

## SÍNTESE DA MEMBRANA INORGÂNICA (COMPÓSITO ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -ALUMINA) E USO NA REMOÇÃO ÓLEO/ÁGUA

Janaina Rafaella Scheibler (1); Everton Ranny Ferreira dos Santos (2); Meiry Glauca Freire Rodrigues (3)

<sup>1,2,3</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:** A emissão de efluentes aquáticos, provenientes de refinarias de petróleo, que possuem como contaminantes compostos orgânicos ou inorgânicos, então entre as atividades mais preocupantes para o meio ambiente. Este trabalho objetiva a síntese do composto ZSM-5-MCM-41 e incorporação do mesmo à membrana inorgânica  $\gamma$ -alumina para remoção da emulsão óleo/água. Foram preparados os materiais: (ZSM-5, MCM-41) via síntese hidrotérmica; o composto (ZSM-5/MCM-41); a  $\gamma$ -alumina pelo método conformação de pós, as membranas inorgânicas (compósitos ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina) via mistura mecânica. Os produtos obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX). Em um segundo momento as membranas foram avaliadas no processo de remoção de óleo de um efluente sintético, utilizando uma coluna de separação por membranas. Os ensaios foram realizados nas condições de concentração inicial do óleo 500 mg/L, Temperatura igual a 25°C, Pressão atmosférica, que possibilitou observar a variação da concentração do permeado (mg/L) ao longo do tempo. O difratograma da zeólita apresentou picos cristalinos característicos de uma zeólita ZSM-5. O DRX da membrana cerâmica  $\gamma$ -alumina, demonstrou a formação de picos característicos desta fase gama. A membrana (ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina) utilizada em coluna de separação por membranas foi bastante promissora no processo de separação emulsão óleo/água.

**Palavras Chave:** ZSM-5, MCM-41, emulsão óleo água, separação por membranas.

### 1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição de natureza química, que possuem como contaminantes compostos orgânicos ou inorgânicos, provenientes das diversas atividades industriais. Dentre essas atividades, a mais preocupante é a emissão de efluentes aquáticos (a poluição de óleos e graxas em corpos aquáticos) provenientes de refinarias de petróleo. Durante o processo de extração do petróleo é gerado um subproduto preocupante, a água de produção. Esta água tem aplicação na própria extração de petróleo, em que a mesma é injetada nos poços para manter a pressão do poço e assim auxiliar no fluxo do petróleo para a superfície aumentando a produção.

O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água. O óleo livre é aquele que corresponde a uma fase visivelmente distinta da fase aquosa, ou seja, ele não se mistura com a água, e pela sua densidade aparece flutuando na superfície da água como gotículas em suspensão, sendo facilmente identificável na água oleosa. Enquanto o óleo emulsionado se encontra tão “intimamente”

misturado e estabilizado na água que a sua presença não pode ser distinguida a olho nu (RODRIGUES, 2009).

Os limites para descarte de vários poluentes denominados prioritários já foram estabelecidos por órgãos fiscalizadores e reguladores. A Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que indica o limite de 20mg/L de óleos e graxas na água produzida, em plataformas marítimas de petróleo (CONAMA, 2011). Estima-se que a geração deste efluente seja por volta de 250 milhões de barris por dia, comparada com a produção de 80 milhões de barris de petróleo por dia, ou seja, a cada barril produzido de petróleo são gerados aproximadamente três barris de água de produção (AHMADUN et al., 2009).

Existem várias tecnologias para tratamento de efluentes oleosos gerados pelas indústrias petrolíferas. Podemos destacar o uso de membranas zeolíticas no tratamento destes efluentes, inclusive quando estes se encontram na forma de emulsões estáveis.

As membranas zeolíticas pertencem ao grupo de materiais inorgânicos microporosos, que constituem uma tecnologia promissora. Pois apresentam vantagens, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões, e com relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), tais como: baixo consumo de energia, longa vida útil, ocupação de pouco espaço físico na indústria e facilidade de limpeza (CARO et al., 2000).

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. HABERT et al., 2006 em seus estudos conceituou que 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.

As membranas zeolíticas podem ser preparadas utilizando-se materiais com sistemas combinados de micro/meso poros, que combinem as vantagens das zeólitas e das formas moleculares mesoporosas. Estes sistemas receberam vários nomes: compostos peneiras moleculares, sólidos com estrutura de poros hierárquico e zeólitas mesoporosas (PEREZ et al., 2010). Os materiais utilizados neste trabalho foram a ZSM-5 e a peneira molecular MCM-41.

As principais características da MCM-41 são: a elevada área superficial específica; elevada capacidade de adsorção de hidrocarbonetos e diâmetro de poros entre 1,5 a 10 nm em uma estreita distribuição de tamanho. A zeólita ZSM-5 tem propriedades como: alto grau de uniformidade da

estrutura microporosa; o tamanho de poro; a resistência térmica e hidrotérmica e a elevada acidez intrínseca da Zeólita ZSM-5 possibilitam a este material uma extensa gama de aplicações.

O compósito gerado por esses materiais incorpora as vantagens e desvantagens relativas a cada material. Produzindo um material que possua um diâmetro de poros dos materiais mesoporosos ordenados e, atividade e estabilidade análoga à das zeólitas microporosas. Um material ideal possuindo essas características deveria ser constituído por uma fase cristalina mesoestruturada (GONÇALVES, 2006).

Nos últimos anos os trabalhos de Fakhru'l-razi et al., 2009; Nataraj et al., 2011; Khemakhem et al., 2013 e Perego et al., 2013 utilizaram o método de separação por membranas e provaram que este atualmente é um dos melhores métodos para a separação de óleo a partir de misturas óleo/água devido as suas vantagens como: altas eficiências de remoção; facilidade de limpeza; instalação de tratamento compacta; automatização do processo de separação, entre outras. Portanto, este trabalho objetiva desenvolver uma membrana zeolítica a a partir do compósito, MCM-41/ $\gamma$ -alumina e avaliar sua performance no processo de separação da emulsão óleo/água.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Síntese da zeólita ZSM-5

#### 2.1.1 Materiais

Sílica Aerosil 380 ( $\text{SiO}_2$ , Evonik); Aluminato de Sódio ( $\text{NaAlO}_2$ , [Al: 50-56%], Fe máx. 0,05% e [Na: 40-45%], Aldrich); Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ , 97% Vetec); Brometo de Tetrapropilamônio - TPABr ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBr}$ , 99,9%, Aldrich); Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,8%, Vetec); Água Destilada; Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 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  $\text{NaOH}$  e aluminato de sódio. Em seguida foi TPABr e como co-direcionador de estrutura empregou-se  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , após a completa homogeneização do sistema adicionou-se  $\text{SiO}_2$  e a mistura reacional formada foi mantida sob agitação por 30 min. O pH foi ajustado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para um valor de 11. A mistura reacional foi cristalizada a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por um período de 72h. O material obtido, foi lavado e seco. O produto final calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  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 Síntese da peneira molecular MCM-41

### 2.2.1 Materiais

Fonte de silício: sílica aerosil 380 ( $\text{SiO}_2$ , Degussa); Agente surfactante: brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, 99%, Vetec); Agente mineralizante: hidróxido de tetrametilamônio penta-hidratado ( $\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 97%, Aldrich); Solvente: Água Destilada.

### 2.2.2 Metodologia

Este procedimento está baseado em Cheng et al., (1997). Primeiramente, dissolveram-se 6,91 g de  $\text{TMAOH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 19,76 g de CTABr em 141,26 g de água deionizada. A mistura permaneceu sob agitação a 60 °C até a obtenção de uma solução límpida. Após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente (25 °C), adicionou-se 24,13 g da fonte de sílica, agitando-se a solução por mais 2 h. A amostra foi envelhecida por 24 h sem agitação. O tratamento térmico, que foi realizado em autoclaves sob pressão autógena e 140 °C de temperatura durante 5 dias. Decorrido o tratamento térmico a amostra foi filtrada, lavada e seca em estufa a 60 °C por um período de 24h.

## 2.3 Síntese do sólido micro/mesoporoso ZSM-5/MCM-41 (compósito)

### 2.3.1 Materiais

Fonte de silício: Sílica Aerosil 200 ( $\text{SiO}_2$ , Degussa); Fonte de Alumina: Aluminato de Sódio ( $\text{NaAlO}_2$ , [Al: 50-56%], Fe máx. 0,05% e [Na: 40-45%], Aldrich); Agente mineralizante: Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ , 97% Vetec); Direcionador de estrutura: Brometo de Tetrapropilamônio - TPABr ( $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N})_4\text{NBr}$ , 99,9%, Aldrich); Co-direcionador de estrutura: etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,8%, Vetec); Agente surfactante: brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr, 99%, Vetec); Solvente: Água Destilada.

### 2.3.2 Metodologia

Para a preparação do sólido micro/mesoporoso (compósito ZSM-5/MCM-41) o procedimento foi baseado em García et al., 2005. Sementes de zeólitas obtidos nas fases iniciais (cristalização) de ZSM-5 estavam reunidas em torno de cetiltrimetilamônio (CTABr) para preparação das micelas do material mesoporoso. Desse modo, um gel de síntese de ZSM-5 foi preparado de acordo com um procedimento reportado por Mignoni et al., 2007. O gel foi envelhecido durante 40 horas à temperatura ambiente e cristalizado a 90°C, sob pressão atmosférica, durante 6 dias a fim de promover o geração de sementes de zeólitas. Depois disso, a

formação do mesoestrutura foi conseguida através da adição do surfactante (CTABr) e água à solução de sementes.

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

### 2.4.1 *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.

### 2.4.2 *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.

## 2.5 Preparação da membrana zeolítica (ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina)

Foi feita a mistura dos três materiais, na seguinte proporção: 1,0g da Zeólita ZSM-5; 1g do material MCM-41; 1,0g da  $\gamma$ -alumina em pó. A mistura foi feita mecanicamente, e inserida em um molde de aço inox, onde foi prensada com 4ton por 180s. Logo após a membrana foi submetida a um tratamento térmico a 900°C por 2 horas para melhorar a sua resistência mecânica. Esta metodologia foi baseada na literatura (Barbosa, 2009).

## 2.6 Teste de separação da emulsão óleo/água em sistema contínuo

Este procedimento foi reportado por Scheibler, 2014. Para a realização dos testes de separação foi produzida uma amostra com concentração de 500 mg/L. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Foi adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 mg/L para simular a salinidade da água do mar. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos. A emulsão óleo/água foi alimentada a 25°C, a um sistema composto por: Solução óleo/água (500

mg/L); Bomba peristáltica - Cole Parmer - (Vazão ajustada para 5ml/min); Coluna de separação por membrana.

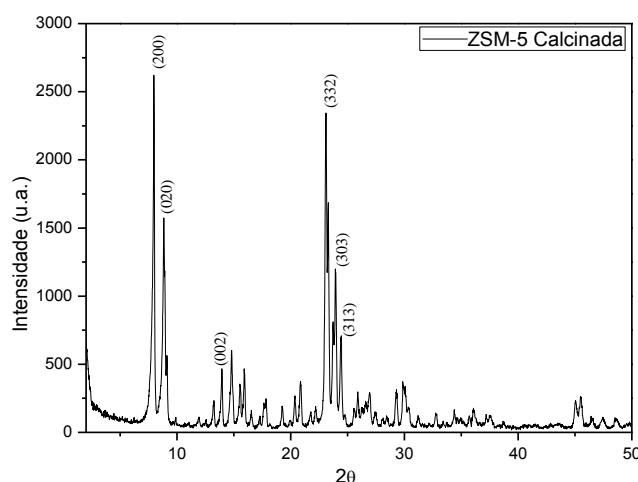
## 2.7 Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de Difração de Raios X (DRX). N esta 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.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Difratograma de raios X da Zeólita ZSM-5 calcinada

A Figura 1, a seguir, corresponde ao difratograma da zeólita ZSM-5 calcinada.

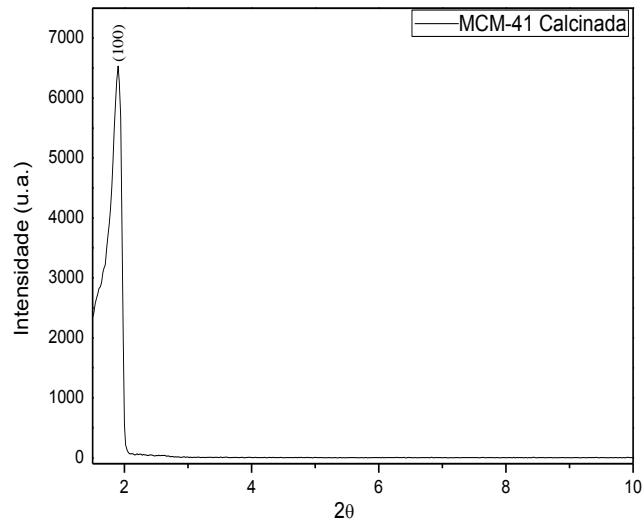


**Figura 1.** Difratograma de raios X da Zeólita ZSM-5 calcinada.

Observa-se na imagem (Figura 1) que a estrutura da Zeólita ZSM-5 pode ser verificada pela existência de cinco picos principais e mais intensos. Dois picos localizam-se em  $2\theta = 7-9^\circ$  (duplete) e três picos em  $2\theta = 23-25^\circ$  (tripleto). Observa-se também que a estrutura analisada não há presença de fases secundárias, apenas picos característicos da fase zeolítica ZSM-5. Analisando o DRX da Zeólita ZSM-5 sintetizada percebe-se que o duplete é menos intenso do que o tripleto, este fato está relacionada à presença do Brometo de Tetrapropilamônio – (TPABr) na estrutura da Zeólita ZSM-5 (SILVA, 2012).

### 3.2 Difratoograma de raios X da peneira molecular MCM-41 calcinada

Na Figura 2 está apresentado o difratograma de raios x a baixo ângulo para a peneira molecular MCM-41 calcinada.

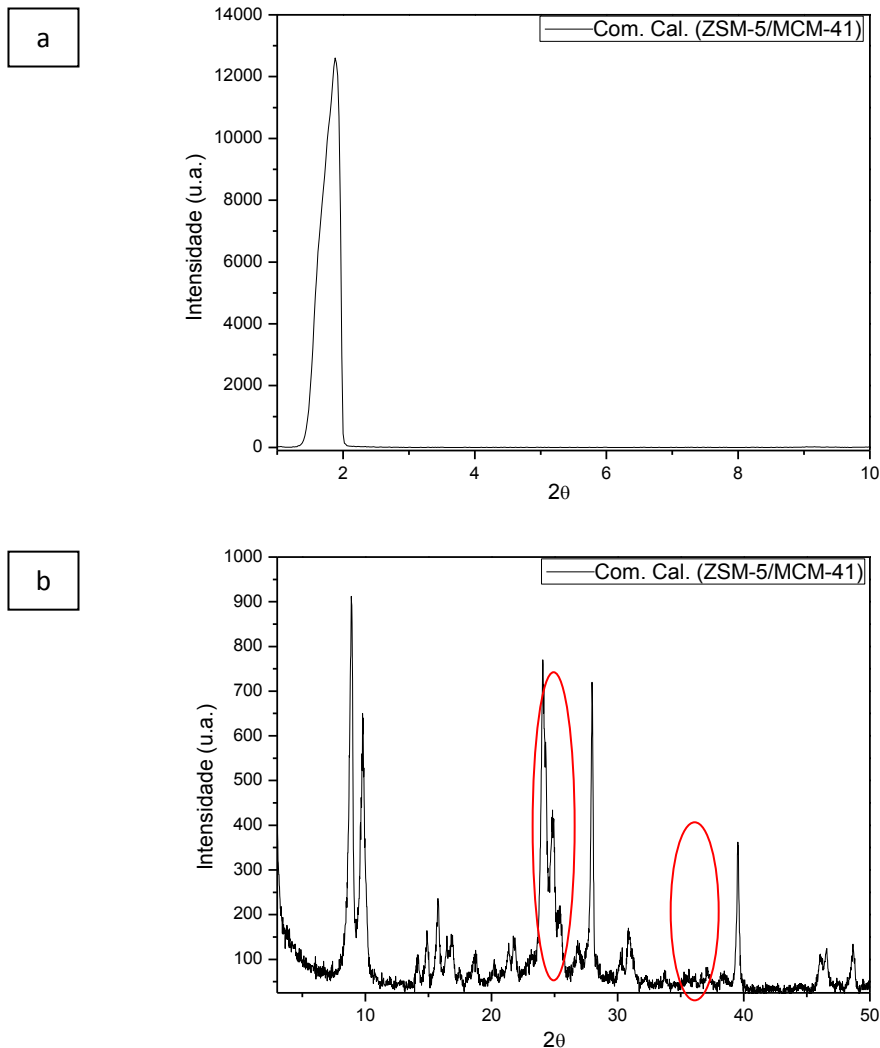


**Figura 2.** Difratoograma de raios X da peneira molecular MCM-41 calcinada.

A obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41, pode ser confirmada pelo difratograma de raios X, apresentado na Figura 2, com a presença do pico bem definido que é indexada a reflexão (100), associado à simetria hexagonal (CRUZ, 2010), devido aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal formando um arranjo ordenado. Após a reação, a meso estrutura submete-se a uma re-organização, crescimento e cristalização durante o tratamento hidrotérmico. A temperatura é relativamente baixa, entre 95 – 100 °C. Vários fatores são importantes na síntese das peneiras moleculares, tais como, fontes de reagentes, Temperatura, remoção do direcionador, etc. (ZHAO & WAN, 2007).

### 3.3 Difratoogramas de raios X do compósito (ZSM-5/MCM-41)

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas do compósito (ZSM-5/MCM-41). A Figura 3 apresenta resultados para ângulos de (a)  $2\theta$  - 1,5 a 10° (baixo ângulo) e (b)  $2\theta$  - 3 a 50°.



**Figura 3.** Difratogramas de raios X do composto (ZSM-5/MCM-41) calcinado (a)  $2\theta$  - 1,5 a  $10^\circ$  (baixo ângulo) e (b)  $2\theta$  - 3 a  $50^\circ$ .

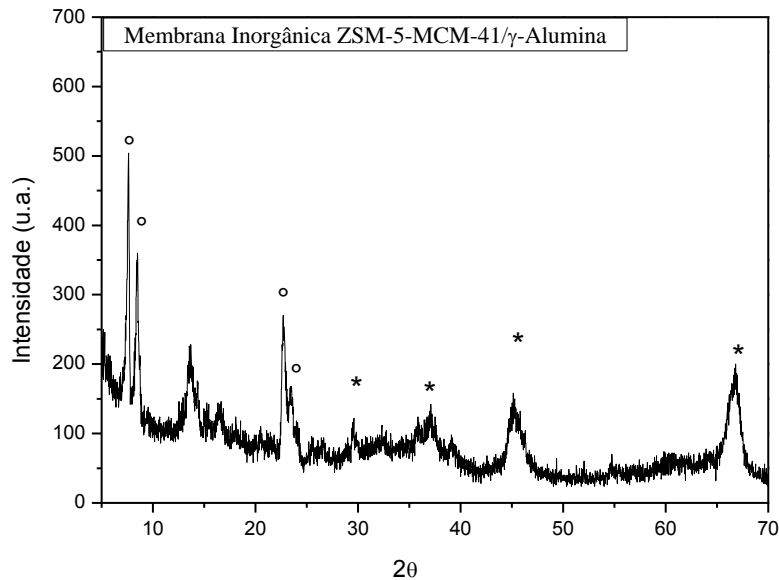
A análise do difratograma completo (baixo ângulo e alto ângulo) mostra duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura do composto (ZSM-5/MCM-41): a peneira molecular MCM-41 e a zeólita ZSM-5.

Ao comparar os difratogramas (Figura 3 (a e b)) com os difratogramas da peneira molecular MCM-41, obtida neste trabalho (Figura 2) e a zeólita ZSM-5 (Figura 1) verifica-se que os difratogramas apresentaram semelhanças para a fase mesoporosa MCM-41. Para a fase microporosa ZSM-5 a amostra inerente do composto explicitou contaminação por quartzo (picos localizados em  $2\theta = 28^\circ$  e  $39^\circ$ ).



### 3.4 Membrana Inorgânica ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina

Na Figura 4 está apresentado o difratograma de raios X da membrana inorgânica: compósito ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina.

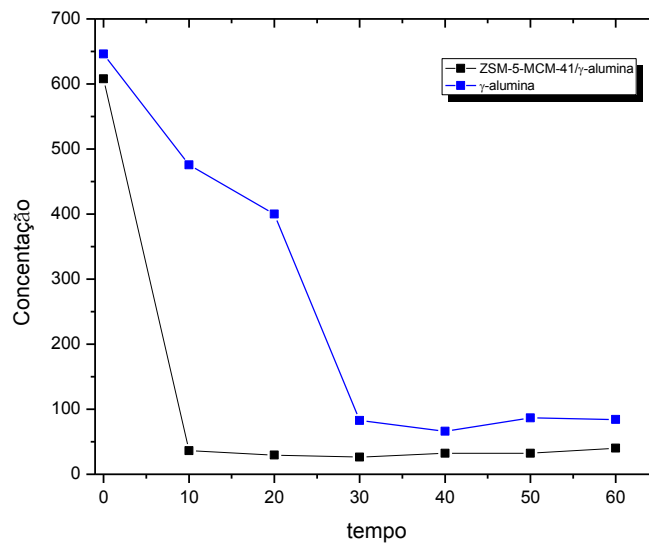


**Figura 4.** Difratograma de raios X da membrana inorgânica (compósito ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina).

Na Figura 4 observa-se os picos referentes à estrutura da ZSM-5 ( $^{\circ}$ ) de acordo com Lara-Medina et al., 2012. E os picos atribuídos com (\*) a estrutura referente à  $\gamma$ -alumina, confirmando que a metodologia de mistura mecânica dos sólidos foi obtida com êxito.

### 3.5 Teste de separação por membranas da emulsão óleo/água (sistema contínuo)

As performances dos processos de separação emulsão óleo/água utilizando as membranas  $\gamma$ -alumina e ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina, foram avaliadas utilizando os experimentos em sistema contínuo, conforme descrito na seção metodologia. A concentração do permeado em função do tempo de filtração para o experimento com as membranas  $\gamma$ -alumina e ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina é exposta na Figura 5.



**Figura 5.** Gráfico de remoção de emulsão óleo/água ao longo do tempo para as membranas  $\gamma$ -alumina e ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina.

A membrana cerâmica  $\gamma$ -alumina (sem a adição do compósito) foi utilizada para a filtração da água contaminada (600 mg/L teórica), como meio comparativo ao membrana ZSM-5-MCM-41/ $\gamma$ -alumina. O comportamento observado a partir da Figura 5 é que a concentração no permeado tem um decréscimo de 8,66% em 10 minutos para a membrana  $\gamma$ -alumina. Entre 20 e 30 minutos ocorre um decréscimo mais acentuado na concentração do permeado de 24,60%. Após 30 minutos a filtração atinge uma estabilidade.

Os resultados do experimento, utilizando a membrana inorgânica Silicalita-MCM-41/ $\gamma$ -alumina indicam que decorridos 10 minutos de permeação, alcança-se um percentual de 94,02% de remoção. Verificamos também que existe estabilidade pelos próximos 50 minutos. Isto demonstra uma certa rapidez e eficiência desse material na remoção da emulsão óleo/água, em comparação com a membrana  $\gamma$ -alumina sem a presença do compósito, devido a presença dos materiais micro e meso porosos.

#### 4 CONCLUSÕES

Pela análise do DRX das membranas preparadas a partir do método de mistura mecânica encontrou-se que as condições de síntese foram adequadas levando a formação de uma camada zeolítica sobre o suporte sem a presença de impurezas.

A partir dos testes de separação da emulsão óleo/água, pode-se concluir que a inserção dos materiais (ZSM-5 e MCM-41) no suporte  $\gamma$ -alumina aumentou a separação da emulsão óleo/água, demonstrando que sua utilização na remoção de óleo em sistema contínuo (no processo de separação emulsão óleo/água) é bastante promissora.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C. BIAK, D. R. A.; MADAENI, S.S., ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazard Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

BARBOSA, A. S. **Síntese e caracterização dos sólidos: zeólita MCM-22 e membrana zeolítica (MCM-22/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 96p. 2009.

CARO, J.; NOACK, M.; KOLSCH, P.; SHAFER, R. Zeolite membranes – state of their development and perspective. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, p. 3-24, 2000.

CHENG, C. F.; PARK, D. H.; KLINOWSKI, J. Optimal parameters for the synthesis of the mesoporous molecular sieve [Si]-MCM-41. **Journal of the American Oil Chemists' Society, Faraday Transactions**, v. 93, p. 193-197, 1997.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Resolução n. 430, de 13 de Maio de 2011.

CRUZ, F. T. **Efeito das condições de preparação da [CTA<sup>+</sup>]-SiMCM-41 na atividade da transesterificação**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade de São Carlos – UFSCAR, São Carlos – SP, 103p. 2010.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A. R.; LUQMAN CHUAH, A.; DAYANG RADIAH, A. B.; MADAENI, S. S.; ZURINA, Z. A. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

GARCÍA, R. A.; SERRANO, D. P.; OTERO, D. Catalytic cracking of HDPE over hybrid zeolitic-mesoporous materials. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 379-386, 2005.

GONÇALVES, M. L. **Sólidos micro-mesoestruturados tipo Zeólita ZSM-5/Peneira molecular MCM-41 – Síntese e estudo de propriedades**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade de São Carlos – UFSCAR, São Carlos – SP, 130p. 2006.

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

KHEMAKHEM, M.; KHEMAKHEM, S.; AMAR, R. B. Emulsion separation using hydrophobic grafted ceramic membranes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 402-407, 2013.

LARA-MEDINA, J. J.; TORRES-RODRIGUEZ, M.; GUTIERREZ-ARZALUZ, M.; MUGICA-ALVAREZ, V. Separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> with a lithium-modified silicalite-1 zeolite membrane. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 494-500, 2012.

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

MIGNONI, M. L.; DETONE, 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.

NATARAJ, S. K.; ROY, S.; PATIL, M. B.; NADAGOUDA, M. N.; RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T. M. Cellulose acetate-coated  $\alpha$ -alumina ceramic composite tubular membranes for wastewater treatment. **Desalination**, v. 281, p. 348-353, 2011.

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.

PEREZ, P.; LÓPEZ, C. M.; SAZO, V.; URBINA, C. Síntesis y caracterización de materiales aluminosilicatos compuestos ZSM-5/MCM-41. **Avances em Química**, v. 5, p. 107-116, 2010.

RODRIGUES, S. C. G. **Preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 95p. 2009.

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.

ZHAO, D. e WAN, Y. The synthesis of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface and Sciences Catalysis**, v. 168, p. 241-300, 2007.