

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINA PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTE DE MEMBRANA ZEOLÍTICA

A. S. Barbosa*, A. S. Barbosa, M. G. F. Rodrigues

Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia
Química, Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – 58.429-970, Campina Grande
– PB, Brasil

e-mail*: antoniellybarbosa@yahoo.com.br

RESUMO

Muito interesse tem sido despertado nas aplicações em processos usando membranas zeolíticas. As propriedades físico-químicas do suporte têm um forte efeito sobre a qualidade da membrana zeolítica. Este trabalho consiste em sintetizar e caracterizar alumina para aplicação como suporte de membrana zeolítica. Neste trabalho foi sintetizada α -alumina: 40 % de alumina; 0,2 % de PABA; 0,5 % de ácido oléico e 59,3% de álcool etílico. Moeu-se a mistura em moinho de bolas e colocou-se na estufa por 24 horas a 60°C; deixou-se repousar por 24h. A prensagem foi realizada com 4 toneladas. O material prensado foi submetido à sinterização a 1400°C/hora. Os suportes foram caracterizados por EDX, DRX e MEV. Os resultados obtidos por DRX para os suportes mostraram que eles são cristalinos e puros. Através do EDX foi possível observar que os suportes são constituídos basicamente de alumina.

Palavras-chave: Membrana zeolítica, α -alumina, caracterização.

INTRODUÇÃO

Durante as últimas três décadas, membranas e técnicas de separação por membranas têm atraído atenção de químicos, engenheiros químicos e biotécnicos devido seu princípio de separação, como exemplo o transporte seletivo e a eficiente separação quando comparada com outras tecnologias de separação ⁽¹⁾.

Os processos de separação por membranas apresentam vantagens devido a seus baixos custos em termos operacionais em longo prazo, devido à sua estabilidade química e térmica, economia de energia e seletividade, embora a fabricação de membrana inorgânica seja mais caro do que a produção de poliméricas ⁽²⁾.

A crescente demanda na elaboração de membranas microporosas termicamente estável, com alta permeabilidade e seletividade levaram a um grande interesse em controlar a estruturas de poros da membrana. Por causa da improvável relação fundamental entre seletividade e permeabilidade para as membranas poliméricas, bem como a baixa estabilidade térmica, o uso de membranas cerâmicas derivadas do processo sol-gel, em separação têm sido estudadas ⁽³⁾.

Muito interesse tem sido despertado nas aplicações em processos industriais usando as membranas zeolíticas, devido à sua estrutura cristalina e diâmetros de poros estreito. Estas características permitem a separação contínua de misturas, baseada em diferenças no tamanho e forma molecular (por exemplo, isômeros, misturas azeotrópicas) e também com base em diferentes propriedades de adsorção ⁽⁴⁾.

Vários tipos de zeólitas depositadas em suportes inorgânicos porosos (membranas zeolíticas) têm sido estudadas para a separação molecular de misturas de gás e de líquido. A separação nas membranas zeolíticas é regida pela adsorção competitiva, difusão e mecanismos de exclusão de tamanho ^(5 - 7).

As membranas zeolíticas são preparadas comumente através da síntese hidrotérmica, conduzindo ao crescimento de um filme de zeólita sobre um suporte poroso. Neste caso, o suporte cerâmico entra em contato com o gel precursor da zeólita em uma autoclave a uma determinada temperatura e por certo tempo e em condições adequadas, os cristais crescem para formar uma camada relativamente contínua de zeólita ⁽⁸⁾.

Como as propriedades físico-químicas do suporte têm um forte efeito sobre a formação da membrana, a qualidade da membrana zeolítica depende do caráter da superfície do suporte poroso. Encontram-se várias dificuldades na preparação de membranas zeolíticas, com alta qualidade, por síntese hidrotérmica direta. Vários métodos, como o método de crescimento secundário e síntese por energia de microondas têm sido desenvolvidos para melhorar a qualidade da membrana zeolítica ⁽⁹⁾.

O método de crescimento secundário para formação das membranas zeolíticas é destinado a cobrir a superfície do suporte poroso com uma camada de sementes de zeólita. Posteriormente, um tratamento hidrotérmico é realizado no suporte semeado a favor do crescimento de cristais. Esta metodologia aumenta a cinética de cristalização, evitando a etapa de nucleação. Duas importantes vantagens deste método são: (i) menor tempo de síntese é necessário para que uma camada contínua de zeólita possa crescer na superfície do suporte, (ii) a orientação preferencial dos cristais de zeólita é mais facilmente alcançada e camadas finas de zeólita são obtidas. Assim, este método apresenta vantagens em termos de reprodutibilidade e controle da estrutura da membrana, se comparado com o método de síntese hidrotérmica ⁽⁴⁾.

A estabilidade térmica é importante devido à maioria dos processos de reação ou separações, serem realizados a altas temperaturas. Sob certas condições de atmosfera, a estabilidade térmica do suporte cerâmico é modificada. A uma temperatura particular a membrana zeolítica é termicamente estável, significando dizer que suas propriedades, tais como, estrutura e resistência mecânica, especialmente estrutura do poro pode modificar ou pode ter uma modificação negligenciável ^(10 e 11).

Para obter um alto desempenho, membranas zeolíticas devem apresentar uma fina espessura e serem livres de defeitos. Muitos parâmetros afetam as propriedades da membrana, a reprodutibilidade e seu desempenho ⁽¹²⁾. O tratamento térmico é um parâmetro ainda a ser estudado, devido à membrana apresentar modificações estruturais após o tratamento térmico.

A originalidade do trabalho consiste em sintetizar suportes cerâmicos α -alumina e caracterizar por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os suportes porosos de α -alumina foram preparados utilizando o seguinte procedimento: prepararam-se 200 ml de dispersão, onde a mesma apresentou uma composição de 40 % de alumina; 0,2 % de PABA (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; umidificou-se com 7 % de água, deixou-se repousar por um dia. Pesou-se 3 g do material e colocou-se no molde. A prensagem foi realizada com 4 toneladas. Os suportes de α -alumina prensados foram submetidos à sinterização a 1400 °C por 1 hora. Os suportes cerâmicos (α -alumina) foram obtidos na forma de disco, onde os mesmos possuíam a seguinte configuração: 3,6 mm de espessura e 26,6 mm de diâmetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura da alumina passa por várias transições durante a desidratação dos hidratos na fase de aquecimento. Esta transição mostra-se importante no controle da microestrutura da alumina. A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X da α -alumina sinterizada a 1400 °C.

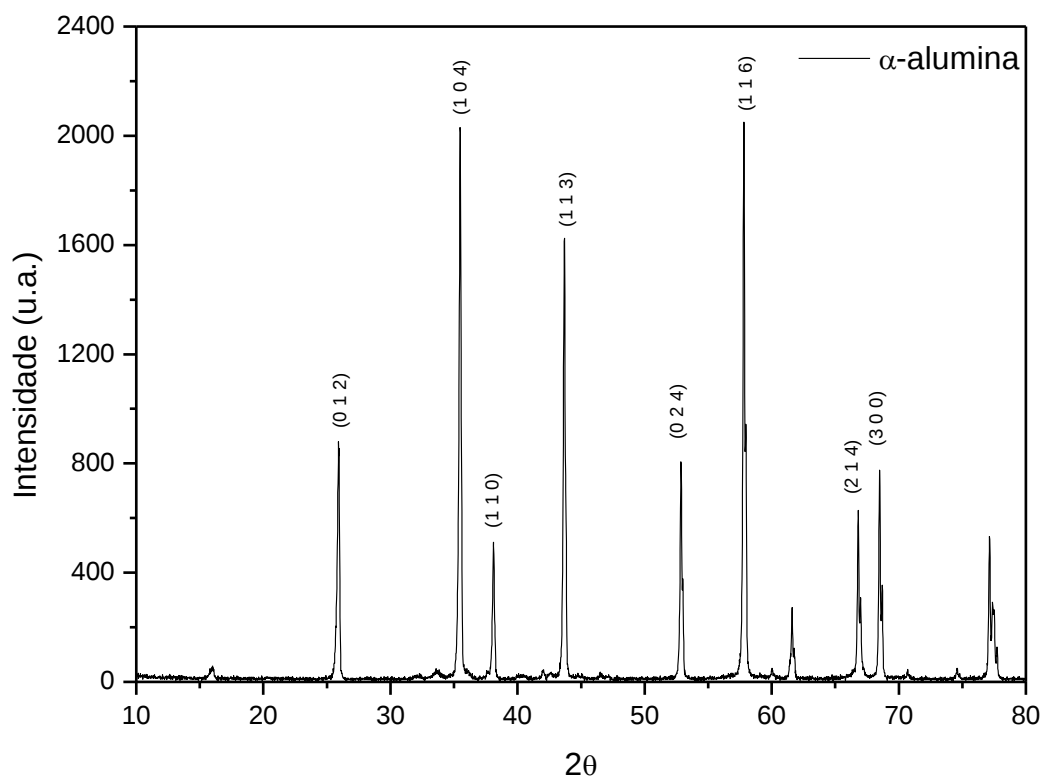


Figura 1: Difratoograma do suporte cerâmico (α -alumina).

De acordo com o difratograma da Figura 1 observa-se a formação dos picos característicos do óxido de alumínio na região correspondente a $2\theta = 25 - 80^\circ$. O difratograma do suporte cerâmico (α -alumina) encontra-se em concordância com os relatados pela literatura ⁽¹³⁾, sendo considerado característico de materiais cristalinos e puros. Quando a alumina é sinterizada a 1200°C , ou em temperaturas maiores, a fase alfa é a única fase presente ⁽¹⁴⁾.

O EDX analisa a composição química da amostra em questão e a percentagem de cada espécie dentro dela. A Tabela 1 apresenta a composição química, na forma de óxidos, do suporte cerâmico (α -alumina).

Tabela 1. Composição química do suporte cerâmico (α -alumina).

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Impurezas (%)
Suporte cerâmico	1,85	96,64	1,51

De acordo com a Tabela 1, observou-se que o suporte cerâmico é constituído basicamente de alumina (Al₂O₃) apresentando apenas 1,85% de sílica.

A micrografia obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura, referente ao suporte cerâmico (α -alumina) ampliado 10.000 vezes é mostrada na Figura 2. De acordo com a micrografia da membrana cerâmica obtida a 1400 °C, observa-se uma microestrutura heterogênea com regiões de grãos grandes e regiões de grãos pequenos de formas irregulares e presença de poros intergranulares. O tamanho dos grãos quanto à forma dos grãos apresentam estrutura heterogênea.

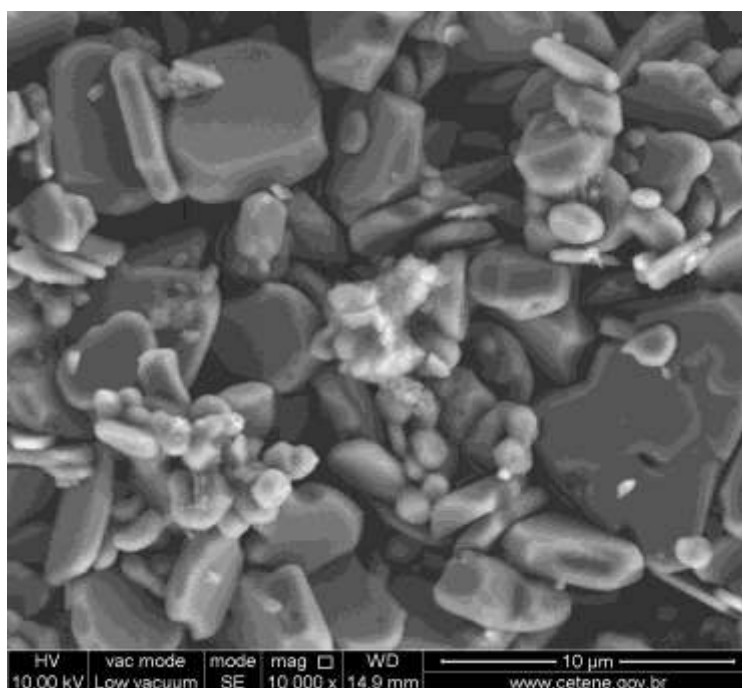


Figura 2: Micrografia do suporte cerâmico (α -alumina) com aproximação de 10.000 vezes.

De uma forma geral o suporte cerâmico (α -alumina) mostra-se de forma compacta sem apresentar fissuras sobre as camadas. Este comportamento também foi observado por ⁽¹⁵⁾.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos por DRX para os suportes cerâmicos (α -alumina) mostraram que os materiais são cristalinos, puros e são constituídos basicamente de alumina (Al_2O_3).

Por meio das micrografias dos suportes cerâmicos (α -alumina) foi possível observar microestrutura heterogênea com presença de poros intergranulares.

Também verificou-se uma microestrutura com forma compacta e sem trincas sobre as camadas.

Portanto, com bases nos resultados apresentados, os suportes (α -alumina) são promissores a serem usados como suportes cerâmicos para membranas zeolíticas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas de doutorado e a PETROBRAS pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

1. SAXENA, A.; TRIPATHI, B. P.; KUMAR, M.; SHAHI, V. K. Membrane-based techniques for the separation and purification of proteins: An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 145, p. 1 - 22, 2009.
2. 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.
3. TOPUZ, B.; ÇİFTÇIOĞLU, M. Preparation of particulate/polymeric sol–gel derived microporous silica membranes and determination of their gas permeation properties. *Journal of Membrane Science*, v. 350, p. 42 - 52, 2010.
4. 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.
5. GUILLOU, F.; ROULEAU, L.; PIRNGRUBER, G.; VALTCHEV, V. Synthesis of FAU-type zeolite membrane: An original in situ process focusing on the rheological control of gel-like precursor species. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 119, p. 1 - 8, 2009.

6. SESHADRI, S. K.; LIN, Y.S. Synthesis and water vapor separation properties of pure silica and aluminosilicate MCM-48 membranes. *Separation and Purification Technology*, v. 76, p. 261 - 267, 2011.
7. 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.
8. PERA - TITUS, M. P. Preparation, characterization and modeling of zeolite NaA membranes for the pervaporation dehydration of alcohol mixtures. Tesi doctoral presentada per En/Na, per a l'obtenció del títol de doctor/a en Química, Barcelona, 2006.
9. HUANG, A.; YANG, W. Hydrothermal synthesis of uniform and dense NaA zeolite membrane in the electric field. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 102, p. 58 - 69, 2007.
10. L. Wei; Z. Baoquan, L. Xiufeng; X. Liming, Basement Membrane Dissolution and Reassembly by Limbal Corneal Epithelial Cells Expanded on Amniotic Membrane. *Chinese J. Chem. Eng.*, v. 14, p. 31-36, 2006.
11. ARAÚJO, A.P.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese de membrana zeolítica (Y/alfa-alumina): Efeito do tratamento térmico sobre a estrutura. XXII CICAT Congresso Ibero-americano de Catálise, 2010.
12. MOTUZAS, J.; HENG, S.; ZE LAU, P.P.S.; YEUNG, K.L.; BERESNEVICIUS, Z.J.; JULBE, A. Ultra-rapid production of MFI membranes by coupling microwave-assisted synthesis with either ozone or calcination treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 99, p. 197 - 205, 2007.
13. DONG, J., LIN, Y.S., HU, M. Z. C., PEASCOE, R. A., PAYZANT, E. A.; Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 34, p. 241 - 253, 2000.
14. MARTÍN-RUIZ, M.M.; PÉREZ-MAQUEDA, L.A.; CORDERO, T.; BALEK, V.; SUBRT, J.; MURFA, N.; PASCUAL-COSP, J. High surface area α -alumina preparation by using urban waste. *Ceramics International*, v. 35, p. 2111–2117, 2009.
15. ZHAO, Q., CHU, J. N., YIN, X., YANG, Z., KONG, C., LU, A. J. Preparation of high-permeance MFI membrane with the modified secondary growth method on

the macroporous - alumina tubular support. Journal of Membrane Science. v. 320, p. 303 - 309, 2008.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALUMINA APPLICATION IN SUPPORT OF ZEOLITE MEMBRANE

ABSTRACT

Much interest has been aroused in process applications using zeolite membrane. The physicochemical properties of the support have a strong effect on the quality of zeolite membrane. This work is to synthesize and characterize alumina for use as a support for zeolite membrane. In this work was synthesized α -alumina: 40% alumina, 0.2% for PABA, 0.5% oleic acid and 59.3% ethyl alcohol. The mixture was ground in ball mill and placed in an oven for 24 hours at 60 °C, allowed to stand for 24h. The pressing was performed with 4 tons. The pressed material was subjected to sintering at 1400 °C/hour. The samples were characterized by EDX, XRD and SEM. The results for the media by XRD showed that they are crystalline and pure. By EDX was observed that the supports consist essentially of alumina.

Keywords: zeolite membrane, α -alumina, characterization.