observado que tempos mais longos para dissolução do silício e do alumínio ($t_1 = 180$ e 120 min) levam a uma maior deposição de massa no suporte do que tempos mais curtos ($t_1 = 60$ e 30 min).

Como se observa nos difratogramas da Figura 5.8 e do APÊNDICE A e nas micrografias da Figura 5.9, outras zeólitas, além da ZSM-5 (ICDD 00-044-003), foram formadas quando o tempo de envelhecimento da solução de síntese foi alterado. Quando t_1 foi reduzido de 3 h para 2 h, 1 h ou 30 min, formaram-se as zeólitas Analcima (ICDD 01-070-1575) e/ou Mordenita (ICDD 00-049-0924). Ao diminuir t_2 de 1 h para 15 min, mantendo t_1 em 3 h, não se observa formação de outros tipos de zeólitas além da ZSM-5.

Figura 5.8 – Difratogramas de raios-X dos pós formados durante a preparação das membranas M4 – M10.

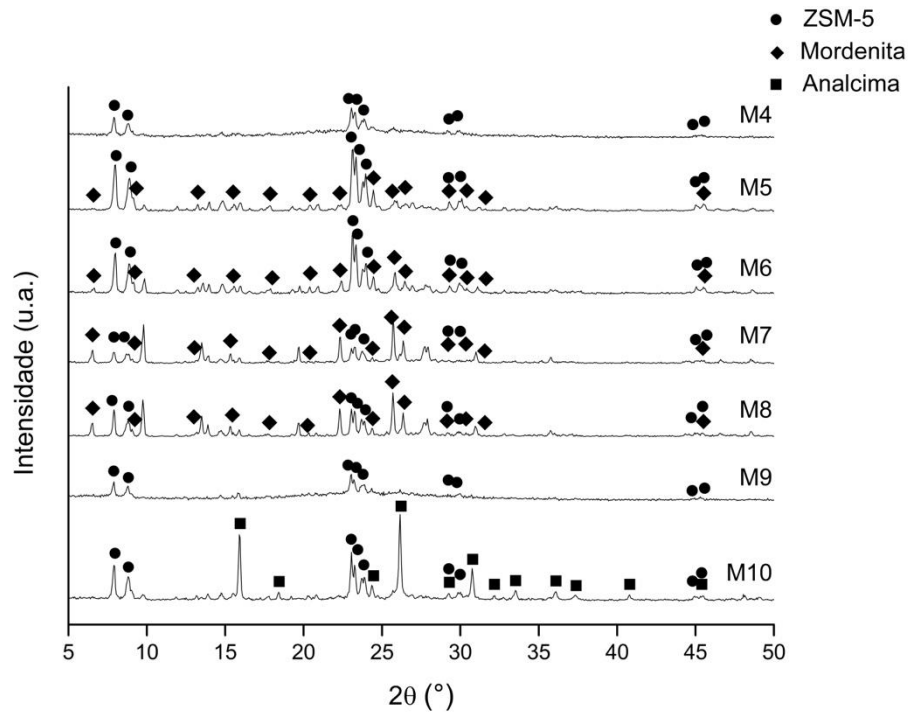
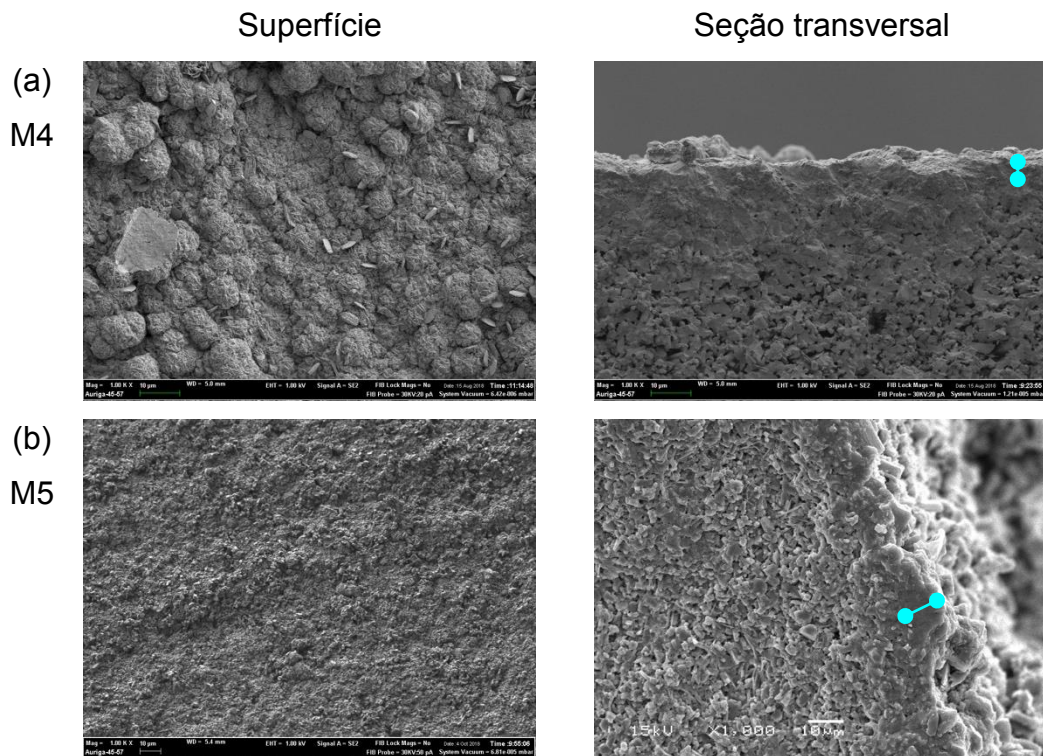


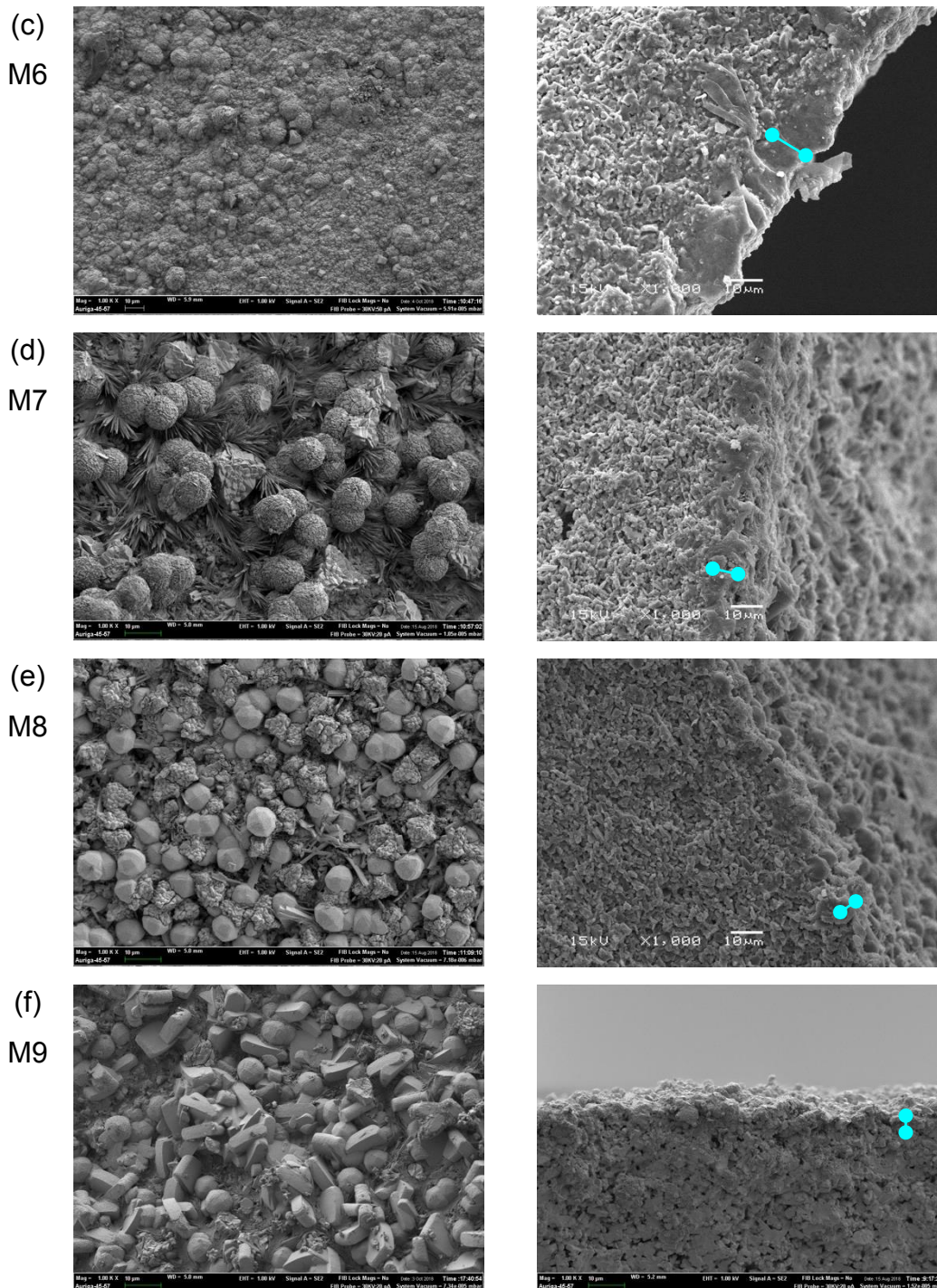
Figura 5.9 – Micrografias com ampliação de 1.000x da superfície (à esquerda) e da seção transversal (à direita) das membranas M4 – M10 (a – g), as quais foram preparadas com diferentes tempos de envelhecimento da solução de síntese. A reta azul delimita a espessura do filme zeolítico.



(continua)

(continuação)

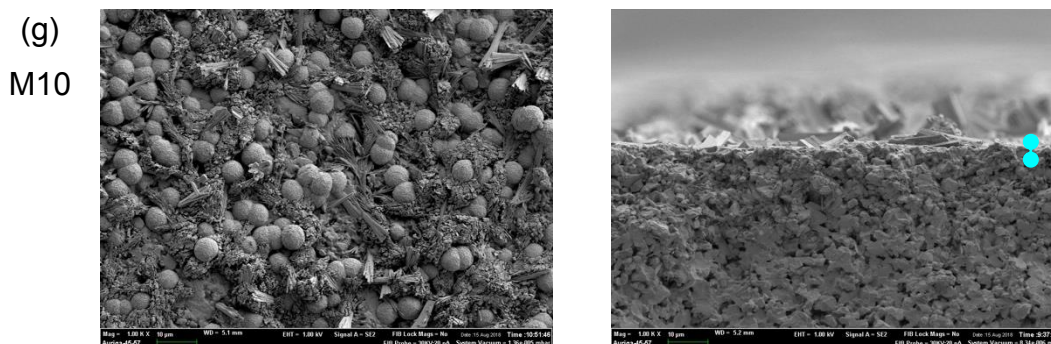
Figura 5.9 – Micrografias com ampliação de 1.000x da superfície (à esquerda) e da seção transversal (à direita) das membranas M4 – M10 (a – g), as quais foram preparadas com diferentes tempos de envelhecimento da solução de síntese. A reta azul delimita a espessura do filme zeolítico.



(continua)

(continuação)

Figura 5.9 – Micrografias com ampliação de 1.000x da superfície (à esquerda) e da seção transversal (à direita) das membranas M4 – M10 (a – g), as quais foram preparadas com diferentes tempos de envelhecimento da solução de síntese. A reta azul delimita a espessura do filme zeolítico.



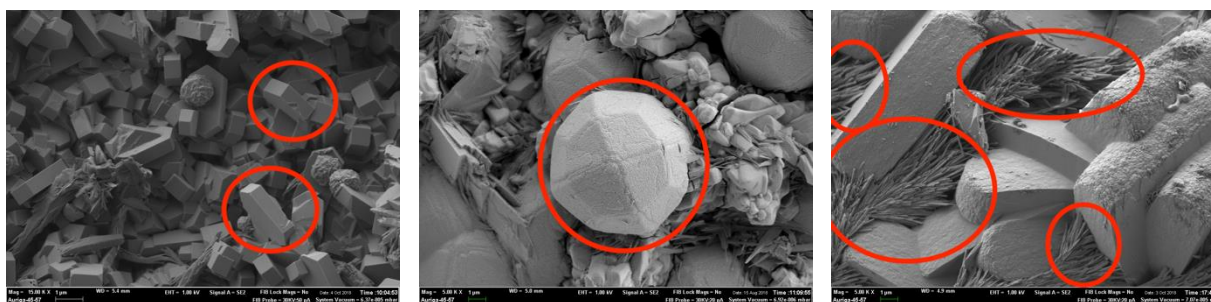
A zeólita ZSM-5 é identificada pelo formato de cristal prismático hexagonal alongado (JANSEN; ENGELEN; VAN BEKKUM, 1989; LERMER; DRAEGER; STEFFEN, 1985), também conhecido como forma de caixão (em inglês, *coffin-shaped*) (PARK; JIANG, 2010) como se pode observar na Figura 5.10a. A zeólita Analcima apresentou morfologia de icositetraedro como apresentado na Figura 5.10b e a zeólita Mordenita, de fibras como indicado na Figura 5.10c, conforme formatos já identificados previamente na literatura (GHOBARKAR; FRANKE, 1986; KALIPÇILAR; ÇULFAZ, 2007; ZHANG et al., 2011).

Figura 5.10 – Micrografias de zeólitas ZSM-5 presentes na membrana M5 com 15.000x de ampliação (a), da zeólita Analcima (icositetraedro) na membrana M8 com 5.000x de ampliação (b) e das fibras de zeólita Mordenita envolvendo cristais de ZSM-5 na membrana M9 com 5.000x de ampliação.

(a) ZSM-5 em M5

(b) Analcima em M8

(c) Mordenita em M9



Nota-se que nem sempre todas as fases presentes nas membranas são identificadas, uma vez que o pó pode ou não conter as fases que a membrana contém. Isso porque o que resta no pó da síntese é o que não se aderiu ao suporte para formar a membrana. Por exemplo, no pó da membrana M9, por DRX (Figura 5.8), foi identificada somente a presença da zeólita ZSM-5. Entretanto, pela

micrografia de superfície apresentada na Figura 5.9f, observa-se também a presença das zeólitas Analcima e Mordenita em menores proporções. Por isso, faz-se necessário o uso da técnica de microscopia para confirmar os resultados. Na Tabela 5.3 estão resumidas as fases cristalinas identificadas por DRX nas duplicatas.

Tabela 5.3 – Fases identificadas pela análise de DRX nas membranas M4 – M10.

Membranas	Fases identificadas por DRX	
	Figura 5.8	Figura A.2
M4	ZSM-5 e amorfa	Amorfa
M5	ZSM-5 e Mordenita	ZSM-5 e amorfa
M6	ZSM-5 e Mordenita	ZSM-5 e Mordenita
M7	ZSM-5, Mordenita e amorfa	ZSM-5 e amorfa
M8	ZSM-5, Mordenita e amorfa	ZSM-5
M9	ZSM-5 e amorfa	ZSM-5 e amorfa
M10	ZSM-5 e Analcima	ZSM-5 e Mordenita

Em estudos sobre a cristalização de ZSM-5 sem uso de OSDA, foi observado que pode ocorrer também a formação de Analcima, Mordenita e/ou Quartzo (ou formas relacionadas) dependendo das proporções entre SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 e H_2O empregadas na solução de síntese (AIELLO et al., 1987). Da mesma forma, foi concluído que a variação das razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e OH^-/SiO_2 podem levar à formação preferencial de Mordenita ao invés de ZSM-5 (OTAKE, 1994). Em estudo sobre a síntese de filmes de ZSM-5, também foi identificada a presença de Mordenita dependendo da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do tempo de síntese hidrotérmica utilizados (KALIPÇILAR; ÇULFAZ, 2007).

É observado também que a síntese de diferentes zeólitas ocorre quando t_1 muda. Em amostras com t_2 diferente e t_1 igual não é detectado a formação de outras zeólitas. Portanto, provavelmente, ao diminuir o tempo de envelhecimento relacionado com a dissolução do silício e do alumínio, não foi possível a dissolução completa dos componentes. Isso acarretou mudança na proporção molar entre as espécies, resultando na formação de zeólitas relacionadas à ZSM-5, como a Analcima e a Mordenita.

Isso também justifica que tempos de envelhecimento menores levem a um menor ganho de massa. A menor concentração de aluminosilicatos precursores de zeólita pode ter acarretado menor formação de zeólitas no suporte. Por consequência, as membranas preparadas com solução de síntese envelhecida por $t_1 = 60$ e 30 min, apresentaram o menor ganho de massa.

A síntese que utilizou $t_1 = 180$ min e $t_2 = 15$ min de tempo de envelhecimento (M4) foi a que mais se aproximou da membrana M3 (1 camada, $t_1 = 180$ min e $t_2 = 60$ min). Na Figura 5.11 está apresentado o difratograma da membrana M4 (transformada em pó) no qual se pode confirmar a presença exclusiva de ZSM-5 na camada zeolítica e os picos característicos da alumina correspondentes ao suporte. Além disso, por análise de EDS, foi determinada a razão Si/Al da membrana como apresenta a Figura 5.12. Esta razão está entre os valores de 9 e 10, semelhante a faixa de razão Si/Al para a membrana M3 (Figura 5.7). Também pôde-se confirmar que não há intrusão excessiva de zeólita no suporte, uma vez que a razão Si/Al tende a zero quando a camada zeolítica visível termina (entre 12 e $15 \mu\text{m}$ contados desde o início da linha de análise do EDS). Por esse motivo, a etapa de estudo do crescimento do filme zeolítico utilizou a condição de síntese referente à membrana M4 (1 camada, $t_1 = 180$ min e $t_2 = 15$ min).

Figura 5.11 – Difratograma da membrana M4.

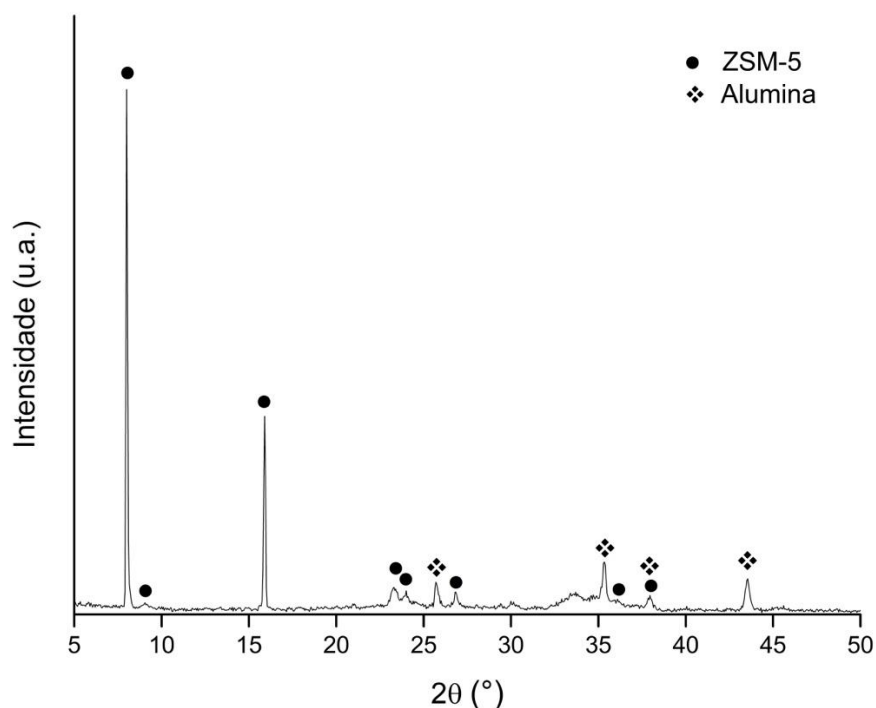
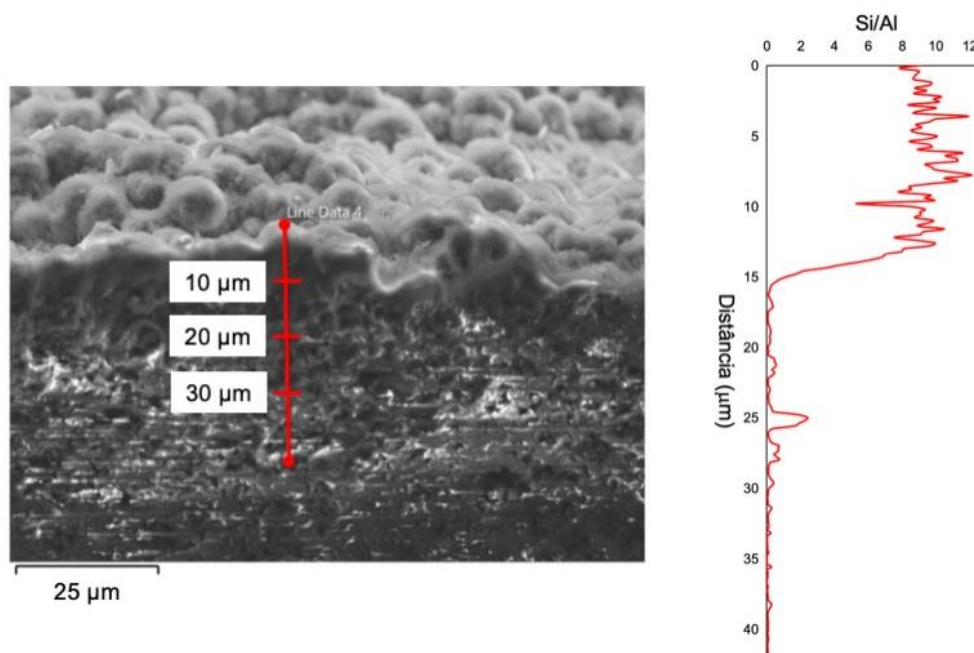


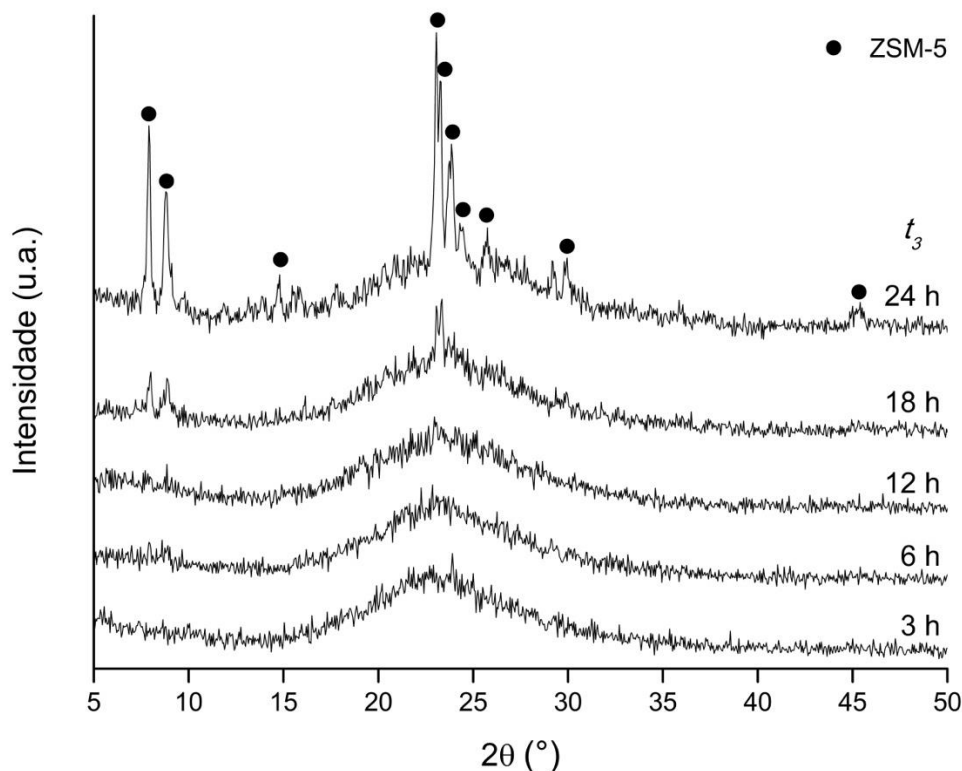
Figura 5.12 – Razão Si/Al, determinado por EDS, sob uma linha na seção transversal da membrana M4.



5.4 ESTUDO DO CRESCIMENTO DO FILME ZEOLÍTICO

Na Figura 5.13 estão apresentados os difratogramas dos pós correspondentes às membranas M11 – M14 e M4, sintetizadas com 3 h, 6 h, 12 h, 18 h e 24 h de tratamento hidrotérmico. Foi constatado que entre 3 e 18 h o pó é basicamente constituído de material amorfo. Todavia, em 18 h de síntese, começam a aparecer os picos correspondentes à fase ZSM-5 que se tornam definidos em 24 h de síntese.

Figura 5.13 – Difratogramas de raios-X dos pós formados durante o preparo das membranas M11 – M14 e M4 sintetizadas hidrotermicamente por 3, 6, 12, 18 e 24 h, respectivamente.



Na Figura 5.14 estão apresentados os espectros de FTIR do líquido residual da preparação das membranas M11 – M12. As bandas características estão indicados na Figura 5.14 e, na Tabela 5.4, são apresentadas as áreas sob estas bandas.

Figura 5.14 – Espectros de FTIR para o líquido residual da síntese das membranas M11, M12, M13 e M14 realizadas com tratamento hidrotérmico de 3 h, 6 h, 12 h e 18 h, respectivamente.

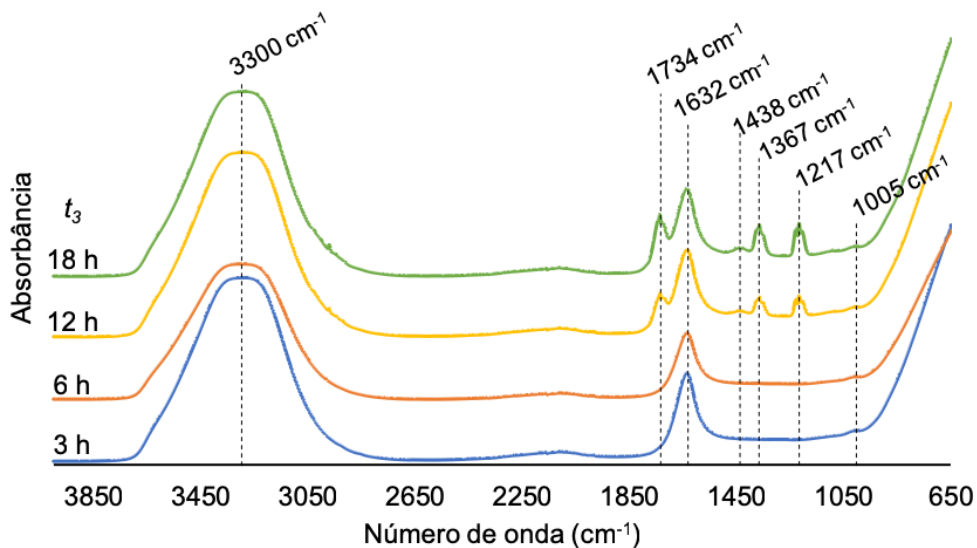


Tabela 5.4 – Área sob as bandas identificadas nos espectros de FTIR para o líquido residual de preparação das membranas M11 – M14 e a vibração correspondente a absorbância identificada.

Número de onda da absorção (cm ⁻¹)	Área sob a banda (u.a.)				Vibração correspondente
	3h	6h	12h	18h	
1005	621	678	600	791	Estiramento assimétrico Si-O (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1975; SMITH, 2011)
1217	-	-	10344	17303	Estiramento assimétrico Si-O (BYRAPPA; KUMAR, 2007)
1367	-	-	9328	15758	Estiramento assimétrico Al-O (BYRAPPA; KUMAR, 2007; SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010)
1438	-	-	1250	1960	Estiramento assimétrico Al-O (BYRAPPA; KUMAR, 2007)
1632	109434	92192	63147	58905	Flexão de O-H (BYRAPPA; KUMAR, 2007)
1734	-	-	7671	20836	Flexão de O-H (BYRAPPA; KUMAR, 2007)
3272	1,27x10 ⁶	0,97x10 ⁶	1,29x10 ⁶	1,27x10 ⁶	Estiramento O-H (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1975; SMITH, 2011; STUART, 2004)

O estiramento assimétrico da ligação Si-O é normalmente identificado por uma banda entre 950 e 1250 cm⁻¹ (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1975; SMITH, 2011). Quando esta ligação é adjacente a um átomo de alumínio (Si-O-Al), esta banda ocorre em valores de número de onda menores (HOOFF; ROELOFSEN, 1991). Portanto, a pequena banda observada em 1005 cm⁻¹ provavelmente se deve a esta vibração. Como a área sob esta banda aumenta com o tempo, pressupõe-se que a quantidade destas ligações também aumente com o tempo. Isso é possivelmente consequência de um melhor rearranjo das ligações na solução com o tempo, cada vez mais se aproximando da estrutura zeolítica.

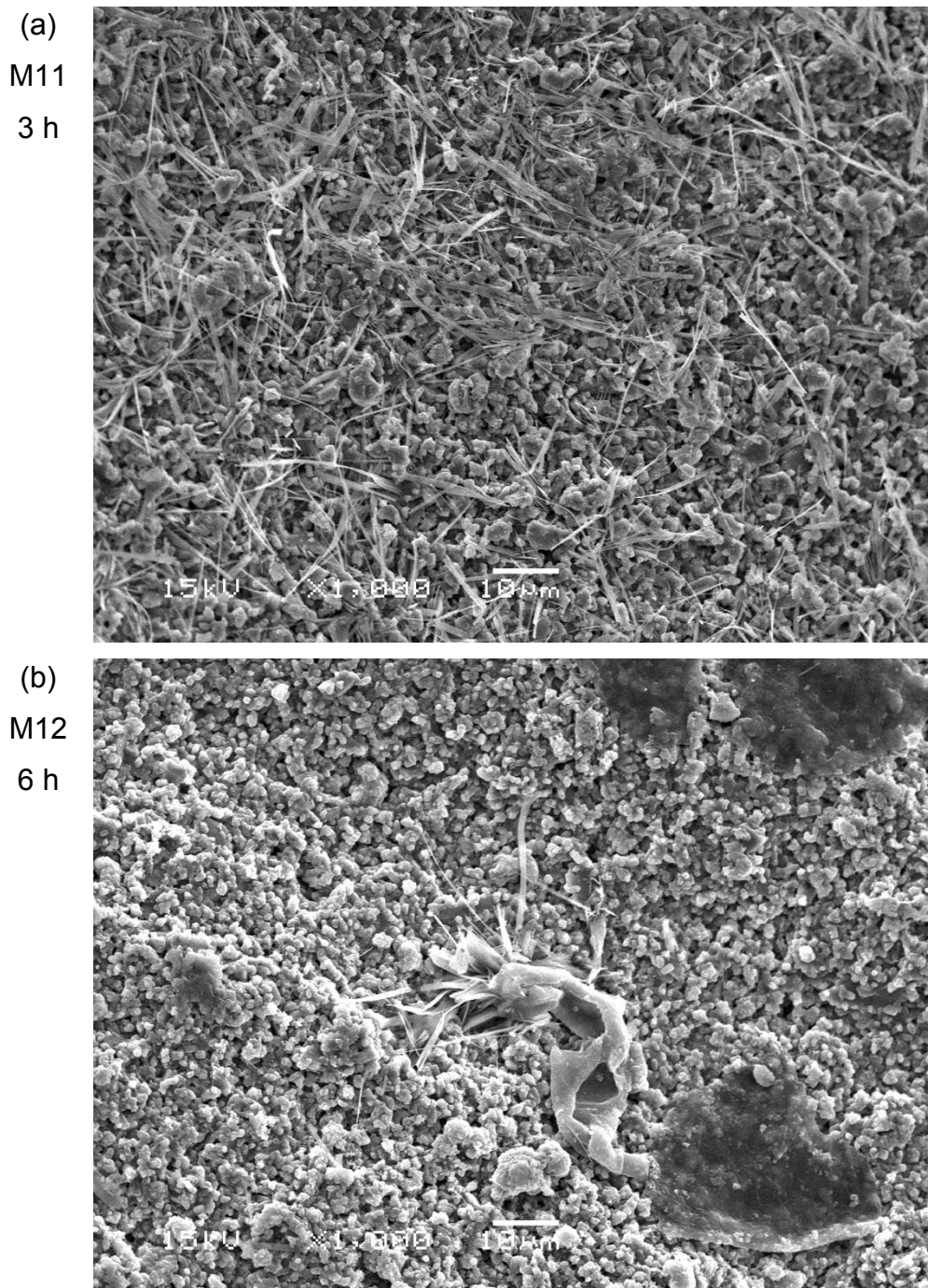
O mesmo aumento se nota para as ligações identificadas pelas bandas em 1217, 1367 e 1438 cm⁻¹. Estas bandas estão associados a ligações Al-O e Si-O (BYRAPPA; KUMAR, 2007; SAIKIA; PARTHASARATHY, 2010). Novamente,

percebe-se que as ligações entre os átomos de alumínio, silício e oxigênio estão se modificando.

A banda larga por volta de 3272 cm^{-1} se deve ao estiramento da ligação O-H (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1975; SMITH, 2011; STUART, 2004). Já as bandas entre 1500 e 1700 cm^{-1} se devem a flexão da ligação O-H (BYRAPPÀ; KUMAR, 2007). Este grupo está presente na água e ligado a átomos de silício e/ou alumínio no líquido. Exceto pela amostra de 6 h, a área sob o pico em 3272 cm^{-1} se mantém constante. A área sob a banda em 1632 cm^{-1} diminui enquanto a área sob 1734 cm^{-1} aumenta. Isso sugere que os grupos -OH estejam mudando de átomo ligante. Podem estar havendo transformações do tipo H-OH para Si-OH ou Al-OH.

Na Figura 5.15 estão exibidas as micrografias de superfície das membranas M11 – M14 e M4. Nestas imagens, é possível observar a transformação que ocorre no filme durante o período de síntese hidrotérmica. Primeiramente, formam-se estruturas em formato de agulha. Estes cristais se rearranjam para formar estruturas esféricas. Por fim, surgem os cristais em formato de caixão característicos da zeólita ZSM-5.

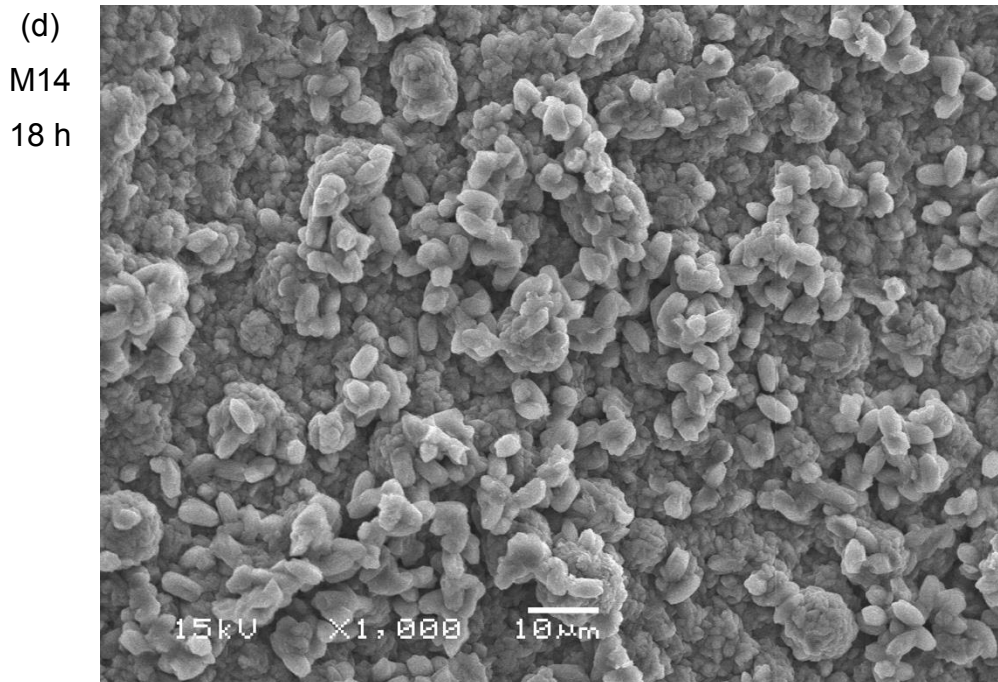
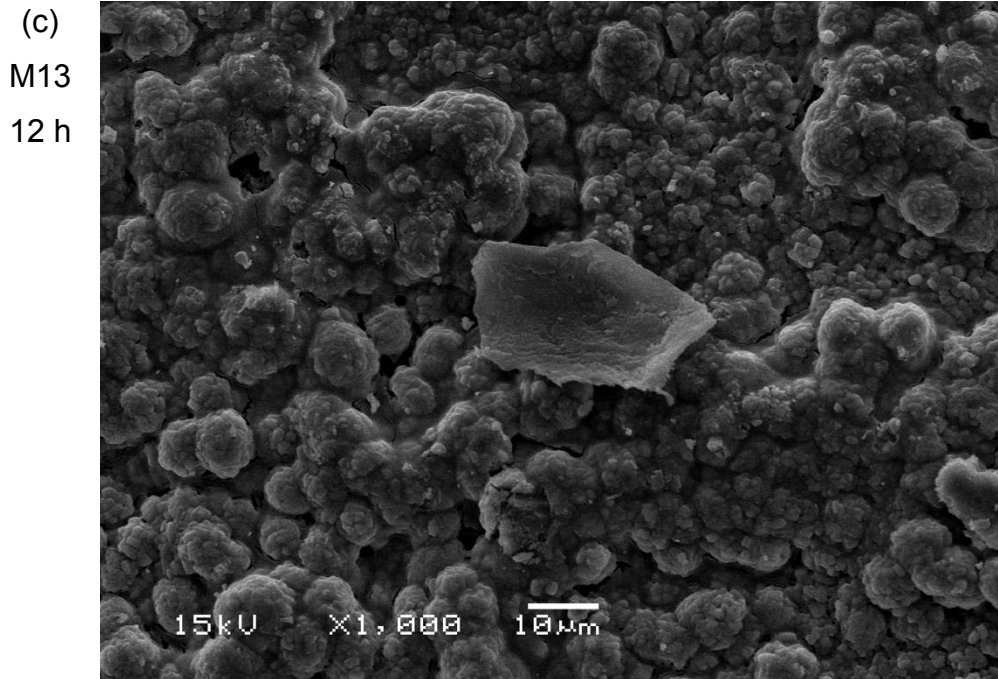
Figura 5.15 – Micrografias com ampliação de 1.000x das membranas M11 (a), M12 (b), M13 (c), M14 (d) e M4 (e) sintetizadas durante 3 h, 6 h, 12 h, 18 h e 24 h de tratamento hidrotérmico, respectivamente.



(continua)

(continuação)

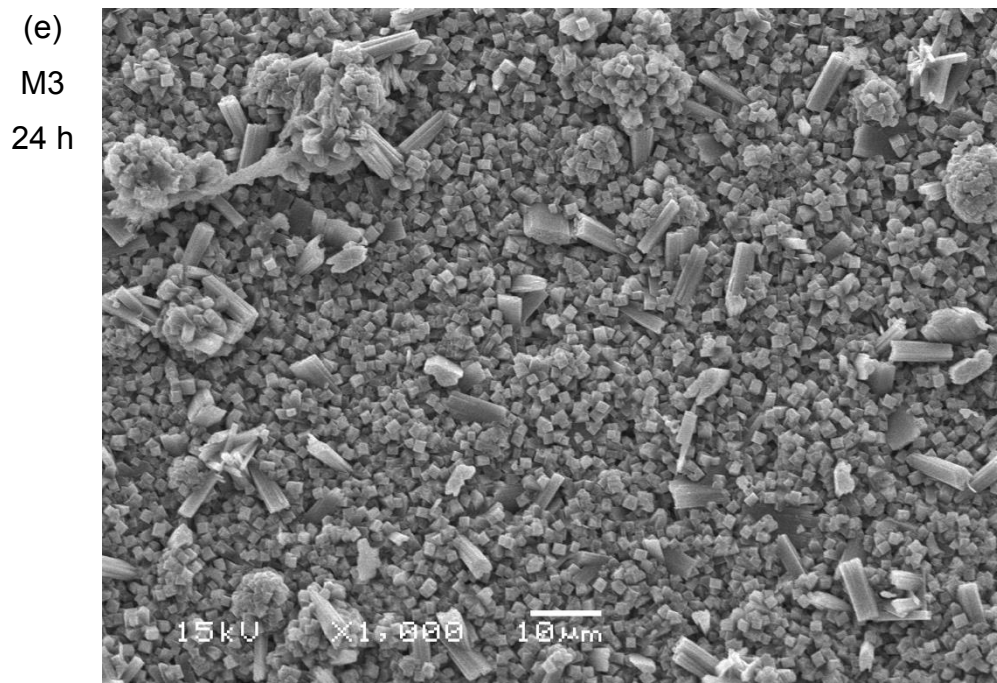
Figura 5.15 – Micrografias com ampliação de 1.000x das membranas M11 (a), M12 (b), M13 (c), M14 (d) e M4 (e) sintetizadas durante 3 h, 6 h, 12 h, 18 h e 24 h de tratamento hidrotérmico, respectivamente.



(continua)

(continuação)

Figura 5.15 – Micrografias com ampliação de 1.000x das membranas M11 (a), M12 (b), M13 (c), M14 (d) e M4 (e) sintetizadas durante 3 h, 6 h, 12 h, 18 h e 24 h de tratamento hidrotérmico, respectivamente.



As análises de microscopia concordam com as análises de DRX. Observa-se que em 18 h de síntese aparecem cristais robustos de ZSM-5 e pode-se identificar o surgimento dos picos desta fase no difratograma. Em 24 h de síntese, os cristais de ZSM-5 exibem sua forma característica e os picos no difratograma são bem definidos.

Com o estudo do crescimento do filme zeolítico, também foi demonstrada a importância do tempo de síntese hidrotérmica. Em um tempo de síntese menor que 18 h não é possível completar a síntese do filme zeolítico. Neste estudo, somente em 24 h foi finalizada a formação da membrana no suporte.

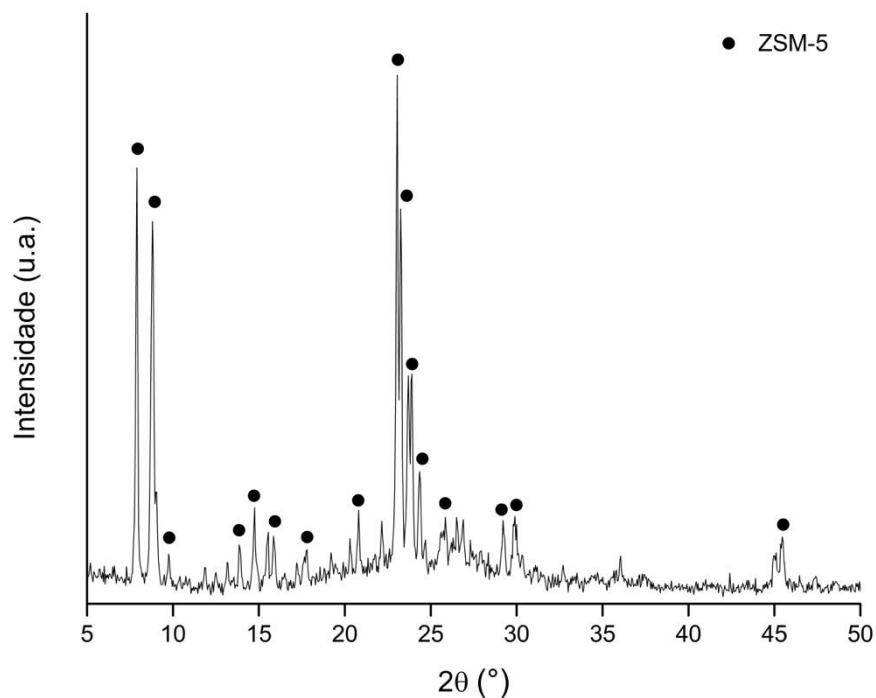
5.5 PERMEAÇÃO DE GASES

Para a realização dos testes de permeação de gases, foram utilizados tubos de alumina de 136 mm de comprimento como suporte e a preparação foi realizada sob as condições de M3 (1 camada, $t_1 = 180$ min e $t_2 = 60$ min). Estas membranas foram preparadas em uma mesma batelada e foram chamadas de MG1, MG2 e MG3. A massa depositada nestas membranas foi de 103 ± 3 g m⁻². Este valor está

entre aqueles obtidos para as membranas M2 e M3, sintetizadas com duas e uma camada, respectivamente.

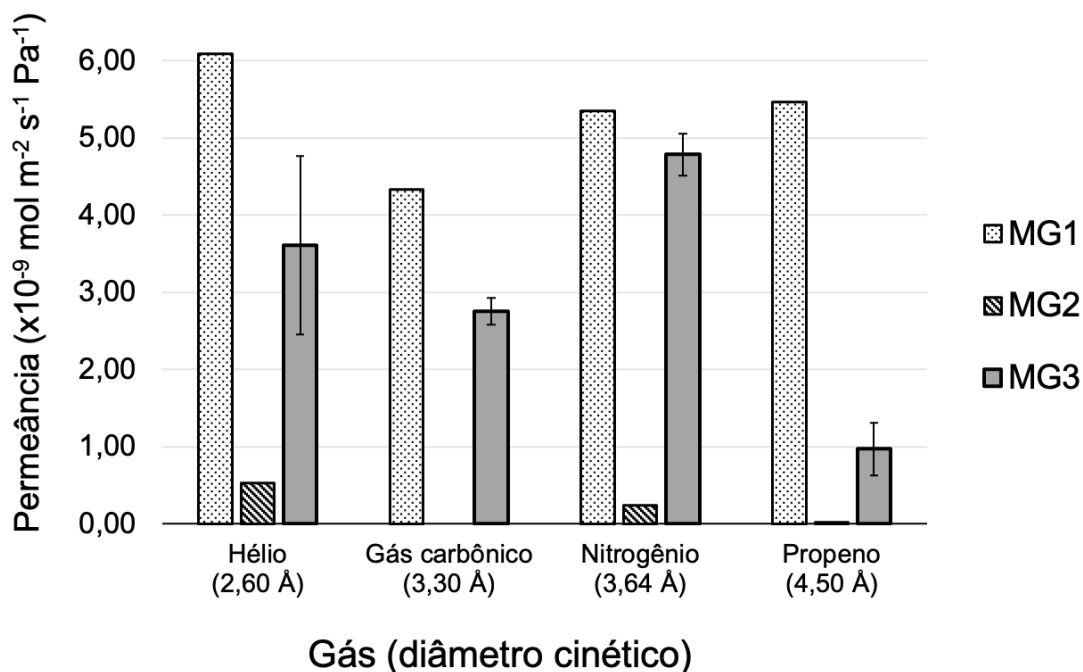
Na Figura 5.16 está apresentado o difratograma do pó formado durante a síntese hidrotérmica na preparação destas membranas. Somente a zeólita ZSM-5 foi identificada, juntamente com presença de material amorfo. Como mencionado anteriormente, este material amorfo é, provavelmente, proveniente de sílica coloidal que não reagiu durante tratamento hidrotérmico.

Figura 5.16 – Difratograma de raios-X do pó formado durante a preparação das membranas MG1, MG2 e MG3.



Na Figura 5.17 estão apresentados os valores de permeância obtidos para os gases He, CO₂, N₂ e C₃H₆. Os cálculos para obtenção destes valores de permeância estão apresentados no APÊNDICE B.

Figura 5.17 – Permeâncias dos gases He, CO₂, N₂ e C₃H₆ nas membranas MG1, MG2 e MG3.



A membrana MG2 apresentou resultados de permeância muito baixos quando comparados com os obtidos para as membranas MG1 e MG3. Isso pode ser causado devido a diferenças nas características do suporte utilizado, visto que pode haver variação nos tubos de α -alumina produzidos em lotes diferentes. Isso também pode ter afetado a intrusão do filme zeolítico no suporte, levando a uma membrana mais compactada e menos permeável. A variabilidade nas características do suporte ainda é um desafio na preparação de membranas suportadas.

A duplicata da permeação foi realizada somente para a membrana MG3. Com os valores de permeância médios para MG3, não se obtiveram seletividades ideais significativas para os pares He/CO₂, He/N₂ e N₂/CO₂. Este fato está conforme o esperado, visto que estes gases apresentam diâmetro cinético menor que o diâmetro teórico de poro para a membrana de ZSM-5 (~5,5 Å). Nesta condição, não existe diferença na mobilidade ou peneiramento molecular (GAVALAS, 2006). Portanto, não são previstos valores de seletividade altos para estes pares de gases.

Com relação aos pares de gases He/C₃H₆, N₂/C₃H₆ e CO₂/C₃H₆, os valores de seletividade ideal foram maiores (entre 3 e 5) para a membrana MG3. É possível que isto tenha relação com a maior adsorção de gás propeno nesta membrana zeolítica. Por isso, este gás apresentou menor valor de permeância. Contudo, para a

membrana MG1, apesar da adsorção de propeno ter sido identificada, o maior valor de permeância não foi comprovado.

O gás propeno, quando a pressão transmembrana aplicada em MG1 foi 1 bar, não permeou. Isso indica que não houve falhas maiores que o diâmetro cinético do propeno em MG1. Sendo assim, pode-se inferir que o recobrimento do tubo foi efetivo e a membrana de zeólita provavelmente não apresentou defeitos. É possível que o propeno tenha adsorvido na membrana e bloqueado seus poros não permitindo a passagem de mais moléculas. Porém, ao aumentar a pressão transmembrana (a força motriz do processo), venceu-se a força da adsorção do propeno na membrana e pode-se detectar a permeação deste gás.

A membrana MG2 não apresentou fluxo de gás carbônico até pressão transmembrana de 5 bar. É provável que isto seja consequência da maior interação deste gás com a zeólita. Estudos mostram que em zeólitas ZSM-5 na forma sódica a adsorção segue a sequência $\text{CO}_2 > \text{He} > \text{N}_2$ (DUNNE et al., 1996; PÉREZ-PAGE et al., 2016).

Na literatura, é reportada a obtenção de membranas de ZSM-5 com permeância de 30,0, 87,7 e $31,6 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para o He, CO_2 e N_2 , respectivamente (YAN; DAVIS; GAVALAS, 1995). Em estudo que variou a composição da solução de síntese, foram obtidas permeâncias para o N_2 entre 6.300 e $4 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (CORONAS; FALCONER; NOBLE, 1997). Membranas de Silicalita-1 sintetizadas visando altos fluxos de permeado alcançaram permeâncias de $12.900 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para o N_2 e $8.100 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para o He (HEDLUND et al., 2002). Entretanto, estas membranas foram preparadas com o uso OSDA.

Membranas preparadas sem uso de OSDA apresentam valores de permeância menores. Isto foi constatado em estudo que realizou a preparação de uma membrana com e outra sem OSDA utilizando a mesma proporção $\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3: \text{Na}_2\text{O}$ (GOPALAKRISHNAN; YAMAGUCHI; NAKAO, 2006). Neste estudo, foi observado que a permeância de gases puros pela membrana preparada sem direcionador foi em torno de uma ordem de grandeza menor que a obtida para a membrana produzida com direcionador. Os autores acreditam que isso pode ser devido à permeação de gases pelos defeitos da membrana preparada com direcionador e à presença de moléculas adsorvidas nos poros da membrana preparada sem direcionador.

Em permeação realizada a 200 °C, estudos mostram permeâncias de $20 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para o He (GOPALAKRISHNAN; YAMAGUCHI; NAKAO, 2006; LI; KIKUCHI; MATSUKATA, 2004) e $60 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para o CO₂ (GOPALAKRISHNAN; YAMAGUCHI; NAKAO, 2006) em membranas elaboradas sem OSDA. Em temperatura ambiente (25 °C), foram relatadas permeâncias de 0,014 e $0,0056 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para o N₂ e 5,1 e $0,14 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para o CO₂ (LAI; GAVALAS, 2000). Observa-se que os valores de permeância obtidos neste trabalho se assemelham aos encontrados na literatura quando as condições experimentais de preparação da membrana e de permeação são semelhantes.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizada a preparação de membranas de zeólita ZSM-5 suportadas em tubos de α -alumina por síntese hidrotérmica secundária sem uso de agentes orgânicos direcionadores de estrutura. Foi possível o desenvolvimento de uma metodologia simplificada. Da mesma forma, foram otimizados os parâmetros de preparação relacionados às sínteses sucessivas da camada zeolítica e ao tempo de envelhecimento.

Foi observado que apenas uma etapa de síntese é suficiente para obtenção de uma camada seletiva com recobrimento homogêneo e interligação entre os cristais. A membrana preparada nessa condição exibiu em torno de 7 μm de espessura e é formada exclusivamente por zeólita ZSM-5. Também foi observado que não houve intrusão excessiva de zeólitas no suporte e a razão Si/Al na camada formada foi entre 10 – 13.

Também foi possível diminuir o tempo de envelhecimento da solução de síntese. Foi observado que esse parâmetro é extremamente influente no tipo de zeólita que se forma. Das sete condições testadas, em somente uma houve formação exclusiva de ZSM-5. Nesta condição, a espessura da membrana também foi de $\sim 7 \mu\text{m}$, não foi observada intrusão da camada zeolítica no suporte e a razão Si/Al determinada foi entre 9 – 10.

O crescimento do filme zeolítico também pode ser analisado. Foi possível acompanhar a transformação das ligações precursoras de zeólita na solução de síntese e a evolução do material cristalizado até a formação de ZSM-5. Além disso, pode-se concluir que, em 18 h de síntese hidrotérmica, o filme zeolítico ainda não está completamente formado.

O aumento da escala da preparação também foi realizado ao preparar as membranas para permeação. Foi possível manter a camada de zeólita ZSM-5 e o ganho de massa foi similar ao das membranas de menor escala. As membranas de ZSM-5 preparadas neste trabalho apresentaram valores de permeância da mesma ordem de grandeza daqueles reportados na literatura utilizando membranas sintetizadas sem auxílio de estrutura direcionadora orgânica. Como os gases testados são de menor diâmetro cinético que o poro da ZSM-5, não foram obtidas

seletividades ideais expressivas. Pôde-se inferir que as membranas sintetizadas não apresentaram falhas ou defeitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIELLO, R. et al. Zeolite crystallization from high-silica mono- or bicationic alkali (Li, Na or K) gels in presence and in absence of TPA ions. **Zeolites**, v. 7, n. 6, p. 549–553, 1987.

ANSARI, Y. et al. A flexible all-inorganic fuel cell membrane with conductivity above Nafion , and durable operation at 150 °C. **Journal of Power Sources**, v. 303, p. 142–149, 2016.

AOKI, K.; KUSAKABE, K.; MOROOKA, S. Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis. **Journal of Membrane Science**, v. 141, n. 2, p. 197–205, 15 abr. 1998.

ARAFAT, A. et al. Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5. **Zeolites**, v. 13, n. 3, p. 162–165, 1993.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology**. 1. ed. Nova Iorque: Macel Dekker, 2003.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. 6. ed. Amsterdã: Elsevier, 2007.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2012.

BENEKE, K.; LAGALY, G. Kenyaite - synthesis and properties. **American Mineralogist**, v. 68, n. 7–8, p. 818–826, 1983.

BERENQUER-MURCIA, Á. et al. Preparation of silicalite-1 layers on Pt-coated carbon materials: a possible electrochemical approach towards membrane reactors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 78, n. 2–3, p. 159–167, 2005.

BOUDREAU, L. C.; KUCK, J. A.; TSAPATSIS, M. Deposition of oriented zeolite A films: In situ and secondary growth. **Journal of Membrane Science**, v. 152, n. 1, p. 41–59, 1999.

BOWEN, T. C.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Fundamentals and

applications of pervaporation through zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 245, n. 1–2, p. 1–33, 2004.

BRAGG, W. L. The diffraction of X-rays by crystals. **Nobel Lecture**, p. 370–382, 1922.

BRONIĆ, J. et al. Influence of gel ageing on zeolite nucleation processes. In: GROBET, P. J. et al. **Studies in Surface Science and Catalysis: Innovation in Zeolite Materials Science**. Amsterdã: Elsevier, 1988. p. 107–114.

BYRAPPA, K.; KUMAR, B. V. S. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy. **Asian Journal of Chemistry**, v. 19, n. 6, p. 4933–4935, 2007.

CAMBLORE, M. A.; HONG, S. B. Synthetic Silicate zeolites: Diverse materials accessible through geoinpiration. In: DUNCAN W. BRUCE; O'HARE, D.; WALTON, R. I. **Porous Materials**. 1. ed. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2011. p. 265–325.

CARDOSO, A. M. et al. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. **Fuel**, v. 139, p. 59–67, 2015.

CARO, J. et al. Zeolite membranes - State of their development and perspective. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, n. 1, p. 3–24, 2000.

CARO, J.; NOACK, M. Zeolite membranes - Recent developments and progress. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, n. 3, p. 215–233, 2008.

CHENG, M. et al. Effect of aluminum on the formation of zeolite MCM-22 and kenyaite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 42, n. 2–3, p. 307–316, 2001.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 2. ed. Cambridge: Academic Press, Inc., 1975.

CORONAS, J.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Characterization and permeation properties of ZSM-5 tubular membranes. **AIChE Journal**, v. 43, n. 7, p. 1797–1812, 1997.

CORONAS, J.; SANTAMARIA, J. The use of zeolite films in small-scale and micro-scale applications. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22–23, p. 4879–4885, 2004a.

CORONAS, J.; SANTAMARIA, J. State-of-the-art in zeolite membrane reactors. **Topics in Catalysis**, v. 29, n. 1–2, p. 29–44, 2004b.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

CUNDY, C. S. Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts. A review. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 63, n. 11, p. 1699–1723, 1998.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1–2, p. 1–78, 2005.

DAVIS, M. E. Zeolites from a materials chemistry perspective. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 239–245, 2014.

DAVIS, M. E.; LOBO, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, p. 756–768, 1992.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. 1. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DONG, J. et al. Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 34, n. 3, p. 241–253, 2000.

DUNNE, J. A. et al. Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites. **Langmuir**, v. 12, n. 24, p. 5896–5904, 1996.

ESLAVA, S. et al. Ultra-violet-assisted cure of spin-on silicalite-1 films. In: XU, R. et al. **Studies in Surface Science and Catalysis: From Zeolites to Porous**

MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference.

Amsterdã: Elsevier, 2007. p. 594–599.

EUGSTER, H. P. Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded chert. **Science**, v. 157, n. 3793, p. 1177–1180, 1967.

FLANDERS, C. L. et al. Separation of C6 isomers by vapor permeation and pervaporation through ZSM-5 membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 176, n. 1, p. 43–53, 2000.

FLANIGEN, E. M. et al. Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. **Nature**, v. 271, p. 512–516, 1978.

FLORES, C. G. et al. Potassic zeolites from Brazilian coal ash for use as a fertilizer in agriculture. **Waste Management**, v. 70, p. 263–271, 2017.

GAO, X. et al. Eco-friendly fabrication of hydrophilic ZSM-5 membranes for alcohol upgrading. **Chemical Communications**, v. 49, n. 78, p. 8839–8841, 2013.

GAVALAS, G. R. Zeolite membranes for gas and liquid separations. In: YAMPOLSKII, Y.; PINNAU, I.; FREEMAN, B. **Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation**. West Sussex: John Wiley and Sons Ltd., 2006. p. 307–336.

GEUS, E. R. et al. High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: Preparation, module construction, and permeation experiments. **Microporous Materials**, v. 1, n. 2, p. 131–147, 1993.

GEUS, E. R.; EXTER, M. J. DEN; BEKKUM, H. VAN. Synthesis and characterization of zeolite (MFI) membranes on porous ceramic supports. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 88, n. 20, p. 3101–3109, 1992.

GHOBARKAR, H.; FRANKE, W. The Morphology of Analcime. **Crystal Research and Technology**, v. 21, n. 8, p. 1071–1075, 1986.

GIES, H.; MARKER, B. The structure-controlling role of organic templates for the synthesis of porosils in the systems SiO₂/template/H₂O. **Zeolites**, v. 12, n. 1, p. 42–49, 1992.

GIRNUS, I. et al. Synthesis of AlPO₄-5 aluminumphosphate molecular sieve crystals for membrane applications by microwave heating. **Advanced Materials**, v. 7, n. 8, p. 711–714, 1995.

GOPALAKRISHNAN, S.; YAMAGUCHI, T.; NAKAO, S. I. Permeation properties of templated and template-free ZSM-5 membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 274, n. 1–2, p. 102–107, 2006.

GUMP, C. J. et al. Experimental configuration and adsorption effects on the permeation of C₄ isomers through ZSM-5 zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 173, n. 1, p. 35–52, 2000.

GUMP, C. J. C. J.; NOBLE, R. D. R. D.; FALCONER, J. L. J. L. Separation of Hexane isomers through nonzeolite pores in ZSM-5 zeolite membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 7, p. 2775–2781, 1999.

GÜNTNER, A. T. et al. Zeolite membranes for highly selective formaldehyde sensors. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 257, p. 916–923, 2018.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

HAMM, J. B. S. **Membranas de carbono suportadas para separação de gases**. 2018. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

HEDLUND, J. et al. ZSM-5 membranes synthesized without organic templates using a seeding technique. **Journal of Membrane Science**, v. 159, n. 1–2, p. 263–273, 1999.

HEDLUND, J. et al. High-flux MFI membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, n. 3, p. 179–189, 2002.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane Handbook**. 1. ed. Berlim: Springer, 1992.

HOOFF, J. H. C. VAN; ROELOFSEN, J. W. Techniques of zeolite characterization. In: BEKKUM, H. VAN; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. **Studies in**

Surface Science and Catalysis: Introduction to zeolite science and practice. Amsterdã: Elsevier, 1991. p. 241–283.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science.** 2. ed. Nova Iorque: Oxford University Press Inc., 2001.

IARC. Formaldehyde. In: **IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans.** Lyon: International Agency for Research on Cancer (IARC), 2012. v. 100Fp. 401–435.

ISHIKAWA, A.; CHIANG, T. H.; TODA, F. Separation of water–alcohol mixtures by permeation through a zeolite membrane on porous glass. **Chemical Communications**, v. 0, n. 12, p. 764–765, 1989.

JANSEN, J. C.; ENGELEN, C. W. R.; VAN BEKKUM, H. Crystal growth regulation and morphology of zeolite single crystals of the MFI type. In: OCCELLI, M. L.; ROBSON, H. E. **Zeolite Synthesis.** Washington: American Chemical Society, 1989. p. 257–273.

JEONG, B. H.; SOTOWA, K. I.; KUSAKABE, K. Catalytic dehydrogenation of cyclohexane in an FAU-type zeolite membrane reactor. **Journal of Membrane Science**, v. 224, p. 151–158, 2003.

JULBE, A. Zeolite Membranes – Synthesis, Characterization and Application. In: ČEJKA, J. et al. **Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to Zeolite Science and Practice.** Amsterdã: Elsevier, 2007. p. 181–219.

KALIPÇILAR, H.; ÇULFAZ, A. Template-free synthesis of ZSM-5 type zeolite layers on porous alumina disks. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 233–242, 2007.

KAPTEIJN, F. et al. Permeation and separation behaviour of a silicalite membrane. **Catalysis Today**, v. 25, n. 3–4, p. 213–218, 1995.

KIKUCHI, E. et al. Synthesis of a zeolitic thin layer by a vapor-phase transport method: appearance of a preferential orientation of MFI zeolite. **Microporous Materials**, v. 11, n. 3, p. 107–116, 1997.

KIM, W.-J.; KIM, S.-D. **Method of preparing ZSM-5 using variable temperature without organic template**. WO 2004/058643. 22 dez. 2003, 15 jul. 2004, International Patent Application.

KIRSCHHOCK, C. E. A. et al. Aggregation mechanism of nanoslabs with zeolite MFI-type structure. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 50, p. 11021–11027, 1999a.

KIRSCHHOCK, C. E. A. et al. Mechanism of transformation of precursors into nanoslabs in the early stages of MFI and MEL zeolite formation from TPAOH–TEOS–H₂O and TBAOH–TEOS–H₂O mixtures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 24, p. 4972–4978, 1999b.

KIRSCHHOCK, C. E. A. et al. Identification of precursor species in the formation of MFI zeolite in the TPAOH–TEOS–H₂O system. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 24, p. 4965–4971, 1999c.

KOROS, W. J. Evolving beyond the thermal age of separation processes: Membranes can lead the way. **AIChE Journal**, v. 50, n. 10, p. 2326–2334, 2004.

KOROS, W. J.; FLEMING, G. K. Membrane-based gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 83, p. 1–80, 1993.

KOSINOV, N. et al. Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 484, p. 140–145, 2015.

KOSINOV, N. et al. Recent developments in zeolite membranes for gas separation. **Journal of Membrane Science**, v. 499, p. 65–79, 2016.

KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. In: ROBSON, H.; LILLERUD, K. P. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. 2. ed. Amsterdã: Elsevier, 2001. p. 19–20.

LAI, R.; GAVALAS, G. R. Surface seeding in ZSM-5 membrane preparation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 11, p. 4275–4283, 1998.

LAI, R.; GAVALAS, G. R. ZSM-5 membrane synthesis with organic-free

mixtures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, n. 2–3, p. 239–245, 2000.

LASSINANTTI, M. et al. Preparation and evaluation of thin ZSM-5 membranes synthesized in the absence of organic template molecules. **Catalysis Today**, v. 67, n. 1–3, p. 109–119, 2001.

LAUE, M. VON. Concerning the detection of X-ray interferences. **Nobel Lecture**, p. 347–355, 1920.

LERMER, H.; DRAEGER, M.; STEFFEN, J. Synthesis and structure refinement of ZSM-5 single crystals. **Zeolites**, v. 5, n. 3, p. 8–11, 1985.

LEUNG, Y. L. A.; YEUNG, K. L. Microfabricated ZSM-5 zeolite micromembranes. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22–23, p. 4809–4817, 2004.

LI, G.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. A study on the pervaporation of water-acetic acid mixtures through ZSM-5 zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 218, n. 1–2, p. 185–194, 2003a.

LI, G.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. ZSM-5 zeolite membranes prepared from a clear template-free solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, n. 1–3, p. 225–235, 2003b.

LI, G.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. A compact ZSM-5 membrane prepared without structure-directing agent. In: STEEN, E. VAN; CLAEYS, I. M.; CALLANAN, L. H. **Studies in Surface Science and Catalysis: Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials**. Amsterdã: Elsevier, 2004. p. 620–625.

LI, J. et al. Silicalite-1 zeolite membrane: Synthesis by seed method and application in organics removal. **Chemosphere**, v. 218, p. 984–991, 2019.

LI, S. et al. Scale-up of SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation. **Journal of Membrane Science**, v. 352, n. 1–2, p. 7–13, 2010.

LI, Y. et al. Scale-up of high performance mordenite membranes for

dehydration of water-acetic acid mixtures. **Journal of Membrane Science**, v. 564, p. 174–183, 2018.

LIU, X. et al. Highly Oriented Thin Membrane Fabrication with Hierarchically Porous Zeolite Seed. **Crystal Growth and Design**, v. 18, n. 8, p. 4544–4554, 2018.

LIU, Y. et al. Fabrication and molecular transport studies of highly c-Oriented AFI membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 528, p. 46–54, 2017.

LONSDALE, H. K. Membranes and membrane processes. In: HSIEH, H. P. **Membrane Science and Technology: Inorganic Membranes for Separation and Reaction**. Amsterdã: Elsevier, 1996. v. 3p. 1–13.

LOUNIS, Z.; BELARBI, H. The nanostructure zeolites MFI-type ZSM5. In: SIMONESCU, C. M. **Nanocrystals and Nanostructures**. 1. ed. Londres: IntechOpen, 2018. p. 43–62.

LOVALLO, M. C.; TSAPATSI, M. Preferentially oriented submicron silicalite membranes. **AIChE Journal**, v. 42, n. 11, p. 3020–3029, 1996.

MALDONADO, M. et al. Controlling crystal polymorphism in organic-free synthesis of Na-zeolites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 2641–2652, 2013.

MATSUKATA, M.; KIKUCHI, E. Zeolitic membranes: Synthesis, properties, and prospects. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 70, p. 2341–2356, 1997.

MATSUKATA, M.; NISHIYAMA, N. Preparation of a thin zeolitic membrane. **Surface Science**, v. 84, p. 1183–1190, 1994.

MATSUKATA, M.; NISHIYAMA, N.; UEYAMA, K. Zeolitic membrane synthesized on a porous alumina support. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 3, p. 339–340, 1994.

MEDRANO, J. A. et al. CO selective oxidation using catalytic zeolite membranes. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 40–47, 2018.

MENG, X.; XIAO, F. S. Green routes for synthesis of zeolites. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1521–1543, 2014.

MIACHON, S. et al. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis Preparation and morphological characterisation. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 228–238, 2006.

MINTOVA, S. et al. ZSM-5 films prepared from template free precursors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 10, p. 2217–2221, 1998.

MINTOVA, S.; BEIN, T. Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 50, n. 2–3, p. 159–166, 2001a.

MINTOVA, S.; BEIN, T. Microporous films prepared by spin-coating stable colloidal suspensions of zeolites. **Advanced Materials**, v. 13, n. 24, p. 1880–1883, 2001b.

MORIGAMI, Y. et al. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 25, n. 1–3, p. 251–260, 2001.

MOSTOWICZ, R.; SAND, L. B. Crystallization of ZSM-5 with relatively high $(\text{Me}_2/\text{n})_2\text{O}/(\text{TPA})_2\text{O}$ reactant ratios. **Zeolites**, v. 2, n. 2, p. 143–146, 1982.

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2. ed. Berlin: Springer, 2003.

MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 8, p. 1919–1928, 1997.

MYATT, G. J. et al. Synthesis of a zeolite NaA membrane. **Journal of Materials Chemistry**, v. 2, n. 10, p. 1103–1104, 1992.

NEWBURY, D. E.; RITCHIE, N. W. M. **Faults and foibles of quantitative scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS)**. In: Scanning Microscopies 2012: Advanced Microscopy Technologies for Defense, Homeland Security, Forensic, Life, Environmental, and Industrial Sciences, Baltimore, 2012. **Proceedings...** Baltimore: SPIE, 2012, v. 8378.

NISHIYAMA, N. et al. Hydrogen-permeable membranes composed of zeolite nano-blocks. **Journal of Membrane Science**, v. 306, n. 1–2, p. 349–354, 2007.

NOACK, M. et al. Influence of the Si/Al-ratio on the permeation properties of MFI-membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, n. 1–3, p. 329–337, 2005.

NOACK, M. et al. Effect of crystal intergrowth supporting substances (ISS) on the permeation properties of MFI membranes with enhanced Al-content. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 97, n. 1–3, p. 88–96, 2006.

NOACK, M. et al. Proof of the ISS-concept for LTA and FAU membranes and their characterization by extended gas permeation studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 102, n. 1–3, p. 1–20, 2007.

OGURA, M. et al. Aluminosilicate species in the hydrogel phase formed during the aging process for the crystallization of FAU zeolite. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 13, p. 2661–2667, 2003.

OKAMOTO, K. et al. Zeolite NaA membrane: Preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 1, p. 163–175, 2001.

OLEKSIK, M. D.; RIMER, J. D. Synthesis of zeolites in the absence of organic structure-directing agents: Factors governing crystal selection and polymorphism. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, n. 1, p. 1–49, 2014.

OTAKE, M. MFI zeolite crystallization under controlled dosage of TPA template. **Zeolites**, v. 14, n. 1, p. 42–52, 1994.

PAILLAUD, J.-L.; PATARIN, J. Initial materials for synthesis of zeolites. In: MINTOVA, S.; BARRIER, N. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials**. [s.l.] Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016. p. 24–28.

PAN, M.; LIN, Y. S. Template-free secondary growth synthesis of MFI type zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 3, p. 319–

327, 2001.

PARK, S. E.; JIANG, N. Morphological Synthesis of Zeolites. In: CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. **Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications**. Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2010.

PARKER, L. M.; BIBBY, D. M.; PATTERSON, J. E. Thermal decomposition of ZSM-5 and silicalite precursors. **Zeolites**, v. 4, n. 2, p. 168–174, 1984.

PERA-TITUS, M. et al. Preparation of zeolite NaA membranes on the inner side of tubular supports by means of a controlled seeding technique. **Catalysis Today**, v. 104, n. 2–4, p. 281–287, 2005.

PERA-TITUS, M. **Preparation, characterization and modeling of zeolite NaA membranes for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures**. 2006. Tese (Doutorado em Química) - Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Barcelona, España, 2006.

PERA-TITUS, M. et al. Preparation of inner-side tubular zeolite NaA membranes in a semi-continuous synthesis system. **Journal of Membrane Science**, v. 278, n. 1–2, p. 401–409, 2006.

PÉREZ-PAGE, M. et al. Gas adsorption properties of ZSM-5 zeolites heated to extreme temperatures. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15423–15431, 2016.

PERSSON, A. E. et al. The Synthesis of Discrete Colloidal Zeolite Particles. In: HATTORI, T.; YASHIMA, T. **Studies in Surface Science and Catalysis: Zeolites and Microporous Crystals**. Amsterdã: Elsevier, 1994. p. 557–567.

PORTER, M. C. **Handbook of Industrial Membrane Technology**. Westwood: Noyes Publications, 1990.

RAMSAY, J. D. F.; KALLUS, S. **Zeolite membranes**. Amsterdã: Elsevier, 2000.

RAVISHANKAR, R. et al. Characterization of nanosized material extracted from clear suspensions for MFI zeolite synthesis. **The Journal of Physical**

Chemistry B, v. 103, n. 24, p. 4960–4964, 1999.

REZVAN, T.; HOSSEIN, K.; MOHAMMAD, S. Removal of BTX compounds from wastewaters using template free MFI zeolitic membrane. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 29, n. 4, p. 91–98, 2010.

SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. Fourier transform infrared spectroscopic characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **Journal of Modern Physics**, v. 1, n. 4, p. 206–210, 2010.

SANO, T. et al. Preparation and characterization of ZSM-5 zeolite film. **Zeolites**, v. 11, n. 8, p. 842–845, 1 nov. 1991.

SATO, K.; NATSUI, M.; HASEGAWA, Y. Preparation of double layer membrane combined with Palladium metal and FAU zeolite for catalytic membrane reactor. **Materials Transactions**, v. 56, n. 4, p. 473–478, 2015.

SCHINDEL, L. K. **Preparo de membranas de carbono suportadas para separação de gases a partir de diferentes morfologias**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

SHAN, Y. et al. Design and fabrication of zeolite-based microreactors and membrane microseparators. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 42, n. 2–3, p. 157–175, 2001.

SMITH, B. C. **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1999.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.

SMITH, J. V. Structural classification of zeolites. **Mineralogical Society of America Special Paper**, v. 1, p. 281–290, 1963.

STRATHMANN, H.; GIORNO, L.; DRIOLI, E. **An Introduction to Membrane Science and Technology**. Roma: Consiglio Nazionale delle Ricerche, 2006.

STRUCTURE COMMISSION OF THE INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Framework Type Codes**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org>>. Acesso em: 15 fev. 2019.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2004.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves — principles of synthesis and identification**. Amsterdam: Springer, 2002. v. 213

TANAKA, K. et al. Application of zeolite membranes to esterification reactions. **Catalysis Today**, v. 67, n. 1–3, p. 121–125, 2001.

TOSHEVA, L.; VALTCHEV, V. P. Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 10, p. 2494–2513, 2005.

TSAPATSI, M. et al. Characterization of zeolite L nanoclusters. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 9, p. 1734–1741, 1995.

TSAPATSI, M. Molecular sieves in the nanotechnology era. **AIChE Journal**, v. 48, n. 4, p. 654–660, 2002.

TSAPATSI, M.; GAVALAS, G. R. Synthesis of porous inorganic membranes. **MRS Bulletin**, v. 24, n. 3, p. 30–35, 1999.

TSIKOYIANNIS, J. G.; HAAG, W. O. Synthesis and characterization of a pure zeolitic membrane. **Zeolites**, v. 12, n. 2, p. 126–130, 1 fev. 1992.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

VINACHES, P.; BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C. An introduction to zeolite synthesis using Imidazolium-based cations as organic structure-directing agents. **Molecules**, v. 22, n. 8, p. 1307–1326, 2017.

WANG, Z. B. et al. Pure silica zeolite films as low-k dielectrics by spin-on of

nanoparticle suspensions. **Advanced Materials**, v. 13, n. 19, p. 1463–1466, 2001.

WATSON, J. N. et al. TPA–Silicalite crystallization from homogeneous solution: Kinetics and mechanism of nucleation and growth. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 48, p. 10094–10104, 1997.

WEI, X. L. et al. Patching NaA zeolite membrane by adding methylcellulose into the synthesis gel. **Journal of Membrane Science**, v. 530, n. July 2016, p. 240–249, 2017.

WRIGHT, P. A.; LOZINSKA, M. Structural chemistry and properties of zeolites. In: MARTÍNEZ, C.; PÉREZ-PARIENTE, J. **Zeolites and Ordered Porous Solids: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Valencia: Editorial Universitat Politècnica de València, 2011. p. 1–36.

XOMERITAKIS, G.; TSAPATSI, M. Permeation of aromatic isomer vapors through oriented MFI-type membranes made by secondary growth. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 4, p. 875–878, 1999.

XU, W. et al. A novel method for the preparation of zeolite ZSM-5. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 10, p. 755, 1990.

YAN, Y.; DAVIS, M. E.; GAVALAS, G. R. Preparation of zeolite ZSM-5 membranes by in-situ crystallization on porous α -Al₂O₃. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 5, p. 1652–1661, 1995.

YU, J. Synthesis of zeolites. In: ČEJKA, J. et al. **Studies in Surface Science and Catalysis: Introduction to Zeolite Science and Practice**. Amsterdã: Elsevier, 2007. p. 39–103.

YU, M.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Characterizing Nonzeolitic Pores in MFI Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 3943–3948, 2008.

YU, M.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Zeolite membranes: Microstructure characterization and permeation mechanisms. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 11, p. 1196–1206, 2011.

ZENG, Y. et al. Selective detection of methanol by zeolite/Pd-WO₃ gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 1291–1299, 2018.

ZHANG, L. et al. Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 6, p. 894–900, 2011.

ZHU, M. H. et al. Preparation and characterization of high water permselectivity ZSM-5 membrane without organic template. **Journal of Membrane Science**, v. 415–416, p. 57–65, 2012.

ANEXO A

Este anexo contém uma breve descrição do funcionamento das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho (DRX, MEV, EDS e FTIR).

Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica analítica utilizada para identificar as fases cristalinas em um material. Neste método, um feixe raios-X monocromático atinge a amostra e é difratado pelos planos cristalográficos do material (LAUE, 1920). Para isso, o comprimento de onda do raio incidente deve ser da mesma ordem de magnitude da distância interplanar (BRAGG, 1922). Por fim, a reflexão nos planos cristalográficos só ocorre quando a Lei de Bragg, descrita na Equação (A.1), é satisfeita (BRAGG, 1922).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

onde n é um número natural, λ é o comprimento de onda do raio incidente na amostra, d é a distância entre os planos cristalográficos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano.

Quando a análise de DRX é feita pelo método do pó, utiliza-se uma fonte de raios-X com λ conhecido e varia-se o ângulo θ . Dessa forma, a cada vez que a Lei de Bragg é satisfeita, ocorre a difração e a intensidade da difração é detectada pelo detector do difratômetro e transformada no difratograma. A partir do padrão dos picos do difratograma, e consultando uma base de dados, pode-se identificar as fases cristalinas presentes na amostra (CULLITY, 1978).

Para a realização desta análise, a amostra deve ser reduzida a um pó fino. Desta maneira, a amostra é composta por diversos cristais orientados randomicamente em relação ao feixe de raios-X. Isso permite que todos os planos atômicos do material tenham a possibilidade de difratar os raios-X (CULLITY, 1978).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para o estudo da morfologia de uma amostra. O microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons para investigar a superfície de uma amostra. A incidência dos elétrons na amostra faz com que os elementos nela presentes emitam elétrons (secundários, retroespalhados, transmitidos, absorvidos e Auger), raios-X e fótons os quais podem ser detectados pelo equipamento e, finalmente, traduzidos em sinal de vídeo. Dentre estes, os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados são os que formam a imagem da micrografia de varredura (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Os elétrons secundários são de baixa energia (< 50 eV) e, por isso, somente aqueles produzidos em baixa profundidade na amostra – ou seja, os mais próximos à superfície da amostra – são detectados. Estes elétrons formam as imagens com alta resolução (maior aumento). Já os elétrons retroespalhados são de alta energia (> 50 eV). Estes elétrons provêm da camada mais superficial da amostra e formam o contraste da imagem em função do relevo, fornecendo a informação topográfica da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Por sua vez, a espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) é baseada na medida dos raios-X característicos emitidos pela amostra quando um feixe de elétrons incide nela. Neste caso, utiliza-se um detector de raios-X para que seja obtido o espectro da amostra analisada. Pode-se analisar toda superfície da imagem ou apenas um ponto ou uma linha (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Como a energia do raios-X emitido por cada elemento é característica dessa espécie, é possível identificar os elementos químicos presentes no local analisado com a técnica de EDS. Além disso, o equipamento pode contar a quantidade de raios-X emitidos por cada elemento. Com isso, pode-se estimar a abundância relativa de cada elemento na área analisada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As amostras para análise em MEV ou EDS são coladas em um suporte metálico, chamado *stub*, através de fita dupla-face de carbono. Para que haja interação do feixe de elétrons incidentes com a amostra, é necessário que esta seja

condutora. Caso não seja, pode-se recobrir a amostra com um metal como ouro, ouro-paládio ou platina, tornando-a condutora (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), a amostra é atingida por uma luz infravermelha. As ligações das moléculas absorvem parte desta radiação em comprimentos de onda característicos, o que faz mudar a energia vibracional das ligações (STUART, 2004). É medido o quanto da radiação emitida é absorvida e, a partir disto, é gerado um interferograma. Após aplicada a transformada de Fourier, o interferograma torna-se um espectro que relaciona a absorbância com o número de onda (inverso do comprimento de onda) da radiação (SMITH, 2011; STUART, 2004).

Cada ligação absorve a radiação infravermelho em um certo comprimento de onda. Assim, com padrão de picos obtido no espectro, é possível identificar as moléculas presentes na amostra. A intensidade dos picos traz informação da concentração da molécula na amostra (SMITH, 1999).

O FTIR geralmente trabalha na região do infravermelho médio (MIR, do inglês *mid-infrared*) que compreende os números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} (SMITH, 2011). Para análise de líquidos, é comum o uso da técnica de amostragem denominada refletância total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflectance*). Nesta técnica, o líquido é depositado sobre um cristal (silício, germânio, diamante, entre outros) (SMITH, 2011). A radiação atinge o cristal na sua face livre e interage com a amostra na sua outra face e assim por diante (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1975).

APÊNDICE A

Este apêndice contém os difratogramas de raios-X das duplicatas das membranas M1 – M3 (Figura A.1) e M4 – M10 (Figura A.2).

Figura A.1 – Difratogramas de raios-X das duplicatas das membranas M1 – M3.

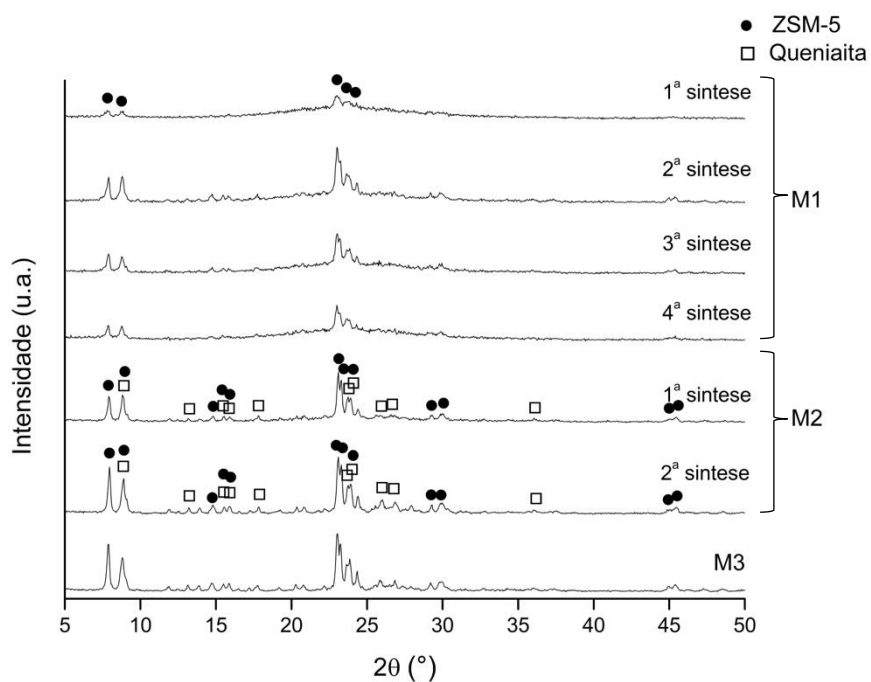
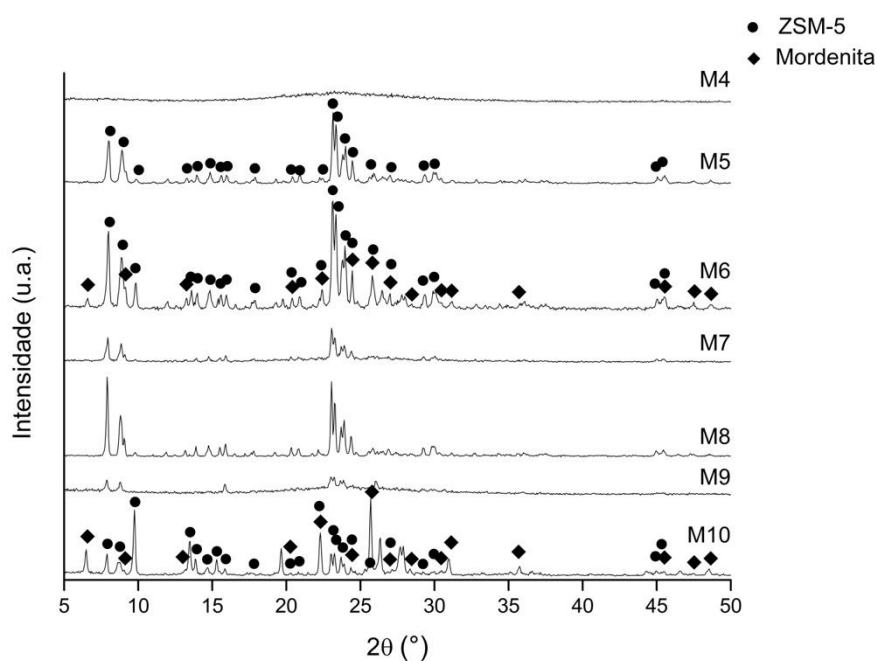


Figura A.2 – Difratogramas de raios-X das duplicatas M4 – M10.



APÊNDICE B

Este apêndice contém os resultados da permeação de gases para as membranas MG1, MG2 e MG3. Nas Figura B.1, Figura B.2, Figura B.3 e Figura B.4 estão apresentados os resultados de fluxo molar para os gases testados em relação à pressão transmembrana aplica em MG1, MG2, MG3 na primeira repetição e MG3 na segunda repetição, respectivamente. Nas Tabela B.1, Tabela B.2, Tabela B.3 e Tabela B.4 estão resumidos os valores dos coeficientes angular e linear das retas ajustadas aos dados de fluxo molar x pressão transmembrana. O coeficiente angular corresponde ao valor de permeância do gás na membrana.

Figura B.1 – Relação entre o fluxo molar dos gases He, N₂, C₃H₆ e CO₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG1.

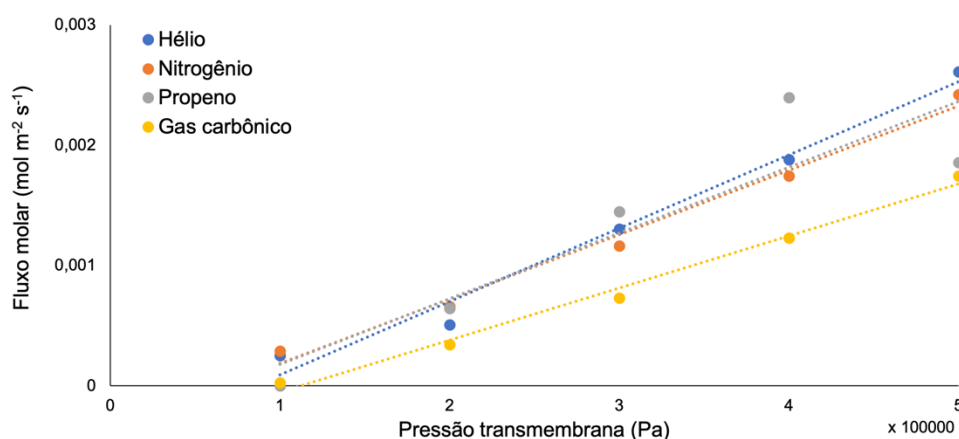


Tabela B.1 – Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R²) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N₂, C₃H₆ e CO₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG1.

	Coeficiente angular x10 ⁻⁹	Coeficiente linear x10 ⁻⁴	R ²
Hélio	6,09	-5,15	0,98
Nitrogênio	5,36	-3,50	0,99
Propeno	5,47	-3,70	0,82
Gás carbônico	4,33	-4,85	0,99

Figura B.2 – Relação entre o fluxo molar dos gases He, N₂ e C₃H₆ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG2.

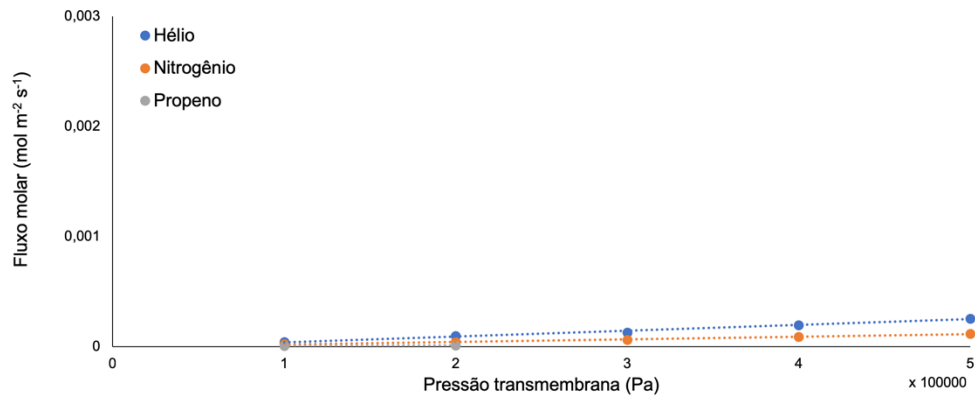


Tabela B.2 – Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R^2) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N₂ e C₃H₆ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG2.

	Coeficiente angular $\times 10^{-9}$	Coeficiente linear $\times 10^{-4}$	R^2
Hélio	0,52	-0,13	0,99
Nitrogênio	0,24	-0,05	1,00
Propeno	0,01	0,06	1,00

Figura B.3 – Relação entre o fluxo molar dos gases He, N₂, C₃H₆ e CO₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG3 na primeira repetição.

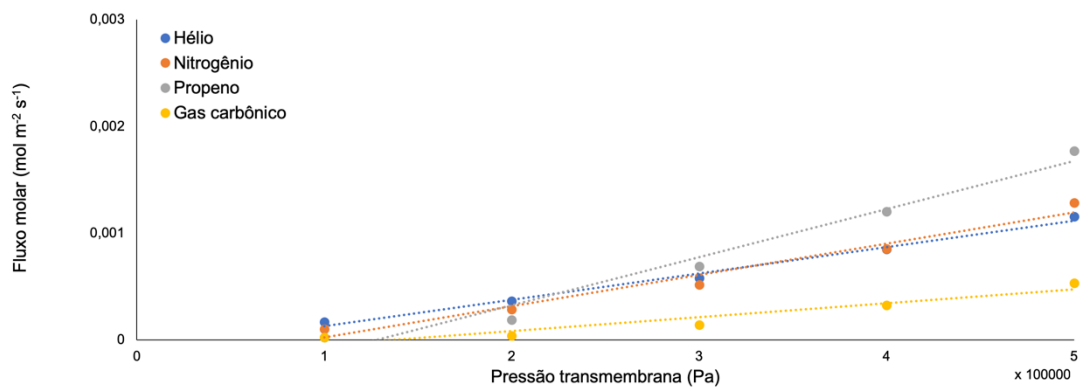


Tabela B.3 – Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R^2) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N₂, C₃H₆ e CO₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG3 na primeira repetição.

	Coeficiente angular $\times 10^{-9}$	Coeficiente linear $\times 10^{-4}$	R^2
Hélio	2,46	-1,17	0,99
Nitrogênio	2,93	-2,73	0,97
Propeno	4,51	-5,80	0,97
Gás carbônico	1,31	-1,81	0,91

Figura B.4 – Relação entre o fluxo molar dos gases He, N₂, C₃H₆ e CO₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG3 na segunda repetição.

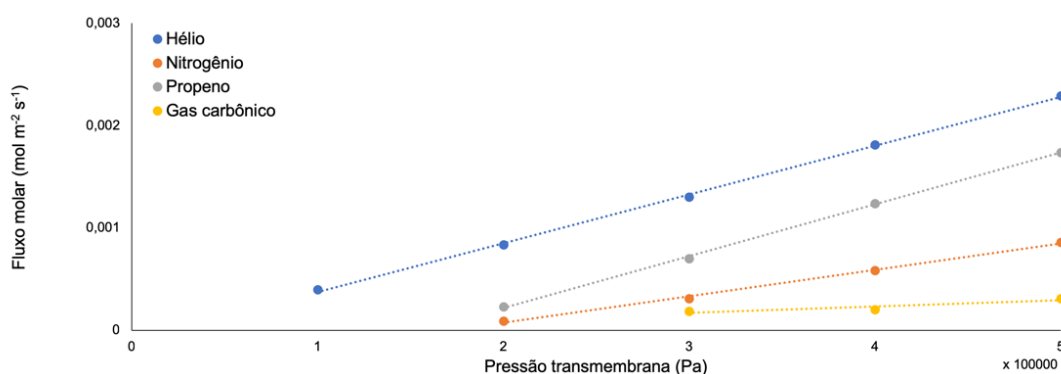


Tabela B.4 – Coeficiente angular, coeficiente linear e coeficiente de determinação (R^2) para a equação de reta ajustada para a relação entre o fluxo molar dos gases He, N₂, C₃H₆ e CO₂ e a pressão transmembrana aplicada na membrana MG3 na segunda repetição.

	Coeficiente angular $\times 10^{-9}$	Coeficiente linear $\times 10^{-4}$	R^2
Hélio	4,76	-1,01	1,00
Nitrogênio	2,58	-4,43	1,00
Propeno	5,06	-7,94	1,00
Gás carbônico	0,63	-0,20	0,85