

TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS UTILIZANDO MEMBRANAS ZEOLÍTICAS

Leonardo Romero Brito Silva ¹
Tellys Lins Almeida Barbosa ²
Meiry Gláucia Freire Rodrigues ³

RESUMO

Este trabalho teve como objetivos preparar a zeólita Mordenita, o suporte cerâmico e a membrana zeolítica MOR/ α -alumina. Além disso, avaliar a membrana zeolítica em sistema de separação emulsão óleo/água. A zeólita foi preparada por síntese hidrotérmica, o suporte cerâmico foi preparado por prensagem uniaxial e a membrana zeolítica por síntese hidrotérmica. Todos os materiais foram caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A zeólita Mordenita, o suporte cerâmico e a membrana zeolítica foram obtidas com sucesso. A membrana zeolítica MOR/ α -alumina sintetizada pelo método de síntese hidrotérmica foi eficiente no processo de separação emulsão óleo/água, mostrando-se promissora para aplicações no processo de remoção de óleo em efluentes oleosos.

Palavras-chave: zeólita mordenita, membranas zeolíticas, separação emulsão óleo/água.

INTRODUÇÃO

Águas residuais oleosas geradas no processamento industrial e acidentes com derramamento de óleo tornaram-se um contaminante comum em todo o mundo, causando danos sem precedentes ao meio ambiente ecológico e à saúde humana.

Um dos problemas mais graves relacionado às emulsões de petróleo é a poluição das águas por óleo. Estima-se que a contaminação das águas por petróleo e seus derivados seja de 3,2 milhões de toneladas por ano, das quais 92% são diretamente relacionadas às atividades humanas e 8% deste é devido a acidentes em tanques de armazenamento (NICODEM et al., 1997). A formação de emulsões é o principal problema na recuperação e na limpeza de um derramamento. Essa dificuldade está relacionada com as propriedades da emulsão resultante: alta viscosidade e aumento de volume (DALMAZZONE et al., 1995).

¹Graduando do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG leoromero1998@gmail.com;

²Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, tellyslins@hotmail.com;

³Professora orientadora: Doutora, titular, da Unidade Academia de Engenharia Química – UFCG, meirygfr@hotmail.com.

Diversas técnicas vêm sendo aplicadas para separação de misturas óleo/água, tais como carvão ativado, tratamentos biológicos (lodos ativados de aeração biológica, filtros biológicos), ou tratamentos físicos, como separação por centrífugas, tanques de decantação e filtração por membranas (AMOLD; STEWART, 2008).

Os métodos tradicionais de tratamento de águas residuais oleosas descritos geralmente não são suficientemente eficientes, especialmente quando as gotículas de óleo são finamente dispersas e a sua concentração é muito baixa. O processo de tratamento é ainda mais complicado devido às diferentes composições destas águas residuais (GRYTA; KARAKULSKI; MORAWSKI, 2001).

Os processos de separação por membranas estão sendo muito usados na indústria química, substituindo as técnicas convencionais de separação por apresentarem vantagens como, baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (RABIEE et al., 2015).

As membranas zeolíticas são membranas porosas e estáveis a altas temperaturas, de natureza ácida ou básica, e exibem propriedades hidrofílicas ou organofílicas (CARO E NOACK, 2008) (CARO E NOACK, 2010). Em comparação com outros métodos, os resultados da tecnologia de membranas verdes produzem efluentes de boa qualidade, é simplesmente uma operação que requer uma pequena área de operação, e os resultados são geralmente imediatos e sem necessidade de produtos químicos adicionais, reduzindo o risco de incrustação (BOWEN et al., 2004).

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa de preparação de membranas desenvolvida no LABNOV. Esta linha de pesquisa abrange estudos na área de síntese de diversos tipos de membranas zeolíticas (ZSM-5, MCM-22, Y, Mordenita, NaA e SAPO-34) utilizando métodos distintos de síntese (SCHEIBLER et al., 2014) (BARBOSA et al., 2014) (BARBOSA et al., 2015) (BARBOSA et al., 2017) (BARBOSA et al., 2018) (BARBOSA, 2019).

Portanto, este projeto propõe sintetizar Membranas Zeolíticas através do método de síntese hidrotérmica e avaliá-la no tratamento de efluentes oleosos.

METODOLOGIA

Síntese da zeólita Mordenita

A síntese foi realizada com base na metodologia formulada por Kim e Ahn (KIM, 1991). Foi realizado a diluição de 3,4 g de hidróxido de sódio com uso de 7,2 g de água destilada, até

dissolução completa. Em seguida, foi acrescentado 2,6 g de aluminato de sódio e 115,2 g de água destilada à mistura inicial. Por fim, 16,2 g de sílica aerossil 380 é adicionada ao recipiente, que se manteve em agitação mecânica, acima de 900 rpm, por 30 minutos.

A mistura reacional foi levada para a autoclave de teflon, ocupando 70 % do volume do recipiente, e colocada dentro de uma autoclave de aço inoxidável, que permaneceu em uma estufa por 72 horas a 170 °C. Após decorrido este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado até atingir um pH igual a 7 e seco a 80 °C por um período de 24 horas.

Síntese suporte α -alumina

O suporte cerâmico foi preparado via prensagem uniaxial. 59 gramas de alumina foram misturados manualmente com 3 % em massa de ácido oleico e PABA (1,77 g). Em seguida, essa mistura foi moída em um moinho de bolas durante 1 hora, e seca em estufa a 60 °C por 24 horas. Após a secagem a mistura foi prensada em um formato de disco.

Síntese das Membranas Zeolíticas

Em um cadinho de teflon foram inseridos o suporte e a mistura reacional da mordenita, lembrando que o suporte se encontra devidamente lavado em uma solução de acetona e seco a 60 °C antes de sua utilização. Com isso, o cadinho foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável e levado à estufa a temperatura de 170 °C por 72 horas.

Avaliação da membrana zeolítica no sistema de separação emulsão óleo/água

A membrana zeolítica mordenita α /alumina sintetizada pelo método de síntese hidrotérmica foi submetida ao ensaio em escala de laboratório para avaliação do comportamento de fluxo e seletividade.

Para esta análise foi produzida uma emulsão estável óleo/água de um efluente sintético com concentração de 100 mg/L. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante da marca Lubrax. A esta emulsão foi adicionado cloreto de sódio na concentração de 1000 mg/L, visto que este é tido como um agente emulsificante, o que tornará a emulsão mais estável. A emulsão foi preparada sob agitação de 17000 rpm, rotação suficiente para formar emulsões, durante 20 minutos, em um agitador de alta velocidade de marca Marconi.

Inicialmente foi avaliada a permeabilidade das membranas utilizando água destilada, a partir da avaliação do fluxo. O fluxo foi calculado conforme a Equação 1:

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que: J = Fluxo (L/m²h); V = volume (L); A = área da membrana (m²); t = tempo (h).

O volume de permeado produzido após a passagem da alimentação no módulo de permeação separação (em regime tangencial), durante 120 minutos, foi recolhido durante 120 minutos, em intervalos de 5 minutos para os dois primeiros pontos e os outros pontos a cada 10 minutos em um balão volumétrico e medido. As medidas da vazão volumétrica foram feitas em (mL/min), convertidas para (L/h), e com área de permeação da membrana (m²), foi calculado o fluxo volumétrico em (L/m²h). As medidas de variação de pressão foram realizadas diretamente no manômetro de pressão em (bar), verificando uma pressão de 2,0 bar para as membranas sintetizadas em transporte fase vapor e hidrotérmica.

Quando a alimentação consistiu de emulsão óleo/água, a concentração de óleo do permeado foi medida em um Espectrofotômetro de UV – Visível, a fim de avaliar a concentração remanescente do óleo após o processo de separação com a membrana. Os testes foram realizados a temperatura de 25°C.

Determinação da concentração de óleo remanescente após o processo de separação pelo método do Clorofórmio

Para determinar o óleo contido nas amostras utilizamos o Espectrofotômetro de UV – Visível. Foi preparado inicialmente uma curva de calibração de absorbância versus concentração utilizando concentrações conhecidas de óleo. A curva é construída nas concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado é o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. Este comprimento de onda é usual para estimar a concentração de óleo em amostras de água (HENDERSON et al., 1999).

O método que foi utilizado é o mesmo desenvolvido por CURBELO (2002), tendo sido padronizado e verificado que para o processo de extração do óleo a relação solvente/volume

da amostra de 1:1, com tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

A determinação da quantidade de óleo presente na água consistiu em coletar 10 ml da amostra a ser analisada e adicionar 10 ml de clorofórmio. Agitar por 5 minutos e após a separação da fase, foi realizada a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo) com uma seringa. A leitura de absorvância foi realizada em 262 nm no espectrofotômetro.

Porcentagem de Rejeição (%R)

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

A porcentagem de rejeição ao óleo (%R), foi obtida utilizando a Equação 2:

$$\%R = \frac{C_o - C_f}{C_o} * 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Em que: %R: Porcentagem de rejeição (%); Co: Concentração inicial (mg/L); Cf: concentração final (mg/L).

Caracterização

Difração de Raios X: Utilizou-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2θ variando de acordo com a amostra aplicando o método do pó.

Microscopia Eletrônica de Varredura: O aparelho utilizado para realizar estas análises foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX – 550, para as amostras de zeólita em pó. Para a análise das membranas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da TESCAN, modelo VEGA3, operando a 20 kV. As amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador modelo SC-701 e marca Sanyu Electron e fixadas à porta amostra por uma fita adesiva de carbono.

DESENVOLVIMENTO

Zeólitas ou materiais próximos a zeólitas são estruturas tridimensionais cristalinas porosas baseadas essencialmente em átomos-T coordenados tetraedricamente, caracterizados pela presença de canais (e eventuais cavidades) com a menor abertura maior que 6 átomos-T (onde T = Si, Ge, Ti, Al, Ga, B, Fe, Be, P, etc.). Os átomos-T que formam a estrutura são conectados pelo compartilhamento comum de íons oxigênios que formam complexos polinucleares (GIANETTO, 1990).

Mordenita é uma zeólita com uma composição ideal de $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{96}\text{nH}_2\text{O}$. A célula unitária da mordenita de sódio tem dimensões a: 18.121 Å, b: 20.517 Å e c: 7.544 Å. A morfologia mais comum da mordenita é caracterizada por agulhas com alongamento da direção c. O sistema de microporos da mordenita consiste em dois canais de poros; um canal de poro elítico (6.7 7.0 Å) que corre paralelo ao eixo c e outro canal de poro que corre paralelo ao eixo b (2.6 5.7 Å) (BRECK, 1974).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Zeólita Mordenita

Na Figura 1 está apresentado o DRX da zeólita Mordenita e na Figura 2 está apresentada a imagem obtida por MEV da zeólitas Mordenita.

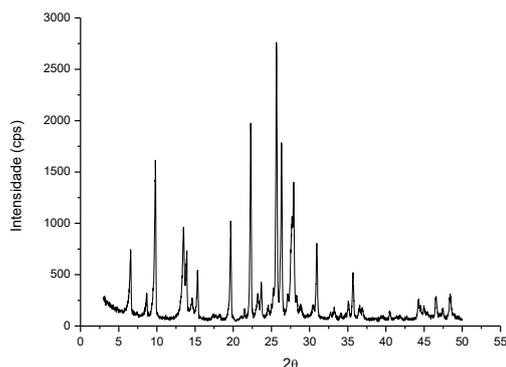


Figura 1. Difratoograma de raio X da zeólita mordenita.

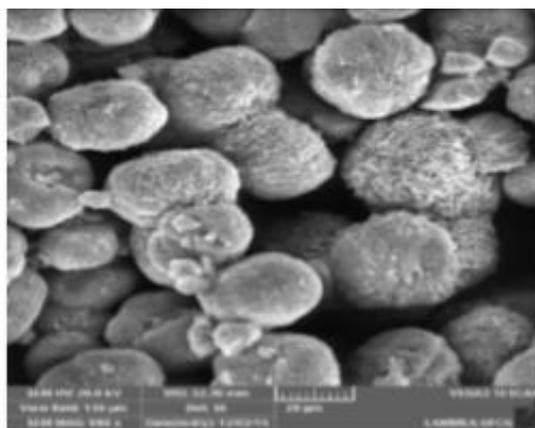


Figura 2. Micrografia da zeólita mordenita ampliada 1000 vezes.

Foram evidenciados, a partir da Figura 1, os picos referentes aos planos da zeólita mordenita conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 049 – 0924) em 2θ igual a 6,5° (110), 9,8° (200), 19,7° (330), 22,4° (150), 25,8° (202), 27,7° (511) e 27,8° (530), caracterizando a fase cristalina da zeólita Mordenita.

A micrografia, Figura 2, mostra que os cristalitos apresentam morfologia constituída por agulhas que se aglomeram em formatos esféricos, a qual é característica da estrutura da zeólita mordenita (ZHANG et al., 2011). BODART et al., (1984) também encontraram unidades de cristais zeolíticos em forma de agulhas, e verificaram que a fonte de silício e a uniformidade da mistura reacional pode ter efeito sobre as velocidades de crescimento dos cristais em diferentes direções e resultar significativamente em diferentes morfologias.

Suporte cerâmico α -alumina

Na Figura 3 está apresentado o difratograma do suporte α -alumina e na Figura 4 está mostrada a imagem obtida por MEV do suporte α -alumina.

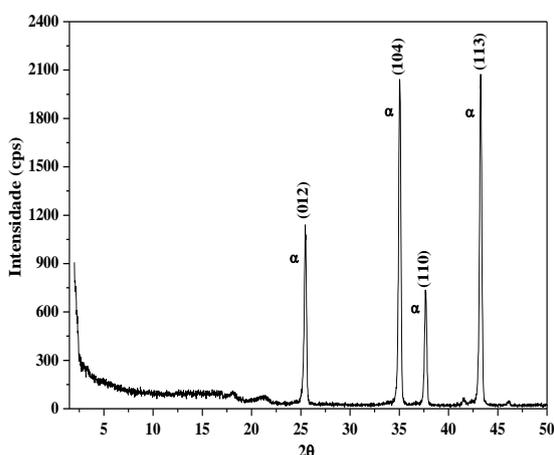


Figura 3. Difratograma de raios X do suporte cerâmico α -alumina.

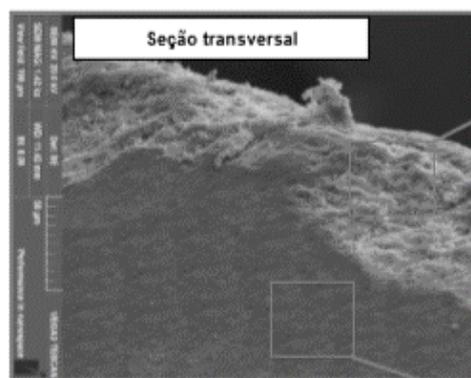


Figura 4. Micrografia do suporte cerâmico α -alumina.

A partir da Figura 3, identifica-se os picos característicos da fase α -alumina compreendidos em $2\Theta = 25, 35, 37$ e 43° como também no intervalo entre 52 e 68° , caracterizando a manutenção do óxido de alumínio em sua fase mais estável, a α -alumina, após o processo de conformação, compactação e sinterização. Estes valores encontram-se em conformidade com a ficha padrão JCPDS: 10-173.

Analisando a Figura 4 é possível observar uma microestrutura homogênea, na qual as partículas encontram-se distribuídas uniformemente apresentando-se em tamanhos micros, observa-se também a presença de poros intergranulares. É possível observar um tamanho médio de poros variando de $0,8 \mu\text{m}$ à $2,5 \mu\text{m}$. Os aglomerados de partículas observado para a α -alumina foi relatado na literatura (BADKAR; BAILEY, 1976).

Membrana zeolítica Mordenita/ α -alumina

O difratograma obtido por DRX da membrana zeolítica obtida a partir da síntese hidrotérmica está ilustrado na Figura 5 e a imagem obtida por MEV está apresentada na Figura 6.

A partir da Figura 5, identifica-se a fase cristalina da zeólita mordenita, com os picos característicos da estrutura conforme a biblioteca do International Center for Diffractional Data (JCPDS), (JCPDS 049 – 0924) em 2θ igual a $6,5^\circ$ (110), $9,8^\circ$ (200), $19,7^\circ$ (330), $22,4^\circ$ (150), $25,8^\circ$ (202), $27,7^\circ$ (511) e $27,8^\circ$ (530), caracterizando a fase cristalina da zeólita MOR, não sendo identificadas outras fases secundárias de outras zeólitas, sendo considerado o material cristalino e puro.

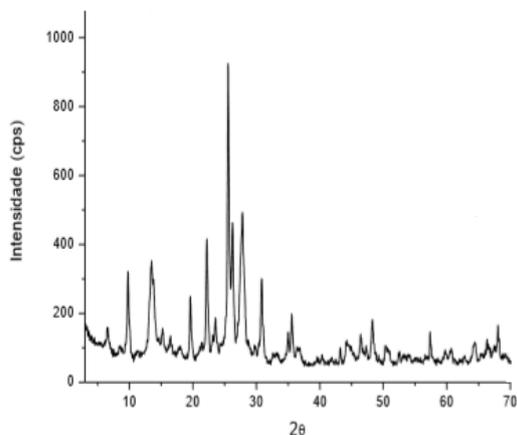


Figura 5. Difratograma da membrana zeolítica.

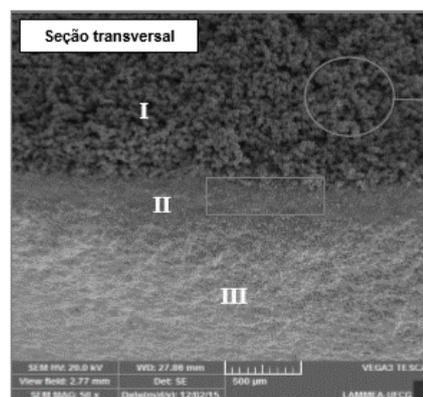


Figura 6. Micrografia da membrana zeolítica.

A micrografia da membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina pelo método de síntese hidrotérmica **MOR/ α -alumina**, encontra-se apresentada na Figura 6. Constata-se 3 regiões distintas.

Na Figura 6 apresenta-se uma micrografia da secção transversal (fraturada) da membrana zeolítica. Através da mesma pode-se observar a formação de três regiões distintas (I, II e III). Na região (I), verifica-se a formação de um filme zeolítico constituído de cristais de Mordenita. Na zona (II), observa-se a imagem da interface entre a zeólita Mordenita e o suporte cerâmico α -alumina, nesta região há uma mistura de cristais zeolíticos e partículas de alumina. Na zona (III) observa-se a morfologia do suporte cerâmico α -alumina.

Avaliação das membranas zeolíticas em testes de permeação de água e no sistema de separação emulsão óleo/água

A membrana zeolítica sintetizada sobre o suporte cerâmico α -alumina pelo método síntese hidrotérmica foi avaliada quanto a sua permeabilidade em água.

Na Figura 7 estão apresentadas as medidas de fluxo permeado de água para a membrana zeolítica mordenita obtida pelo método síntese hidrotérmica. Observa-se a partir da Figura 8 que as medidas de fluxo de permeado de água estão constantemente variando até que a partir do nono ponto já começa ocorrer a estabilização.

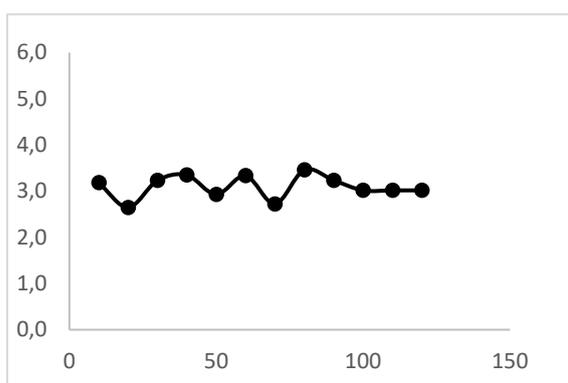


Figura 7. Fluxo do água em função do tempo para a membrana zeolítica a 2,0 bar e temperatura de 25°C.

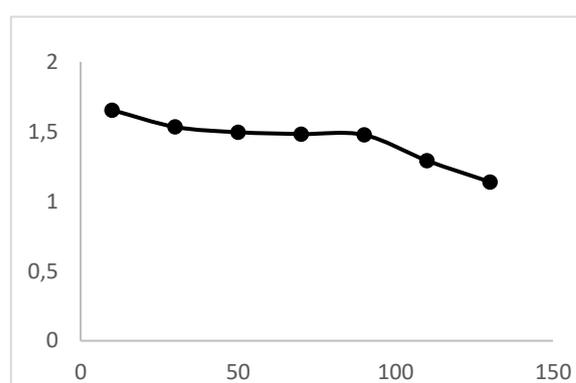


Figura 8. Fluxo permeado em função do tempo para a membrana zeolítica a 2,0 bar e temperatura de 25°C.

A partir da Figura 7 destaca-se algumas observações:

- (i) Nos primeiros 10 minutos de operação, a membrana zeolítica apresenta queda de medida de fluxo de água;
- (ii) O maior fluxo foi de 3,34748 L/m²h ficando estável após 100 minutos com um fluxo de 3,01655 L/m²h

Fazendo a análise da Figura 8, nota-se um decréscimo do fluxo de permeado desde o início do experimento, sendo que em 40 minutos houve certa estabilidade, mas a partir de 90 minutos começou a decair novamente, isto está relacionado à deposição das gotículas de óleo na superfície da membrana. Ao comparar o comportamento da membrana zeolítica com a água (Figura 7) e com a emulsão (Figura 8) evidencia-se redução dos valores do fluxo.

A percentagem de rejeição ao óleo para a membrana zeolítica sintetizada pelo método de síntese hidrotérmica, para um tempo de 130 minutos, foi de 90,50 %.

A membrana apresentou uma boa qualidade de corrente de permeado, mesmo tendo um fluxo baixo. Portanto, a membrana zeolítica mordenita α -alumina sintetizada pelo método de

síntese hidrotérmica avaliada no processo de separação emulsão óleo/água neste trabalho, se mostrou eficiente, pois a quantidade de óleo no permeado foi baixa. De acordo com Bennion et al., (1998) estariam aptas a reinjeção, como também ao descarte conforme as especificações da legislação brasileira, CONAMA/2007 permeado com o teor máximo de óleo na água para descarte de 29 ppm. A percentagem de rejeição ao óleo (%R) para a membrana zeolítica mostrou-se praticamente acima de 90%, sendo assim, o teor de óleo na água ficou com 6,91 mg/L, estando apta para descarte.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho: preparação da zeólita Mordenita, suporte cerâmico e membrana zeolítica, em escala de laboratório, são possíveis chegar as seguintes conclusões:

A zeólita Mordenita foi preparada por síntese hidrotérmica, caracterizadas por DRX e MEV, e foram obtidas com sucesso.

A compactação e sinterização uniaxial do suporte cerâmico α -alumina foi satisfatória, visto que, os suportes não apresentaram fraturas ou deformações.

Através do difratograma da membrana zeolítica (Mordenita/ α -alumina) observou-se a formação dos picos característicos da zeólita Mordenita e os picos da α -alumina confirmando a formação da estrutura da membrana zeolítica (Mordenita/ α -alumina).

A membrana zeolítica MOR/ α -alumina sintetizada pelo método de síntese hidrotérmica foi eficiente no processo de separação emulsão óleo/água, mostrando-se promissora para aplicações no processo de remoção de óleo em efluentes oleosos.

REFERÊNCIAS

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

BADKAR, P. A.; BAILEY, J. E. **The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina**. Journal of Materials Science, v. 1, p. 1794 – 1806, 1976.

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. **Synthesis of MCM-22 Zeolite Membrane on a Porous Alumina Support**, Materials Science Forum, v. 805, p. 272-278, 2014.

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. **Contaminants Removal in Wastewater Using Membrane Adsorbents Zeolite Y/Alpha-Alumina**, Materials Science Forum, v. 912, p. 12-15, 2018.

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. **Y-Type Zeolite Membranes: Synthesis by Secondary by Method and Application in Treatment of Oily Effluents**, Materials Science Forum, v. 958, p. 23-28, 2019.

BARBOSA, A.S.; BARBOSA, A.S.; RODRIGUES, M.G.F. **Synthesis of zeolite membrane (MCM-22/ α -alumina) and its application in the process of oil-water separation**. Desalination and Water Treatment, v. 56, p. 3665-3672, 2015.

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

BARBOSA, T. L. A. **Síntese das membranas zeolíticas (NaA e SAPO-34 suportadas em α -Al₂O₃) e membranas MOF (ZIF-8/ α -Al₂O₃) visando aplicação preditiva na síntese do metanol via hidrogenação do CO₂**, Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande – PB, 137p. 2019.

BODART, P., NAGY, J.B., DEROUANE, E.G., GABELICA, Z. **Study of Mordenite Crystallization III: Factors Governing Mordenite Synthesis**. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 18, p. 125–132, 1984

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

BRECK, D.W. Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use. Wiley, New York, 1974.

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

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

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós

Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 102p. 2002.

DALMAZZONE, C.; BOCARD, C.; BALLERINI, D. **IFP Methodology for Developing Water-in-Crude Oil Emulsion Inhibitors**. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 2, n. 2/3, p. 145-150, 1995.

GIANETTO, G; **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, Caracas, Ed. Caracas, 1990.

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

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

KIM, G. J.; AHN, W. S.; **Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites**. *Zeolites*. v. 11, p. 745-750, 1991.

NICODEM, D. E.; FERNANDES, M. C. Z.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. **Photochemical Processes and the Environmental Impact of Petroleum Spills**. *Biogeochemistry*, v. 39, p. 121-138, 1997.

RABIEE, H.; ALSADAT, S. M.; SOLTANIEH, M.; MOUSAVI, S. A.; GHADIMI, A. **Gas permeation and sorption properties of poly (amide-12-b ethyleneoxide)(Pebax1074)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation**. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 27, p. 223- 239, 2015.

SCHEIBLER, J.R.; SANTOS, E.R.F.; BARBOSA, A.S; RODRIGUES, M.G.F. **Performance of zeolite membrane (ZSM-5/ γ -Alumina) in the oil/water separation process**. *Desalination and Water Treatment*, v. 1, p. 1-7, 2014.

ZHANG, L.; XIE, S.; XIN, W.; LI, X.; LIU, S.; XU, L. **Crystallization and morphology of mordenite zeolite influenced by various parameters in organic-free synthesis**. *Materials Research Bulletin*, v. 46, p. 894–900, 2011.