

## **OBTENÇÃO DE MEMBRANAS ZEOLÍTICAS (ZSM-5/ $\gamma$ -ALUMINA E ZSM-5/ $\alpha$ -ALUMINA) PELO MÉTODO PORE-PLUGGING**

Janaina Rafaella Scheibler (1); Meiry Glaucia Freire Rodrigues (2)

<sup>1,2</sup>Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: [janainarafaella@hotmail.com](mailto:janainarafaella@hotmail.com)

**RESUMO:** Membranas zeolíticas, são materiais formados por uma camada de zeólitas sobre uma membrana cerâmica. Tratam-se de uma tecnologia promissora, devido à características como propriedades hidrofóbicas, alta estabilidade térmica e mecânica e a variedade de aplicações. O estudo das rotas de preparação desses materiais, visa desenvolver produtos com qualidade e a baixo custo. O objetivo deste trabalho foi empregar o método pore-plugging na síntese de obtenção de membranas zeolíticas. Este método busca o crescimento de cristais de zeólitas dentro dos poros do substrato de alumina, até bloqueio completo pelo material zeolítico, levando à formação de um filme contínuo da zeólita sobre a alumina. Neste trabalho foram desenvolvidas: a zeólita ZSM-5, as membranas cerâmicas ( $\gamma$ -alumina e  $\alpha$ -alumina) e as membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\gamma$ -alumina e ZSM-5/ $\alpha$ -alumina). A zeólita ZSM-5 foi sintetizada por método hidrotérmico baseado na patente (n° 8506248). As membranas cerâmicas foram preparadas a partir da técnica de conformação de pós cerâmicos e posteriormente sinterizadas. A preparação das membranas zeolíticas, foi realizada com base no método pore-plugging com interrupção de 9 horas consecutivas após as primeiras 8 horas de síntese. As amostras foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X (DRX). O difratograma da zeólita apresentou picos cristalinos característicos de uma zeólita ZSM-5. Os DRX das membranas cerâmicas, demonstraram a formação de picos característicos do óxido de alumínio, referentes à fase gama e alfa utilizadas. A difração de raios X das membranas zeolíticas, mostrou a formação satisfatória da camada zeolítica sobre as membranas, certificando que o método utilizado foi efetivo na síntese.

**Palavras Chave:** ZSM-5, membrana zeolítica,  $\gamma$ -alumina,  $\alpha$ -alumina.

### **1 INTRODUÇÃO**

Uma classe de membranas vem despertando o interesse da comunidade acadêmica ao longo dos anos, no que diz respeito a sua resistência, estabilidade e aplicações. São as membranas zeolíticas. Normalmente esse tipo de membranas vem sendo aplicadas na desidratação do álcool, separação de moléculas de gás, separação de isômeros ou em processos químicos, incluindo reações de esterificação (DROBEK et al., 2012). Constituem uma tecnologia promissora, para processos de reatores catalíticos com membranas, onde a integração da separação com a reação catalítica, podem melhorar a conversão da reação ou a seletividade.

Uma membrana consiste em uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas nas fases. O transporte seletivo é realizado com base nas diferenças de características físicas e/ou químicas dos componentes permeado através da membrana. Nos últimos anos, processos com membranas são amplamente

empregados na indústria têxtil, farmacêutica, celulose, semicondutores, curtimento de couro, mineração, galvanoplastia, laticínios, processamento de alimentos e bebidas (SHIRAZI et al., 2010).

As membranas zeolíticas são compostas por um suporte poroso e um material cristalino (zeólitas) que é essencialmente contínuo sobre os poros do suporte, que pode ser meso ou macroporoso ( $\gamma$ -alumina,  $\alpha$ -alumina, titânio ou aço inoxidável), de geometria plana ou tubular e proporciona resistência mecânica à membrana (PIEROTTI, 2002). O filme zeolítico, é que realiza a separação, enquanto o suporte utilizado oferece resistência mecânica, com pouco efeito sobre a separação (HUANG et al., 2013).

Dentre as principais vantagens das membranas, podemos destacar: seu baixo custo operacional à longo prazo; a sua estabilidade química e térmica; economia de energia e seletividade; entre outras (AGUADO et al., 2009). Os processos que utilizam membranas na separação são eficazes, em comparação com a destilação convencional e processos de adsorção (HUANG et al., 2012).

O principal objetivo na preparação de uma membrana zeolítica, é gerar uma camada zeolítica fina e livre de defeitos, sobre o suporte poroso escolhido. No entanto, nem sempre é possível conseguir um crescimento uniforme da zeólita sobre o suporte, e devido a isto, muitas vezes obtêm-se uma membrana com defeitos, ou fissuras, que poderão levar a um baixo desempenho em uma aplicação de separação (MIACHON et al., 2006).

A zeólita utilizada neste trabalho, para a preparação da membrana zeolítica é a ZSM-5. Trata-se de um material cristalino que possui em sua estrutura ciclos de 5 tetraedros com cadeias que se combinam gerando um sistema com 2 tipos de canais elípticos com anéis de 10 membros, sendo eles retilíneos e sinuosos (GIANNETO, 1990). Na zeólita ZSM-5 não há cavidades e o volume poroso é formado pelos canais. É caracterizada por um alto percentual de silício, cuja razão Si/Al varia de 15 a infinito. No termo ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-Five*, o “5” refere-se à abertura média dos poros em unidade de nanômetros) (MORAIS, 2006).

As membranas zeolíticas vêm sendo obtidas por vários métodos, entre eles, os mais comumente usados são: Método “In situ”, com uma ou várias camadas zeolíticas; Crescimento Secundário, com a cobertura do suporte com semente seguido da síntese hidrotérmica; Método de Transporte a Vapor (PEREGO, 2013).

Giroir-Fendler et al. (1996) e Uzio et al. (1994), informaram sobre uma nova idéia em crescer cristais de zeólitas dentro dos poros de um substrato de cerâmica de alumina, até bloqueio

completo do poro pelo material zeolítico. O processo levou à formação de um filme contínuo da zeólita sobre a alumina, obtido através do método de “pore-plugging” (SCHEIBLER, 2014).

No método pore-plugging, há uma interrupção na síntese após as primeiras 8 horas, onde a autoclave contendo o material é retirada da fonte térmica, e posta à temperatura ambiente por 9 horas consecutivas, quando então retorna à temperatura de síntese. Essa interrupção da síntese hidrotérmica mostra um efeito positivo, de acordo com a literatura (UZIO et al., 1994; MIACHON et al., 2006; MIACHON et al., 2007; LI et al., 2008).

Assim, a presente pesquisa tem por objetivo, obter dois tipos de membranas zeolíticas seletivas e livres de defeitos (ZSM-5/ $\gamma$ -alumina e ZSM-5/ $\alpha$ -alumina), por processo de síntese pore-plugging.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Síntese da zeólita ZSM-5

#### 2.1.1 Materiais

Sílica Aerosil 380 (SiO<sub>2</sub>, Evonik); Aluminato de Sódio (NaAlO<sub>2</sub>, [Al: 50-56%], Fe máx. 0,05% e [Na: 40-45%], Aldrich); Hidróxido de Sódio (NaOH, 97% Vetec); Brometo de Tetrapropilamônio - TPABr ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NBr, 99,9%, Aldrich); Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 99,8%, Vetec); Água Destilada; Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%, Vetec).

#### 2.1.2 Procedimento Experimental

Este procedimento está baseado em uma patente (n° 8506248) registrada por LAU, 1987 e em artigo de MIGNONI et al., 2007. Preparou-se uma solução contendo NaOH e aluminato de sódio. Em seguida foi TPABr e como co-direcionador de estrutura empregou-se C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, após a completa homogeneização do sistema adicionou-se SiO<sub>2</sub> e a mistura reacional formada foi mantida sob agitação por 30 min. O pH foi ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para um valor de 11. A mistura reacional foi cristalizada a 150 °C por um período de 72h. O material obtido, foi lavado e seco. O produto final calcinado a 500 °C por 4 horas, com o objetivo de desobstruir os sistemas de canais da zeólita ZSM-5, uma vez que, no final da síntese o TPABr permanece na estrutura da zeólita.

### 2.2 Preparação da membrana cerâmica ( $\gamma$ -alumina)

#### 2.2.1 Materiais

Sulfato de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16(\text{H}_2\text{O})$ ) PA (A 1000 5G (Almatis, Inc)); PABA (Ácido Para-Aminobenzóico); Álcool Etílico (Vetec, PA ACS (Etanol)  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ); Agente lubrificante: Ácido Oleico; Água Deionizada .

### 2.2.2 Procedimento Experimental

A fase cristalina  $\gamma$ -alumina foi obtida pela decomposição térmica do sulfato de alumínio, em um forno mufla, a uma temperatura de 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/ min durante 2 horas. Foi produzida uma dispersão de 200 mL contendo a seguinte composição: 40% de alumina; 0,2% de PABA (dissolvido em álcool); 0,5% de ácido oleico (lubrificante) e 59,3% de álcool etílico. A mistura passou por um processo de moagem e secagem. A conformação do suporte  $\gamma$ -alumina, foi obtida utilizando 3g do material. Esta quantidade foi prensada por 4 e sinterizada a uma temperatura de 600°C por 1 hora. Foi obtido então um disco da membrana cerâmica ( $\gamma$ -alumina), com 3,2 mm de espessura e 28 mm de diâmetro.

## 2.3 Preparação da membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina)

### 2.3.1 Materiais

Sulfato de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Dinâmica; Agente dispersante: PABA ( $\text{C}_7\text{H}_34\text{NO}_2$ ) (Ácido Para-Aminobenzóico); Álcool Etílico (Vetec, PA ACS (Etanol)  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ); Agente lubrificante: Ácido Oleico; Água Deionizada.

### 2.3.2 Procedimento Experimental

O processo de preparação da membrana cerâmica  $\alpha$ -alumina é semelhante ao descrito na seção 2.2.2 para obtenção da membrana  $\gamma$ -alumina. Preparou-se uma dispersão de 200 mL contendo a seguinte composição: 40% de alumina; 0,2% de PABA (dissolvido em álcool); 0,5% de ácido oleico (lubrificante) e 59,3% de álcool etílico. A mistura foi inserida em um moinho de bolas onde passou por um processo de moagem por 1 hora e logo após, seca em estufa por 24 horas a 60°C. Após o período de secagem, o material foi umidificado com 7% de água, e colocado em repouso por 24 horas. Do material pronto, pesou-se 3g que foram inseridas em um molde de aço inox, e prensados por 4 ton a um tempo de 4 minutos, para a conformação do suporte  $\alpha$ -alumina em forma de pastilha. O suporte foi sinterizado a uma temperatura de 1200 °C por 1 hora a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Foi obtido então um disco de membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina), semelhante à Figura 14, com 3,5 mm de espessura e 28 mm de diâmetro.

2.4 Preparação da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\gamma$ -ALUMINA e ZSM-5/ $\alpha$ -ALUMINA) por método pore-plugging

#### 2.4.1 Procedimento Experimental

Membranas cerâmicas  $\gamma$ -alumina e  $\alpha$ -alumina, foram inseridas separadamente em autoclave com a mistura reacional de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5 em estufa a uma temperatura de 150 °C à uma pressão autógena. A duração do tratamento foi de 76 horas com interrupção às 8 horas de síntese, quando a autoclave foi retirada da estufa por um período de 9 horas consecutivas. Após esse período a autoclave foi inserida novamente na estufa a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu por mais 59 horas. Após a síntese, o material foi lavado e seco.

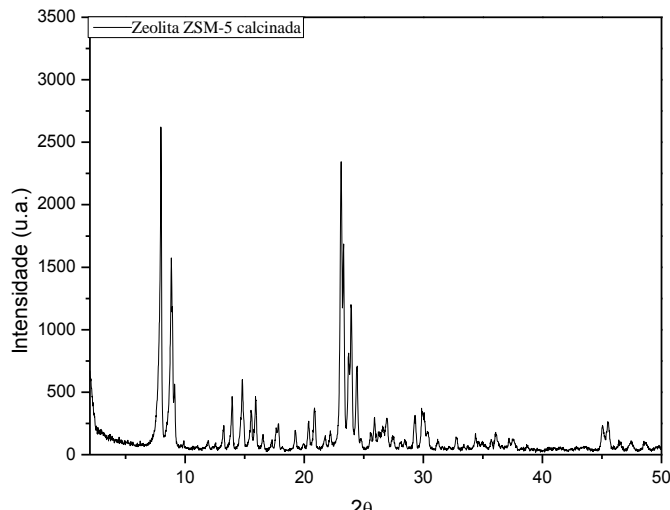
#### 2.5 Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de Difração de Raios X (DRX). Nesta técnica as mostras foram analisadas na forma de pó utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre ( $\lambda = 1,5418\text{Å}$ ), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02 em  $2\theta$ , tempo de exposição por passo de 1 s e em faixas de ângulos  $2\theta$  de 2° a 50° e 2° a 70°.

### 3 Resultados e Discussão

#### 3.1 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 após a etapa de calcinação, foi caracterizada segundo a técnica de DRX. Como resultado, tem-se um gráfico que é apresentado na Figura 1, e que correlaciona o ângulo de difração  $2\theta$  em função da intensidade. Vejamos a Figura 1, a seguir, que corresponde ao difratograma da zeólita ZSM-5 calcinada.

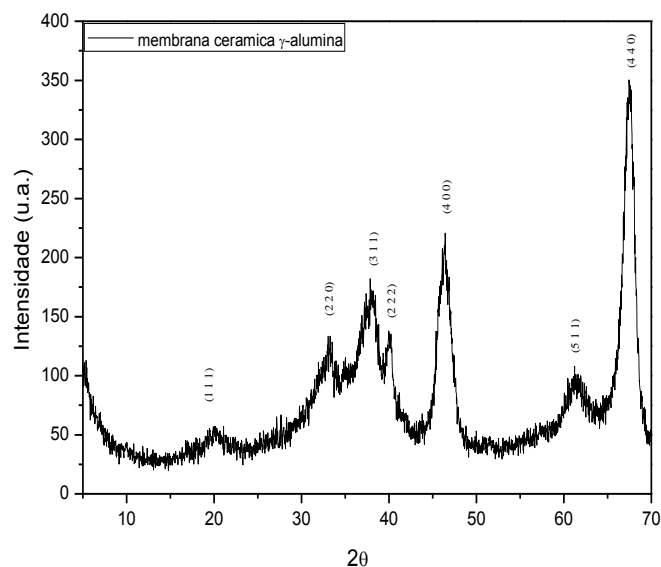


**Figura 1.** Difratoograma da zeólita ZSM-5 calcinada.

Na Figura 1 é possível perceber a formação da estrutura da zeólita ZSM-5, pela existência de cinco picos principais e mais intensos, onde dois picos localizam-se em  $2\theta = 7-9^\circ$  (duplete) e três picos em  $2\theta = 23-25^\circ$  (tripleto) (PERA-TITUS et al., 2008). Observa-se também que na estrutura analisada não há presença de fases secundárias, apenas picos característicos da fase zeolítica ZSM-5.

### 3.2 Membrana cerâmica ( $\gamma$ -alumina)

Na Figura 2 é apresentado o difratograma da análise por DRX, feita na membrana cerâmica  $\gamma$ -alumina, após o processo de conformação e sinterização.

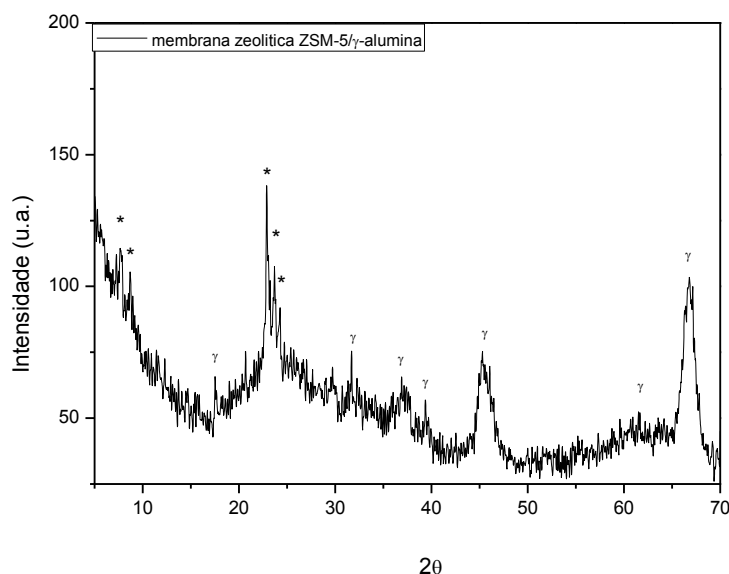


**Figura 2.** Difratoograma da membrana cerâmica  $\gamma$ -alumina.

Observa-se na Figura 2, os picos característicos e bem resolvidos da fase  $\gamma$ -alumina. Identifica-se a presença de picos indicando a formação da fase  $\gamma$ -alumina. Não se observa a presença de outras fases ou impurezas, evidenciando um material puro.

### 3.3 Membrana zeolítica (ZSM-5/ $\gamma$ -alumina) obtida pelo método pore-plugging

Na Figura 3, é apresentado o difratograma da membrana zeolítica (ZSM-5/ $\gamma$ -alumina) obtida por pore-plugging. Essa análise foi feita na parte superior da membrana, a fim de verificar se houve o crescimento efetivo da zeólita ZSM-5, sobre a superfície da membrana cerâmica ( $\gamma$ -alumina). Os picos característicos da zeólita ZSM-5 estão identificados com o símbolo (\*), enquanto os picos com características da fase  $\gamma$ , estão simbolizados como ( $\gamma$ ).

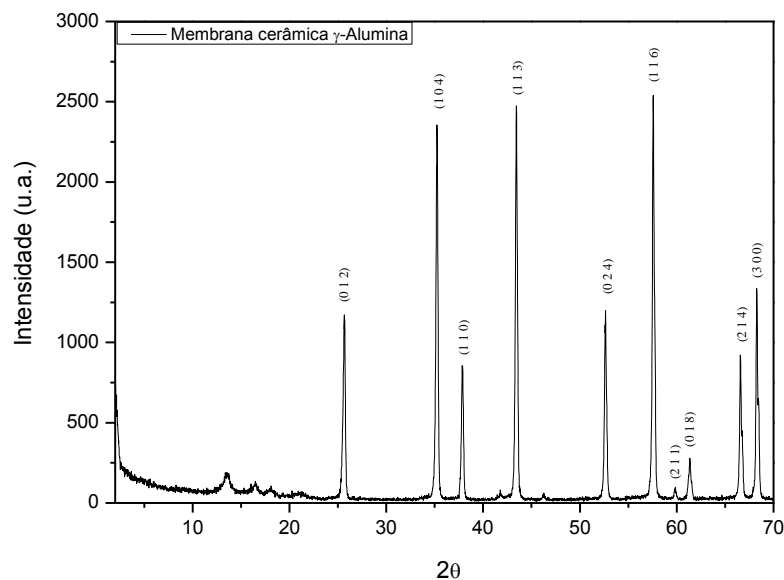


**Figura 3.** Difratograma da membrana (ZSM-5/ $\gamma$ -alumina), obtida pelo método pore-plugging.

Na Figura 3, é possível verificar pequenos picos localizados em  $2\theta = 7-9^\circ$ , característicos do duplete da zeólita ZSM-5, e em  $2\theta = 23-25^\circ$ , onde geralmente é situado o triplete característico. A obtenção satisfatória da zeólita, indica que o método por preenchimento de poros, é um método favorável à formação da estrutura zeolítica. No entanto ao comparar com o difratograma da Figura 1 para a zeólita ZSM-5 sintetizada, observa-se picos menos intensos, bem como a presença predominante de uma fase amorfa característica da fase gama. Isto pode ser atribuído à presença do direcionador de estrutura empregado na síntese.

### 3.4 Membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina)

Na Figura 4 está apresentado o difratograma de raios X da membrana cerâmica  $\alpha$ -alumina, após o processo de conformação e sinterização.



**Figura 4.** Difração de raios X da membrana cerâmica  $\alpha$ -alumina.

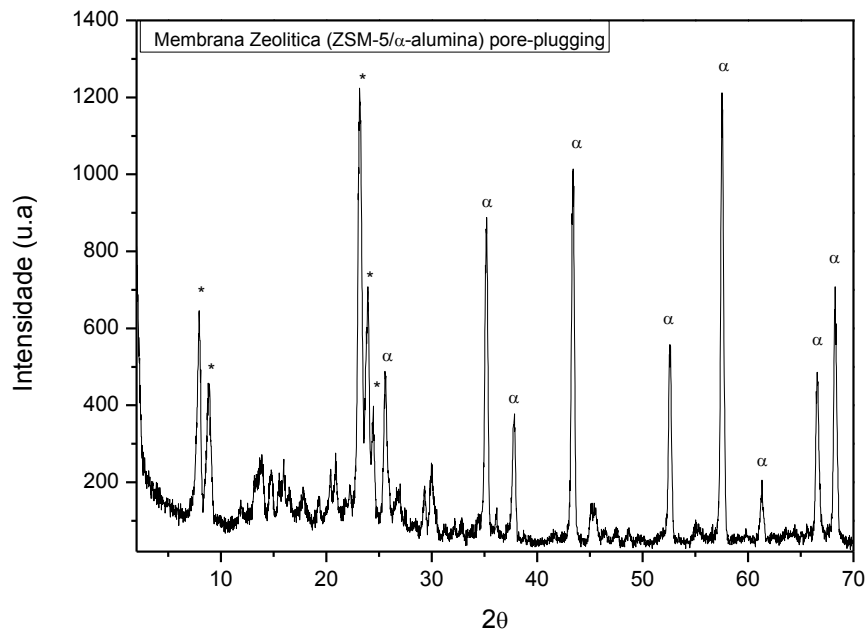
Por meio do difratograma de raios X (Figura 4) podemos observar a presença da fase cristalina estável  $\alpha$ -alumina para o suporte cerâmico. Pode-se observar que na Figura 4 houve a formação dos picos característicos do óxido de alumínio na fase alfa, na região correspondente a  $2\theta = 25 - 45^\circ$  e que os picos são coincidentes, mostrando que a amostra possui a estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina.

De acordo com o DRX podemos classificar a membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina) como material cristalino e puro. Segundo Martín-Ruiz et al., (2009), quando a alumina é sinterizada numa faixa de temperatura entre 1100 e 1300 °C, a fase alfa é a única presente. Além disso, a alfa alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é considerada a fase mais estável dentre as fases da alumina.



### 3.5 Membrana zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) obtida pelo método pore-plugging

A seguir, a Figura 5 ilustra o difratograma de raios X da Membrana Zeolítica (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina) após síntese hidrotérmica obtida pelo método pore-plugging.



**Figura 5.** Difratograma da membrana (ZSM-5/ $\alpha$ -alumina), obtida pelo método pore-plugging.

No difratograma apresentado na Figura 5, observa-se a formação dos picos da zeólita ZSM-5, indicados na Figura 5 com asterisco (\*), bem como os da  $\alpha$ -alumina indicados com o símbolo ( $\alpha$ ). Pode-se perceber também que os picos da zeólita encontram-se menos intensos que os da  $\alpha$ -alumina. A formação dos picos específicos da zeólita ZSM-5 juntamente com os da  $\alpha$ -alumina indica que houve um incremento na camada de zeólita após a síntese (Li *et al.*, 1998).

## 4 CONCLUSÕES

A partir da difração de raios X, foi possível verificar que o método de síntese empregado, foi efetivo na obtenção da zeólita ZSM-5. O difratograma apresentou picos característicos de uma zeólita ZSM-5.

Para o método pore-plugging, utilizado como técnica para obtenção das membranas zeolíticas, pode se dizer que é um método promissor, pois mostrou uma formação satisfatória da camada zeolítica no resultado do DRX das membranas zeolíticas (ZSM-5/ $\gamma$ -alumina e ZSM-5/ $\alpha$ -alumina).

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH-25/ANP/UFCG, Petrobras.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

DROBEK, M.; MOTUZASA, J.; LOONB, M. V.; DIRRIX, R. W. J.; TERPSTRA, R. A.; JULBEA, A. Coupling microwave-assisted and classical heating methods for scaling-up MFI zeolite membrane synthesis. **Journal of Membrane Science**, v. 401, p. 144–151, 2012.

GIANNETO, G. P.; Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Caracas: Ed. Innovación Tecnológica. 1990.

GIROIR-FENDLER, A.; PEUREUX, J.; MOZZANEGA, H.; DALMON, J.-A. Characterisation of a zeolite membrane for catalytic membrane reactor application. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 101, p. 127-136, 1996.

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

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

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

LI, Y-G.; YONG, S.; WEIZHONG, J.; CHANGGENG, P. A novel route of synthesis of ZSM-5 zeolite membranes. **Materials Letters**, v. 37, p. 221–226, 1998.

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

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

MIACHON, S.; LANDRIVON, E.; AOUINE, M.; SUN, Y.; KUMAKIRI, I.; LI, Y.; LI, O. Y.; PACHTOVÁ PROKOPOVÁ, O.; GUILHAUME, N.; GIROIR-FENDLER, A.; MOZZANEGA, H.; DALMON, J.-A.. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Preparation and morphological characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 228–238, 2006.

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

MORAES, E. P.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. *Acta Scien. Techn.*, v. 25, n. 1, p. 63-69, 2003.

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

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

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

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

SHIRAZI, S.; LIN, C.; CHEN, D. Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review. **Desalination**, v. 250, p. 236 - 248, 2010.

UZIO, D.; PEUREUX, J.; GIROIR-FENDLER, A.; DALMON, J.-A.; RAMSAY, J.D.F. Formation and pore structure of zeolite membranes, **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 87, p. 411-418, 1994.