

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE MEMBRANA ZEOLÍTICA Y PARA USO NA REMOÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Antonielly dos Santos Barbosa ¹
Antusia dos Santos Barbosa ²
Meiry Glauca Feire Rodrigues ³

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais de tecnologia avançada, como novas membranas com melhores estabilidades químicas e térmicas, tem se tornado de grande interesse, principalmente no que diz respeito às aplicações industriais. Um grande interesse tem sido demonstrado pelas membranas zeolíticas porque elas possuem características superiores a peneiras moleculares, estabilidade estrutural e grandes áreas superficiais. Em virtude da importância tecnológica de membranas zeolíticas, essa pesquisa teve por objetivo desenvolver materiais do tipo: zeólita Y, suporte cerâmico e membranas zeolíticas Y/ α -alumina, utilizando método de síntese Rubbing. A obtenção da zeólita Y pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X. O suporte cerâmico foi preparado através da técnica de conformação e posteriormente submetido à sinterização a temperatura de 1100 °C/4h (α -alumina) e caracterizados por Difração de Raios X (DRX). As membranas zeolíticas foram caracterizadas por DRX e MEV. As imagens obtidas por MEV das membranas zeolíticas Y/ α -alumina, mostraram que o método utilizado na síntese foi eficaz, uma vez que mostrou a formação de uma superfície homogênea com ausência de trincas ou defeitos superficiais na superfície do suporte poroso de α -alumina. A concentração de óleo no fluxo do permeado foi monitorada. Observou-se que ocorreram incrustações na superfície da membrana zeolítica. O teste mostrou que a membrana zeolítica Y, apresentou um potencial para a separação de efluentes petrolíferos.

Palavras-chave: Y, Membranas Cerâmicas, Membranas Zeolíticas, α -alumina.

INTRODUÇÃO

Alguns processos de separação por membranas podem ser considerados como tecnologias consolidadas, como a osmose inversa, a microfiltração e a hemodiálise. Entretanto, novas aplicações têm surgido como inovações científicas e tecnológicas, possibilitando a minimização de custos, integração ou desenvolvimento de novos processos. Nesse sentido, uma aplicação tecnológica promissora que apresenta desafios científicos é a inserção da membrana em reatores catalíticos, integrando os processos de reação e separação (JAVAID, 2005). As membranas inorgânicas são as mais adequadas para a aplicação em reatores catalíticos. As

¹ Pesquisadora do Instituto Nacional do Semiárido - INSA, antonielly.barbosa@insa.gov.br;

² Doutora pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, antusiasb@hotmail.com;

³ Professora do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meirygfr@hotmail.com;

pesquisas sobre reatores com membranas estão relacionadas, sobretudo à preparação das membranas inorgânicas.

Entre as membranas inorgânicas, as membranas zeolíticas constituem uma tecnologia promissora devido apresentarem altos potenciais de aplicações em processos de separação. Vários tipos de zeólitas depositadas em suportes inorgânicos porosos (Membranas zeolíticas) têm sido estudados para a separação molecular de misturas de gases e líquidos (TISCORNIA et al., 2010). O desempenho da separação com membrana zeolítica depende essencialmente do tipo de zeólita. Recentemente, Caro et al., (2000), relatou que as membranas zeolíticas com espessuras em torno de 20 μ m apresentam boa seletividade na separação. A seletividade pode aumentar com o aumento da espessura da membrana, no entanto, este aumento é geralmente acompanhado por uma diminuição do fluxo. O filme zeolítico que é muito mais fino do que o suporte poroso realiza a separação enquanto que o suporte oferece resistência mecânica, com pouco efeito sobre a separação.

A tecnologia na área do desenvolvimento de membranas zeolíticas tem crescido nos últimos anos, os esforços tem se concentrado no melhoramento da síntese, buscando cada vez mais se obter materiais com alta performance e com baixo custo de produção. Membranas zeolíticas como: Y (KUSAKABE et al., 1998), X (KITA et al., 2001), MOR (ACKLEY et al., 2003) e ZSM-5 (BONHOMME et al., 2003) foram preparadas e utilizadas para a separação e pervaporação de gás. No entanto, os pesquisadores deram pouca atenção à síntese e caracterização de membranas zeolíticas do tipo Y.

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho deve-se aos fatos expostos anteriormente, além do mais várias pesquisas estão sendo desenvolvidas para a preparação e caracterização de membranas zeolíticas, visando seu uso na catálise (ARRUEBO et al., 2008). O emprego de membranas zeolíticas representa uma modernização nos processos químicos, possibilitando minimização de custos, redução da demanda energética e do tempo de processamento. Assim, a presente pesquisa teve por objetivo desenvolver um processo diferente para síntese de membranas zeolíticas Y.

METODOLOGIA

Síntese da Zeólita Y

A síntese da zeólita Y foi realizada utilizando-se o método de síntese adotado pela IZA (International Zeolite Association). Inicialmente preparou-se dois géis denominados de gel A e B.

- ✓ Gel de Síntese (A) - Inicialmente dissolveu-se o hidróxido de sódio (NaOH - 4,07 g) em água deionizada (H₂O - 19,95 g) e acrescentou-se lentamente o aluminato de sódio (NaAlO₂ - 2,09 g) sob agitação constante até total dissolução, denominando de solução (1). Em seguida adicionou-se 8,548 g de silicato de sódio (Na₂O₃Si) e 14,256 g de água deionizada na solução (1) e deixou-se sob agitação por um período de 24 horas em temperatura ambiente, denominando de gel de síntese (A).
- ✓ Gel de Síntese (B) - Após o período de 24 horas preparou-se um outro gel através dos seguintes passos: em um becker o hidróxido de sódio (NaOH - 0,039 g) foi dissolvido em água deionizada (H₂O - 32,851g) e posteriormente foi adicionado 3,279 g de aluminato de sódio e agitou-se até dissolver, denominado de solução (2). Em seguida adicionou-se 22,24 g de água deionizada e 13,39 g de silicato de sódio na solução (2), agitou-se em um becker até dissolver, denominando o de gel de síntese (B).

Após o processo de preparação do gel de semente e do gel de síntese misturou-se 4,158 g do gel de síntese (A) com o gel de síntese (B) e deixou-se sob agitação por um período de 20 min. Em seguida colocou-se o gel obtido em uma autoclave e levou-se para a estufa por um período de 7 h a uma temperatura de 90°C. Em seguida a amostra foi lavada com água até atingir uma pH igual a 9 e levada a estufa para secagem, obtendo-se a zeólita Y.

Preparação do Suporte Cerâmico (α -alumina)

Inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃.16H₂O) P.A, em forno mufla, a uma temperatura de 1100°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/min por 2 horas. A seguir preparou-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina obtida anteriormente; 0,2% de ácido para-amino benzóico (dissolvido em álcool); 0,5% de ácido oléico (lubrificante) e 59,3% de álcool etílico. Moeu-se a mistura durante 1 hora em um moinho de bolas, e então colocou-se na estufa por 24 horas a 60°C. O pó seco obtido foi pesado (2,0 g) e colocado ao molde onde foi prensado com 4 toneladas dando origem as membranas cerâmicas planas. A sinterização das membranas cerâmicas foi realizada em forno elétrico laboratorial (mufla) a 1100°C, utilizando taxa de aquecimento de 5° C/min durante 4 hora. As membranas cerâmicas foram produzidas com as seguintes dimensões: diâmetro de 26,6 mm e espessura 3,6 mm.

Síntese da Membrana Zeolítica Y

A metodologia utilizada para obtenção da membrana zeolítica através do método de crescimento secundário – *Rubbing* consiste em impregnar uma camada de semente (cristais zeolíticos) na superfície dos suportes cerâmicos (ROULEAU et al., 2008).

Neste método um grama da zeólita Y, preparada anteriormente, foi friccionada (semeada) na superfície da membrana cerâmica. A membrana cerâmica semeada foi colocada em cadinhos de teflon contendo o gel de síntese da zeólita Y, os quais foram inseridos em autoclaves de aço inoxidável e levados à estufa a 90°C, dando início ao tratamento hidrotérmico, por um período de 7 horas. Após o tempo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e sua temperatura baixada até temperatura ambiente. O cadinho de teflon foi retirado da autoclave onde verificou-se que um sólido branco estava depositado no fundo do recipiente, juntamente com a membrana, separado de uma solução aquosa. Este precipitado pode ser representado pela zeólita Y. A membrana zeolítica Y foi retirada do cadinho de teflon e em seguida foi realizada a separação da fase cristalina da solução aquosa com um funil de buchner, os cristais foram lavados com água destilada e secos a temperatura ambiente.

CARACTERIZAÇÃO

Difração de Raios X (DRX) - Os materiais sintetizados foram passados em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e prensados manualmente em porta amostra de alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do cobre (40kV/30mA); o modo de operação foi o de tempo contínuo e passo de 0,020. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - O aparelho utilizado foi microscópio eletrônico de varredura Shimadzu, SSX-550 – Superscan. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

AVALIAÇÃO DA MEMBRANA ZEOLÍTICA EM TESTES NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA.

Os experimentos foram conduzidos em sistema de permeação/separação com suportes cerâmicos (α -Al₂O₃) e membranas zeolíticas NaY em formato de discos (26,0 mm x 3,0 mm), operando em regime tangencial. O sistema de permeação/separação é apresentado, esquematicamente na Figura 1.

Pode ser observado que a unidade de permeação/separação é constituída por um tanque de alimentação (béquer de vidro) (1) com capacidade de 2L; uma bomba peristáltica (2) Cole Parmer; e um módulo de aço inoxidável para os suportes cerâmicos (membranas cerâmicas) e membranas zeolíticas (3).

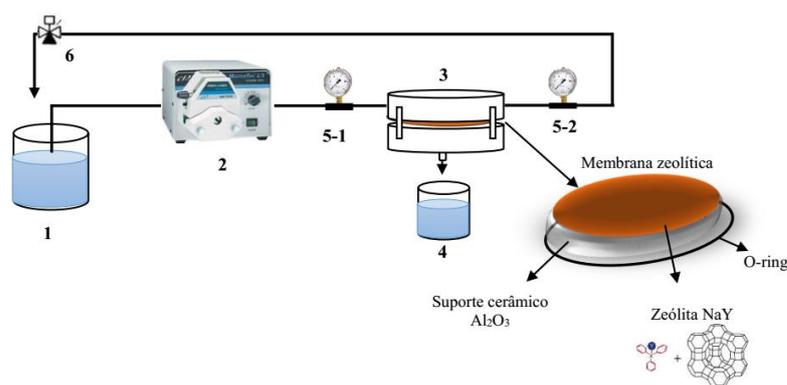


Figura 1 – Sistema de permeação/separação utilizado para avaliação da permeabilidade da membrana zeolítica NaY.

- 1 – Tanque de alimentação - béquer de vidro (2L), alimentação do sistema (água destilada ou emulsão óleo/água);
- 2 – Bomba peristáltica;
- 3 – Módulo de permeação/separação (em aço inoxidável);
- 4 – Béquer de vidro (0,5 L), volume permeado;
- 5-1 – Manômetro antes da entrada no módulo;
- 5-2 – Manômetro na saída do concentrado;
- 6 – Válvula reguladora (saída do concentrado).

O fluido bombeado para o módulo é dividido em duas correntes, a de permeado e a de concentrado. O sistema opera com retirada constante do permeado (para análise de fluxo e concentração do óleo remanescente) e/ou concentrado. O sistema apresenta dois indicadores de pressão manométrica com escala até 10 bar, um instalado antes da entrada do módulo (5-1) e outro instalado na saída da linha de concentrado (5-2), são acessórios para regulagem da pressão do fluido através da membrana, cujo ajuste é feito através da válvula reguladora (6), instalada no retorno da linha do concentrado ao tanque.

A diferença de pressão entre os dois manômetros fornece a perda de carga no interior do módulo. A pressão transmembrana (ΔP), ou seja, a força motriz do processo é a média aritmética entre as pressões manométricas de entrada e de saída do módulo, uma vez que a pressão do lado do permeado é a atmosférica.

Preparação das emulsões óleo/água e determinação da concentração de óleo remanescente após o processo de separação pelo método do Clorofórmio

O procedimento utilizado para preparação das emulsões óleo/água e para a determinação do óleo remanescente encontra-se descrito em BARBOSA et al., 2018.

DESENVOLVIMENTO

Vários tipos de membranas zeolíticas, incluindo MFI, LTA, OFF, BEA, DDR, CHA, MOR e FAU, têm sido desenvolvidas. Dentre essas membranas, as membranas zeolíticas FAU têm amplas aplicações, especialmente na separação de misturas com grandes moléculas, por causa de seu grande tamanho de poro de 0,74 nm (LIU et al., 2015).

A zeólita do tipo FAU tem cavidades com um diâmetro de 1,3 nm, a super cavidade α , interligados por poros de 0,74 nm (poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio); dependendo da relação Si/Al, pode ser distinguido em zeólita do tipo X (Si/Al = 1,0 -1,5) e do tipo Y (Si/Al > 1,5) (ALGIERI et al., 2009). Síntese de membranas zeolíticas FAU em suportes porosos de alumina tem sido relatada para o uso na separação de líquidos (LIU et al., 2015).

A remoção do óleo a partir de emulsões de óleo em água (águas oleosas) é um aspecto importante no controle da poluição (YU et al., 2016). Em estações de tratamento de águas residuais, muitas técnicas tradicionais são utilizadas para a separação de efluentes oleosos. Separação por membrana, desenvolvida nos últimos 50 anos, é uma das técnicas de separação de emulsões que contêm gotículas de óleo com um diâmetro inferior a 20 μm (ABBASI et al., 2010).

Grandes quantidades de águas residuais oleosas produzidas a partir de diversas fontes industriais precisam ser tratadas antes do descarte. A separação por membrana é uma das tecnologias eficazes utilizadas para o tratamento de águas residuais oleosas. Separação por membrana é uma técnica realmente atrativa porque o consumo de energia é relativamente baixo e as propriedades das membranas podem ser controladas facilmente. Um dos principais problemas com as separações por membranas e incrustações nas membranas, que pode causar uma diminuição no fluxo devido à incrustação que pode ser reversível e / ou irreversível. Muitos estudos têm sido feitos sobre tratamento de efluentes oleosos com diferentes membranas. As membranas cerâmicas apresentam inúmeras vantagens: estabilidade a altas temperaturas e a resistência à pressão, boa estabilidade química, alta resistência mecânica, durabilidade e boas propriedades anti-incrustação. As membranas cerâmicas podem ser feitas a partir de alumina, mulita, cordierita, sílica, zircônia e outros óxidos refratários (WONG et al., 2001).

Vários pesquisadores têm relatado a eficácia do processo de tratamento de efluentes oleosos com diferentes membranas (SILVA, 2017). A maioria das investigações foram relatadas principalmente focada no tratamento de águas oleosas com óleo de concentração igual ou superior a 1000 ppm. A principal vantagem da utilização de membranas cerâmicas é a capacidade de alcançar os objetivos exigidos pela legislação de tratamentos sem pré-tratamento químico. Outras vantagens incluem fluxos mais elevados, devido à sua maior porosidade e superfície mais hidrofílica, em comparação com as membranas poliméricas. A resistência das membranas cerâmicas contra o stress mecânico, térmico e químico permite uma melhor recuperação do desempenho da membrana. As desvantagens que podem conter são problemas de vedação, devido à dilatação térmica. A fragilidade das membranas cerâmicas requer um manuseio cuidadoso. Membranas poliméricas e cerâmica são utilizadas para o tratamento de águas oleosas e remoção das partículas suspensas. No entanto, a utilização das membranas cerâmicas oferece várias vantagens sobre membranas poliméricas tradicionais. Membranas cerâmicas podem ser aplicadas a temperatura ambiente, tem elevada resistência a produtos químicos agressivos e são fáceis de regeneração. As membranas de alumina são quimicamente inertes, elas são utilizáveis na gama de pH de 1 a 14. Portanto, a limpeza química não causa problemas. Não há limitações de temperatura e pH (ABADI et al., 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 é apresentado o difratograma de raios X, na varredura de 2θ de 3 a 50° , da zeólita NaY obtida a partir da mistura reacional de composição química: $4,62\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:10\text{SiO}_2:180\text{H}_2\text{O}$, onde foi utilizado silicato de sódio como fonte de sílica.

A partir do difratograma verificou-se que o material obtido possui picos característicos da zeólita NaY, com picos correspondentes aos valores de 2θ em $6,2^\circ$; $10,3^\circ$; $12,5^\circ$; $15,8^\circ$; $17,6^\circ$; $20,0^\circ$; $21,7^\circ$; $26,0^\circ$; $27,9^\circ$; $31,0^\circ$ e $34,0^\circ$, que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association) e com a ficha JCPDS 43-0168, são picos típicos da zeólita Y sódica (NaY).

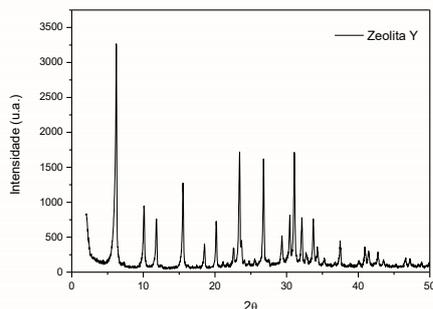


Figura 2 - Difratoograma de raios X da zeólita NaY obtida através de tratamento hidrotérmico.

O difratograma referente à Figura 2 obtida por tratamento hidrotérmico está em concordância com os relatados na literatura (ZHANG et al., 2014) cujas características são correspondentes a materiais cristalinos e sem a presença de fases indesejáveis, a mesma possui picos intensos e bem definidos indicando uma boa cristalinidade do produto formado.

O difratograma da γ -alumina, obtida a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio é apresentado na Figura 3.

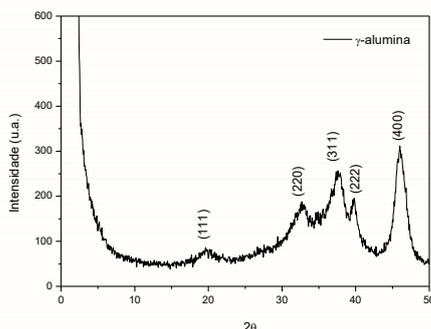


Figura 3 - Difratoograma da γ -alumina, obtida a partir da decomposição térmica do sulfato de alumínio.

De acordo com a Figura 3, é possível observar picos bem resolvidos nos intervalos de $2\theta = 19^\circ$ e $2\theta = 32 - 45^\circ$, sendo os mesmos característicos da formação da γ -alumina (ficha padrão JCPDS Card No. 10 - 0425). A amostra foi composta por uma única fase bem cristalina da γ -alumina sem a presença de impurezas (GHAMSARI et al., 2012).

A Figura 4 apresenta o difratograma de raios X da α -alumina, obtida através da sinterização da γ -alumina.

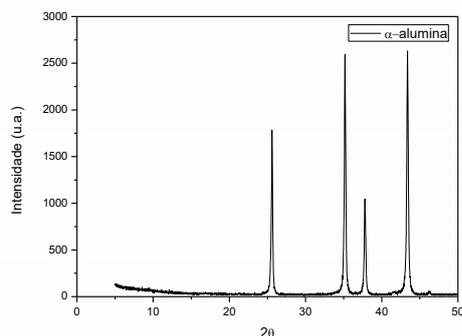


Figura 4 - Difratograma de raios X da α -alumina, obtida a partir da sinterização da γ -alumina.

Na Figura 4 está o difratograma da α -alumina, em que se pode observar a presença dos picos característicos da α -alumina, com picos correspondentes aos valores de 2θ em $25,6^\circ$; $35,1^\circ$; $37,7^\circ$ e $43,3^\circ$, que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association) e com a ficha JCPDS 10-0173, são picos típicos da α -alumina.

O difratograma da membrana zeolítica NaY/ α -Al₂O₃, obtido pelo método de crescimento secundário – *Rubbing* é apresentado na Figura 5.

Identifica-se duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: Y e α -alumina. O padrão de DRX mostrou que a zeólita Y sintetizada sobre o suporte cerâmico (α -alumina) apresentou estrutura cristalina conforme relatado por Araújo et. al. (2014), sem evidência de outras fases cristalinas (impurezas).

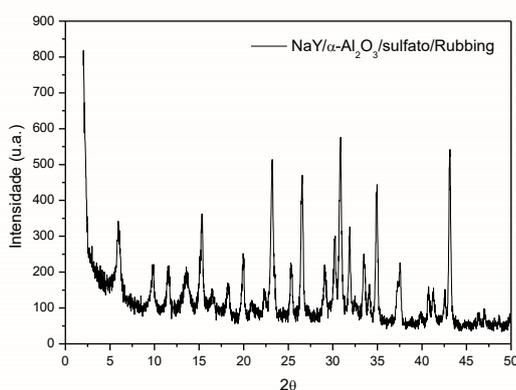


Figura 5 - Difratograma da membrana zeolítica Y/ α -alumina, obtida através do método de crescimento secundário – *Rubbing*.

Na Figura 6 estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da membrana zeolítica NaY/ α -Al₂O₃, obtida através do método de crescimento secundário – *Rubbing*.

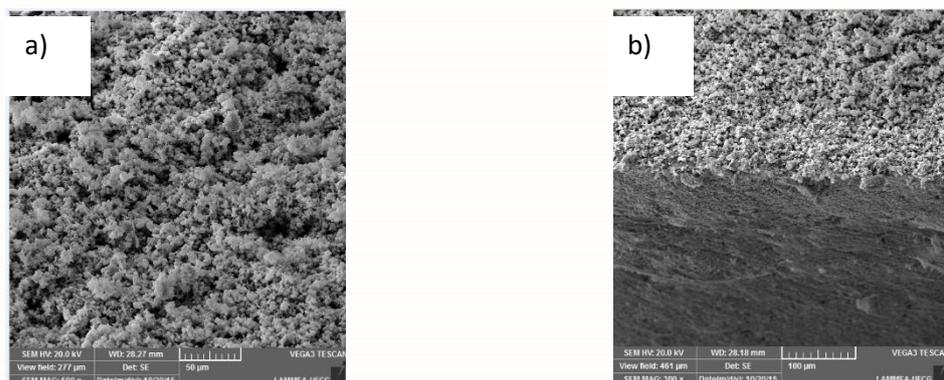


Figura 6 - Micrografias da (a) camada ativa e (b) secção transversal da membrana zeolítica NaY/ α -Al₂O₃, obtido pelo método de crescimento secundário – *Rubbing*.

Observa-se a existência de 2 morfologias diferentes na superfície da membrana zeolítica Y/ α -alumina. A morfologia da camada ativa (zeólita NaY) formada sobre a superfície do suporte cerâmico (α -alumina) apresenta cristais com formato cúbicos. Este comportamento também foi observado por BARBOSA et al., 2018.

A capacidade seletiva da membrana zeolítica NaY/ α -Al₂O₃, é exibida em termos de concentração do permeado em função do tempo de operação e Percentagem de Rejeição, apresentados na Figura 7.

De acordo com a Figura 8, observa-se que a membrana apresenta excelente seletividade, logo no início do processo, reduzindo o percentual de óleo nos permeados em 98,07%. A concentração de óleo remanescente no final do processo correspondeu a 1,93 ppm para NaY/ α -Al₂O₃. A membrana zeolítica analisada apresentou um aumento da Percentagem de Rejeição ao óleo (%R) ao longo do processo.

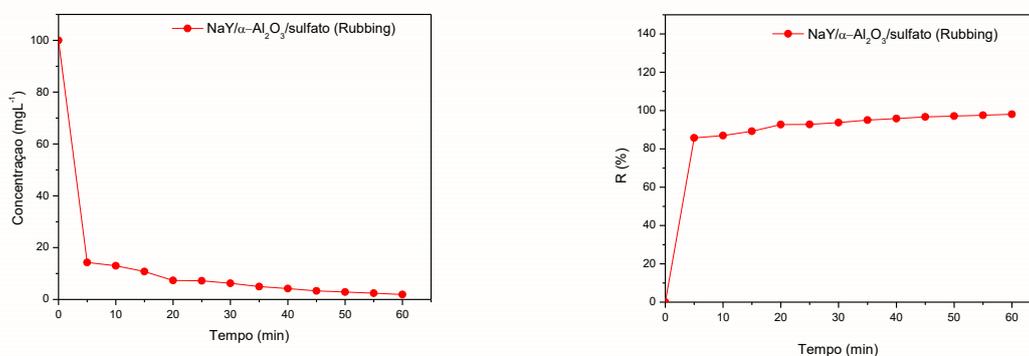


Figura 7 – Concentração do permeado em função do tempo para a membrana zeolítica NaY/ α -Al₂O₃ (a) e Percentagem de rejeição (%) ao óleo para a membrana zeolítica NaY/ α -Al₂O₃.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A zeólita Y apresentou características típicas da zeólita NaY; os picos correspondentes à fase cúbica foram obtidos por Difração de raios X. Os resultados obtidos por DRX para o suporte cerâmico, mostraram que o material é cristalino e puro. O padrão de DRX mostrou que a membrana zeolítica NaY/ α -Al₂O₃, sintetizada sobre a membrana cerâmica apresentou estrutura cristalina, sem evidência de outras fases caracterizadas como impurezas. A membrana zeolítica sintetizada foi avaliada no processo de separação da emulsão óleo/água, a mesma se mostrou eficiente devido a quantidade de óleo no permeado, apresentando resultados menor do que o permitido para o descarte de acordo com as especificações da legislação brasileira, o CONAMA / 2007, que determina o teor máximo de óleo na água para a eliminação de 29 mg L⁻¹.

REFERÊNCIAS

- ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination*, v. 265, p. 222–228, 2011.
- ABBASI, M.; MIRFENDERESKI, M.; NIKBAKHT, M.; GOLSHENAS, M.; MOHAMMADI, T. Performance study of mullite and mullite–alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment. *Desalination* 259, 169–178, 2010.
- ACKLEY, M. W.; REGE, U.; SAXENA, H. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 61, p. 25–42, 2003.
- ALGIERI, C.; BERNARDO, P.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. A novel seeding procedure for preparing tubular NaY zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 119, p. 129 – 136, 2009.
- ARRUEBO, M., CORONAS, J., SANTAMARÍA AND TÉLLEZ, 4th International Zeolite Membrane Meeting. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 115, p. 1 - 2, 2008
- Barbosa, A. S.; Barbosa, A. S.; Barbosa, T. L. A.; 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.
- CARO, J., NOACK, N., KÖLSCH, P., SCHÄFER, R. Zeolite membranes - state of their development and Perspective. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 38, p. 3 - 24, 2000.
- GHAMSARI, M. S.; MAHZAR, Z. A. S.; RADIMAN, S.; HAMID, A. M. A.; KHALILABAD, SH. R. Facile route for preparation of highly crystalline γ -Al₂O₃ nanopowder. *Materials Letters*. v.72, p.32–35, 2012

JAVAID, A. Membranes for solubility-based gas separation applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 112, p. 219 - 226, 2005.

KITA, H.; FUCHIDA, K.; HORITA, T.; ASAMURA, H.; OKAMOTO, K. Preparation of Faujasite membranes and their permeation properties. *Separation and Purification Technology*, v. 25, p. 261-268, 2001.

KUSAKABE, K.; KURODA, T.; MOOROKA, S. Separation of carbon dioxide from nitrogen using ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes formed on porous support tubes. *Journal of Membrane Science*, v. 148, p. 13 - 23, 1998.

LIU, Y.; WANG, X.; ZHANG, Y.; HE, Y.; GU, X. Scale-up of NaA zeolite membranes on α -Al₂O₃ hollow fibers by a secondary growth method with vacuum seeding. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. V. 23, P. 1114–1122, 2015.

ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; GUILLOU, F.; VALTCHEV, V. Supported zeolite composite membranes synthesized by controlling the penetration or gelation of the precursor into the support pores. *Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges*, 2008.

SILVA, F.M.N. Síntese de membranas zeolíticas (mordenita/ α -alumina) utilizando os métodos de síntese hidrotérmica, dip-coating e transporte em fase vapor e avaliação na separação emulsão óleo/água. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2017.

TISCORNIA, I.; KUMAKIRI, I.; BREDESEN, R.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. Microporous titanosilicate ETS-10 membrane for high pressure CO₂ separation. *Separation and Purification Technology*, v. 73, p. 8 - 12, 2010.

WONG, W.C.; AU, L.T.Y.; ARISO, C.T.; YEUNG, K.L. Effects of synthesis parameters on the zeolite membrane growth. *Journal of Membrane Science*, v. 191, p. 143-163, 2001.

ZHANG, F.; XU, L.; HU, N.; BU, N.; ZHOU, R.; CHEN, X. Preparation of NaY zeolite membranes in fluoride media and their application in dehydration of bio-alcohols. *Separation and Purification Technology*, v. 129, p. 9–17, 2014.