

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA MEMBRANA ZEOLÍTICA MOR – GAMA/ALUMINA PELO MÉTODO DE TRANSPORTE EM FASE VAPOR

Fabiana Medeiros do Nascimento Silva ⁽¹⁾; Meiry Gláucia Freire Rodrigues ⁽¹⁾.

¹Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: fabymdeirosquimica@hotmail.com, meirygfr@hotmail.com

RESUMO – O interesse em processos de separação por membranas ganham cada vez mais destaque em aplicações industriais. As membranas zeolíticas apresentam características únicas que as tornam atraentes para aplicação em processos de separação, a estabilidade mecânica, térmica e química superior a alguns materiais, tornam as membranas zeolíticas foco de intensa pesquisa. O objetivo deste trabalho foi preparar as membranas inorgânicas do tipo gama-alumina e zeolítica (MOR/gama-alumina). A membrana inorgânica do tipo gama/alumina foi sintetizada a partir da decomposição do sulfato de alumínio, moagem, compactação e conformação e a membrana zeolítica foi preparada pelo método de transporte em fase vapor, que consiste na deposição da mistura reacional da zeólita Mordenita sobre a membrana inorgânica (gama-alumina), seguido do crescimento de cristais sob condições hidrotérmicas. Foram realizadas análises por Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A obtenção das membranas inorgânicas gama-alumina e zeolítica (MOR/gama-alumina) puderam ser confirmadas pelos difratogramas e por imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura. A partir das imagens obtidas por MEV a membrana zeolítica mostra-se de forma compacta sem apresentar fissuras na superfície.

Palavras-chave: Membrana Inorgânica, Membrana Zeolítica, Mordenita, gama-alumina, transporte em fase vapor.

1. INTRODUÇÃO

As zeólitas e as peneiras moleculares são materiais com capacidade de distinção de moléculas em função dos seus poros definidos e tamanhos uniformes, apresentam propriedades de adsorção única e acidez, e são aplicadas como catalisadores e adsorventes em várias indústrias ⁽¹⁾. As membranas zeolíticas e as variadas técnicas de separação por membranas têm atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa ^(2, 3, 4, 5, 6, 7) em função do seu transporte seletivo e sua eficiência na separação quando comparada com outras tecnologias de separação ⁽⁸⁾.

A membrana, de maneira geral, é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases ⁽⁹⁾. As membranas são amplamente empregadas em processos de separação nas áreas de tratamento de rejeitos industriais, processamento de alimentos, dessalinização de águas, processos biomédicos, têxteis e químicos. Este crescente interesse em processos de separação por membranas, acontece devido às

suas características superiores de estabilidades térmica, mecânica e estrutural, além da resistência química. A tecnologia de membrana surge com vantagens interessantes em comparação com processos de separação convencionais ⁽¹⁰⁾.

Assim como as membranas poliméricas, as membranas zeolíticas podem separar gases ou misturas de líquidos por meio da diferença na adsorção e difusão, são mais vantajosas em termos de estabilidade térmica e desempenho ⁽¹¹⁾.

As membranas zeolíticas combinam as vantagens gerais de membranas inorgânicas (estabilidade em altas temperaturas, resistência a solventes) com uma seletividade de forma perfeita, devido à sua função de "peneira molecular", as membranas zeolíticas podem discriminar principalmente os componentes das misturas gasosas ou líquidas, dependente do seu tamanho molecular. Efeitos de separação notáveis também podem ser alcançados pela interação de adsorção da mistura e difusão. Esta avaliação incide sobre as membranas compostas que consistem em uma camada superior de zeólita em um suporte cerâmico ou metálico ⁽⁴⁾.

As propriedades de transporte, ou seja, de permeação e eficiência de separação dos sistemas com membranas zeolíticas dependem, das características microestruturais da membrana. Estas características, tais como a forma e morfologia, o tamanho dos poros (distribuição), interconectividade/tortuosidade, bem como a estrutura da membrana e combinações com o suporte são de extrema importância na determinação da qualidade da membrana zeolítica ⁽¹⁰⁾.

As membranas zeolíticas constituem uma classe de membranas inorgânicas microporosas onde cristais de zeólitas crescem em forma de filme contínuo sobre um suporte comercial meso ou macroporoso (alfa/alumina, gama/alumina, titânio ou aço inoxidável), de geometria plana ou tubular que proporciona resistência mecânica à membrana ⁽¹²⁾.

São várias as dificuldades na preparação de membranas zeolíticas com alta qualidade por síntese hidrotérmica direta. A qualidade da membrana zeolítica depende da uniformidade da superfície sobre o suporte poroso. Visando a otimização na preparação de membranas zeolíticas, diversos são os métodos que vêm sendo avaliados, como exemplo: o método de crescimento secundário, a síntese por energia de microondas, transporte em fase vapor, estes têm sido alguns dos métodos desenvolvidos para melhorar a qualidade da membrana zeolítica ⁽¹³⁾.

O presente trabalho se insere numa linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, no qual, tanto a fabricação de membranas seletivas quanto a sua aplicação à separação e purificação de misturas líquidas e gasosas (CO_2/N_2) vêm sendo investigadas.

Esse trabalho tem como objetivo preparar as membranas inorgânicas do tipo gama-alumina e zeolítica (MOR/gama-alumina). A membrana inorgânica do tipo gama/alumina foi sintetizada a partir da decomposição do sulfato de alumínio, moagem, compactação e conformação e a membrana zeolítica foi preparada pelo método de transporte em fase vapor.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação da membrana inorgânica (gama-alumina)

Inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) P.A, em forno mufla a uma temperatura de 1000°C a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ por 2 horas. A seguir preparou-se 200ml de dispersão, cuja composição equivale a: 40% de alumina obtida anteriormente; 0,2% de ácido para-amino benzóico; 0,5% de ácido oléico e 59,3% de álcool etílico. Moeu-se a mistura durante 1 hora em um moinho de bolas e então se colocou na estufa por 24 horas a 60°C . Após essas etapas, a membrana inorgânica (gama/alumina) foi obtida e submetida ao processo de prensagem para formação de uma estrutura circular.

Na Figura 1 está apresentado o diagrama de blocos para a preparação da membrana inorgânica (gama-alumina).

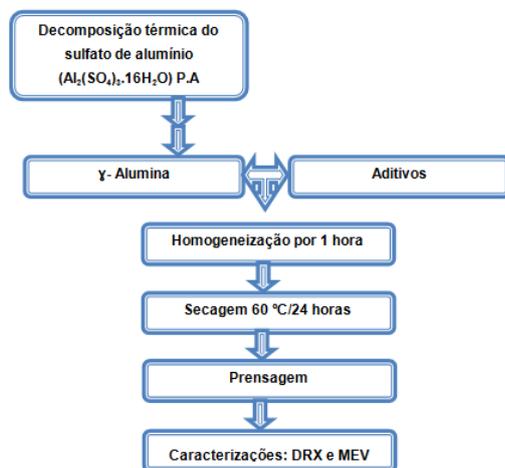


Figura 1. Diagrama de blocos da etapa de preparação da membrana inorgânica (gama-alumina).

2.2 Síntese da mistura reacional da zeólita Mordenita

A zeólita Mordenita foi sintetizada hidrotermicamente de acordo com a metodologia proposta por Kim e Ahn ⁽¹⁴⁾. A composição da mistura reacional foi: $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:780\text{H}_2\text{O}$. Numa síntese típica, o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada, em seguida acrescentado o aluminato de sódio dissolvido em água deionizada à solução inicial, à temperatura ambiente, a esta mistura foi adicionado à sílica Aerosil 380. A mistura reacional foi levada a agitação mecânica, em seguida, foi transferida para uma autoclave de aço inoxidável e levada para a estufa, onde permaneceu 72 horas a uma temperatura de 170°C (tratamento hidrotérmico). Após decorrido este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco a 80°C por um período de 24 horas.

2.3 Síntese da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina) – método de transporte de fase em vapor

A metodologia utilizada na obtenção da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina) foi o método de transporte em fase vapor ⁽¹⁵⁾, que consiste em depositar uma quantidade da mistura reacional da zeólita Mordenita na superfície da membrana inorgânica.

Na Figura 2 está apresentada o diagrama de blocos para a preparação da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina), pelo método de transporte de fase em vapor .

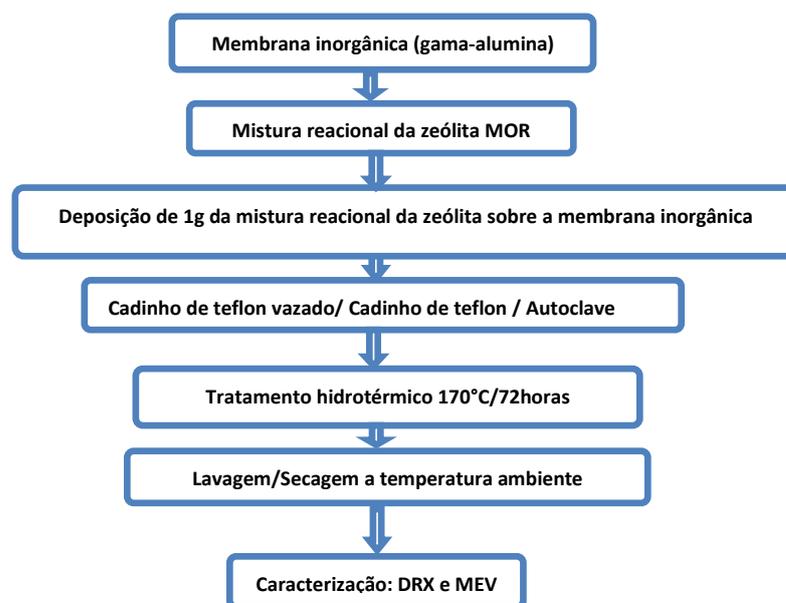


Figura 2. Diagrama de blocos da etapa de preparação da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina), pelo método de transporte de fase em vapor.

Um grama (1g) da mistura reacional da zeólita Mordenita foi depositada na superfície da membrana inorgânica (gama-alumina - lavadas em acetona e água deionizada e seco a 60°C antes de sua utilização). Em seguida, a membrana inorgânica (gama-alumina) com a mistura reacional da zeólita Mordenita, foi colocada na superfície de um cadinho de teflon vazado, que está dentro de um cadinho de teflon, contendo água. O conjunto, conforme Figura 3: cadinho de teflon vazado e cadinho de teflon serão inseridos nas autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 170 °C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por 72 horas. Ao final do procedimento do tratamento hidrotérmico - cristalização da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina), para o processo de recuperação da membrana zeolítica depois de decorrido este tempo, a membrana foi lavada e recuperada por filtração, e seca a temperatura ambiente.

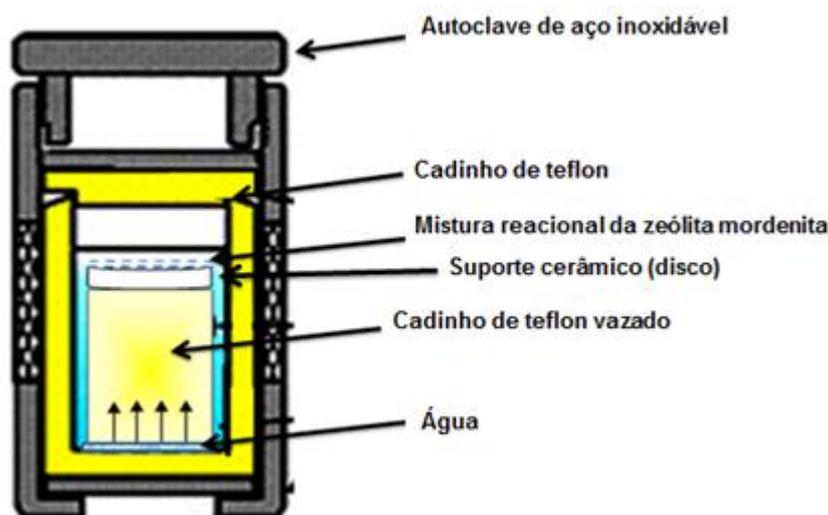


Figura 3. Esquema da autoclave usada para síntese da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina) pelo método de Transporte em fase vapor.

2.4 Caracterização

2.4.1 Difração de raios X (DRX)

Foi utilizado o método do pó empregando-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 2 θ e tempo por

passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2° (2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° e 2 a 80° .

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da TESCAN, modelo VEGA3, operando a 20 kV. O procedimento de análise consistiu na preparação de aproximadamente 5 mg de amostra dispersa em 5 ml de acetona e homogeneizada manualmente. Com o auxílio de um conta-gotas, uma gota da amostra foi depositada sobre a superfície de um porta-amostra. Em seguida, o porta-amostra contendo a amostra a ser analisada foi submetido a uma metalização, em um metalizador modelo SC-701 e marca Sanyu Electron para ser recoberto por uma fina camada de ouro com o objetivo de proporcionar uma condutividade elétrica necessária para a análise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 4 está apresentado o difratograma da membrana inorgânica gama/alumina obtida a partir da decomposição do sulfato de alumínio, moagem, compactação e conformação. Na temperatura de calcinação de 700°C , o padrão de DRX mostrou uma transformação completa para a fase da gama-alumina, como se verifica na Figura 4. A presença dos picos característicos da fase gama-alumina em ângulos de 20 , $39,52$; $45,90$ e $66,92^\circ$, confirmam a obtenção do material. Não se observa a presença de fases secundárias ou impurezas, sendo este então, um material puro ⁽¹⁶⁾.

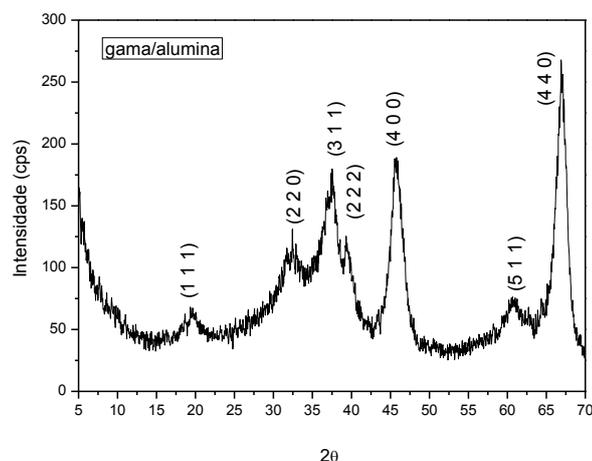


Figura 4. Difratograma da membrana inorgânica gama-alumina.

Identificam-se na Figura 5 duas fases correspondentes à membrana zeolítica (MOR/gama-alumina), a fase da zeólita Mordenita (MOR) e a fase da gama-alumina, verificando-se a existência de estrutura cristalina, com picos bem definidos, característicos da zeólita Mordenita refletidos em $2\theta = 9,84; 19,68; 22,34; 25,7; 26,34$ e $27,9^\circ$, identificando a fase cristalina da zeólita sintetizada sobre a membrana inorgânica gama-alumina ⁽¹⁷⁾. A formação dos picos característicos da zeólita Mordenita (MOR) e os da gama-alumina confirmam a formação da camada de zeólita correspondente à estrutura da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina), a partir do método de síntese de transporte em fase vapor ⁽¹⁸⁾.

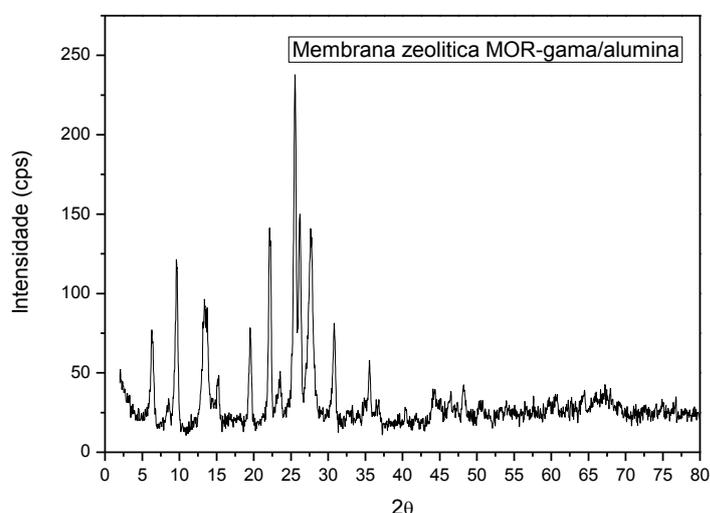


Figura 5. Difratograma da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina) – método de transporte de fase em vapor.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A micrografia da secção transversal fraturada da membrana zeolítica (MOR/gama-alumina) e ampliação da superfície apresentam-se na Figura 6.

A partir da imagem obtida por MEV (Figura 6), pode-se observar a formação de um filme zeolítico constituído de cristais da zeólita Mordenita, constatando-se mais evidentemente com a ampliação da superfície da membrana zeolítica. É possível observar que há uma distribuição uniforme dos cristais zeolíticos sobre a membrana inorgânica gama-alumina.

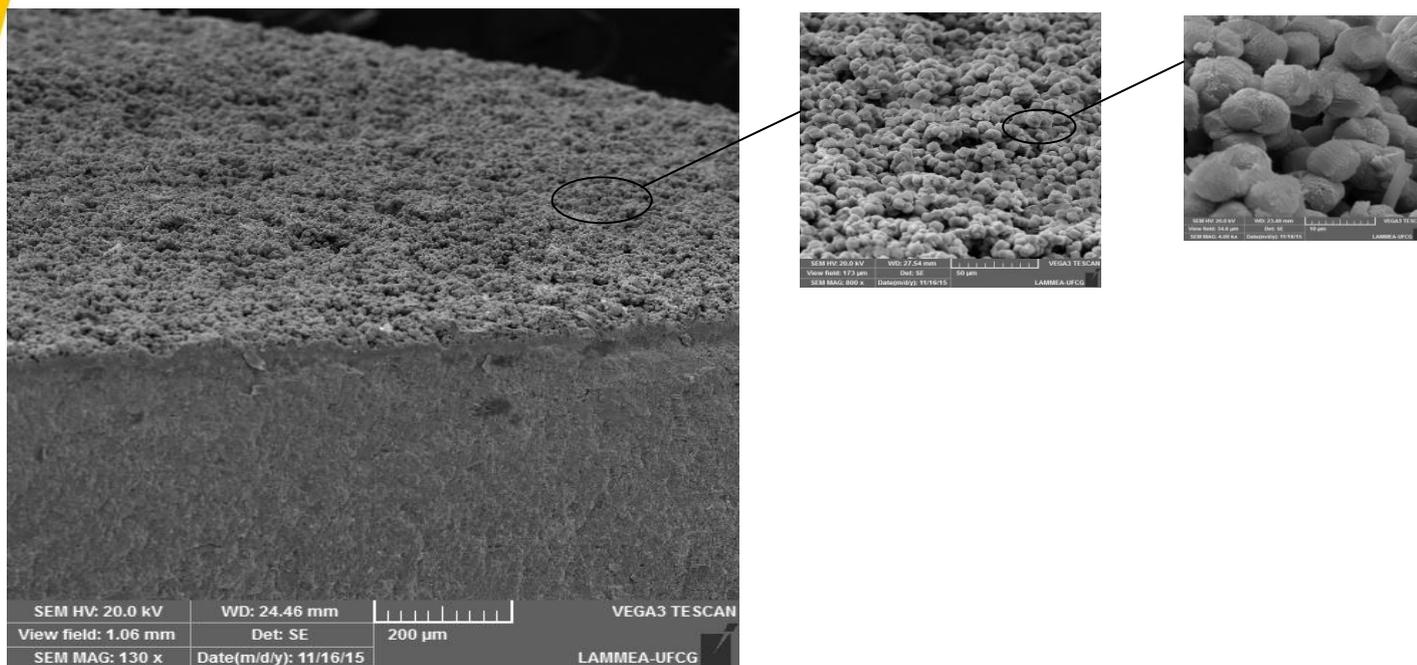


Figura 6. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura da secção transversal e ampliação da superfície da Membrana Zeolítica (MOR/gama-alumina) – método de transporte de fase em vapor.

CONCLUSÕES

O método empregado na síntese da membrana zeolítica foi o de transporte de fase em vapor, em que a mistura reacional é depositada na superfície da membrana inorgânica gama-alumina e levada ao tratamento hidrotérmico, observou-se uma constante e uniforme distribuição dos cristais de zeólita sobre a superfície, caracterizando uma boa formação da camada zeolítica através da síntese da membrana pelo método de transporte de fase em vapor. A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura corrobora com a análise por Difração de raios X evidenciando que houve uma efetiva formação da membrana. O método de síntese mostra-se eficaz para o processo de formação de uma membrana zeolítica de boa qualidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras, a CAPES pela bolsa concedida e ao LaMMEA – Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas da Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica da UFCG pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

REFERÊNCIAS

1. J. Gascon, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastian, C. Casado, J. Coronas. *Chemical Materials* 24 (2012) 2829 - 2844.
2. A. Julbe, D. Farrusseng, J.C. Jalibert, C. Mirodatos, C. Guizard. *Catalysis Today* 56 (2000) 199–209.
3. M. Drobek, C. Yacou, J. Motuzas, A. Julbe, L. Ding, J. C. D. da Costa. *Journal of Membrane Science* 415–416 (2012) 816-823.
4. J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Shafer. *Microporus and Mesoporus Materials* 38 (2000) 3-24.
5. B. Zornoza, B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Tžllez, J. Coronas. *Procedia Engineering* 44 (2012) 2118-2120.
6. M. P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. *Journal of Membrane Science* 195 (2002) 125-138.
7. E. Piera, M. A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría. *Journal of Membrane Science* 149 (1998) 99–114.
8. A. Saxena; B. P. Tripathi, M. Kumar; V. K. Shahi, *Adv. Colloid Interface Sci.* 145 (2009) 1–22.
9. A. J. Burggraaf, Z. A. E. P. Vroon, K. Keizer, H. Verweij. *Journal of Membrane Science* 144 (1998) 77–86.
10. A. Basile, S. P. Nunes. *Advanced membrane Science and Technology for sustainable energy and environmental applications* 25 (2011).
11. M. Li, J. Zhang, X. Liu, Y. Wang, C. Liu, D. Hu, G. Zeng, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun. *Microporous and Mesoporous Materials* 225 (2016) 261-271.
12. M. C. Almandoza, C. L. Paglierob, N. A. Ochoac, J. Marchesec, *Ceramics International* 41 (2015) 5621–5633.
13. A. Huang, W. Yang. *Microporous and Mesoporous Materials*. 102 (2007) 58-69.
14. G. J. Kim, W. S. Ahn. *Zeolites*. 11 (1991) 745-750.
15. N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata. *Microporous Materials* 7 (1996) 299 - 308.
16. N. Salahudeen, A. S. Ahmed, A. H. Al-Muhtaseb, M. Dauda, S. M. Waziri, B. Y. Jibril. *Applied Clay Science*. 105–106 (2015) 170–177.

17. M. M. Mohamed, T. M. Salama, I. Othman, I.A. Ellah. Microporous Mesoporous Materials 84 (2005) 84–96.
18. E. Kikuchi, K. Yamashita, S. Hiromoto, K. Ueyama, M. Matsukata. Microporous Materials 11 (1997) 107–116.