

Síntese de zeólitas em meio fluorídrico utilizando cátions amônio e imidazólio visando a conversão de CO₂ em carbonatos cíclicos

Andressa Vieira Hilário^{*1}, Christian Wittee Lopes¹, Katia Bernardo-Gusmão¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.

^{*} andressavh1@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Um dos grandes problemas atuais enfrentados pela humanidade é o aumento da temperatura média global devido a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, particularmente o CO₂. Torna-se necessária a busca por formas de mitigar o aquecimento global e uma delas pode ser a partir da cicloadição de CO₂ a epóxidos a fim de obter carbonatos cíclicos, produto de valor agregado. Mesmo que termodinamicamente favorável, para que a cicloadição de CO₂ a epóxidos aconteça a taxas satisfatórias é necessário o emprego de um catalisador. As zeólitas são materiais cristalinos microporosos muito bem estabelecidos no mercado como catalisadores industriais eficientes e com uma ampla aplicação em reações de transformação de hidrocarbonetos devido a características como forte acidez, estrutura bem definida e elevada estabilidade hidrotérmica, além de serem eficientes na captura de gases, como o CO₂. Com isso em mente, foram utilizados dois diferentes agentes direcionadores de estrutura – cátions baseados em amônio e imidazólio – a fim de se obter zeólitas com diferentes composições para posterior aplicação na reação de cicloadição de CO₂ a óxido de propileno.

Palavras-chave: zeólitas, cicloadição de CO₂, carbonatos cíclicos.

ABSTRACT – One of the major current problems faced by humanity is the increase in global average temperature due to the emission of greenhouse gases into the atmosphere, particularly CO₂. It is necessary to search for ways to mitigate global warming, and one of them may be through the cycloaddition of CO₂ to epoxides in order to obtain cyclic carbonates, a value-added product. Even though thermodynamically favorable, to achieve satisfactory rates in the cycloaddition of CO₂ to epoxides, the use of a catalyst is necessary. Zeolites are well-established microporous crystalline materials in the market as efficient industrial catalysts with a wide range of applications in hydrocarbon transformation reactions due to characteristics such as strong acidity, well-defined structure, and high hydrothermal stability, in addition to being efficient in the capture of gases such as CO₂. With this in mind, two different structure-directing agents - ammonium and imidazolium-based cations - were used to obtain zeolites with different compositions for subsequent application in the reaction of cycloaddition of CO₂ to propylene oxide.

Keywords: zeolites, CO₂ cycloaddition, cyclic carbonates.

Introdução

A emissão de gases de efeito estufa na atmosfera é um dos maiores problemas que a humanidade enfrenta atualmente. O principal gás de efeito estufa é o dióxido de carbono (CO₂), responsável por 74% das emissões, sendo que a vasta maioria - 89% - é proveniente do uso de combustíveis fósseis, especialmente para fins como a geração de eletricidade e calor, o transporte, a fabricação e consumo de bens em geral. Como consequência dessas emissões, tem-se o aumento da temperatura média global (1).

Alcançar a neutralidade de carbono é uma das formas de mitigar o aquecimento global, o que se resume em alcançar um valor líquido zero de emissões antropogênicas de CO₂. Isso pode ser atingido mediante à absorção equivalente da mesma quantidade emitida (2). Abordagens diversificadas deverão ser empregadas a fim de obter a neutralidade de carbono. Uma delas é que vem a ser objeto de estudo deste trabalho é a cicloadição de CO₂ a epóxidos visando obter carbonatos cíclicos. Apesar de termodinamicamente favorável, esta reação requer um catalisador para que ocorra a taxas satisfatórias (3).

Há mais de 50 anos, as zeólitas tem sido amplamente utilizadas como catalisadores nos mais importantes processos industriais, tendo consumo anual estimado de aproximadamente 250.000 toneladas métricas por ano. A exemplo, são utilizadas na conversão de hidrocarbonetos (alquilação, craqueamento, hidrocrackeamento, isomerização, etc) e são conhecidas por suas propriedades estruturais eficientes na captura de gases, como o CO₂. Características como elevada acidez, estrutura bem definida, e excelente estabilidade hidrotérmica possibilitam a ampla demanda desses materiais cristalinos microporosos. São comumente preparadas a partir de géis de aluminossilicatos na presença de agentes direcionadores de estrutura (SDAs) – que podem ser cátions inorgânicos e/ou orgânicos (OSDAs) – em meio básico ou fluorídrico sob condições hidrotérmicas (4-5).

A partir da introdução de moléculas orgânicas nos géis de síntese de zeólitas houve um salto no número de novas estruturas zeolíticas obtidas. A escolha dos OSDAs é de fundamental importância na síntese de uma zeólita, haja vista que eles têm como papel direcionar a estrutura de uma

zeólita específica, cuja qual não se formaria na sua ausência. Além disso, ele pode desempenhar um efeito modelo, onde é possível configurar a estrutura a ser obtida a partir da sua relação com o tamanho e a forma do OSDA empregado (6).

Neste trabalho, foram utilizados cátions orgânicos amônio e imidazólio como OSDAs de zeólitas objetivando obter novas zeólitas e/ou novas rotas de síntese para zeólitas já existentes. Foram sintetizados materiais puramente silícicos, aluminossilicatos e titanossilicatos com diferentes relações H_2O/Si . Os catalisadores obtidos serão posteriormente testados na reação de cicloadição de CO_2 a óxido de propileno.

Experimental

Síntese do OSDA1

O OSDA1 foi sintetizado a partir da mistura de 2 mol de 1-metilimidazol e 1 mol de α, α' -dibromo-p-xileno em 50 mL de acetonitrila (**Figura 1**). A reação foi mantida sob refluxo a 90 °C em atmosfera de argônio pelo período de 24 h. Finalizada a reação, a acetonitrila foi separada a vácuo. O produto passou por 2 lavagens de 100 mL cada com acetona p.a. e foi seco a vácuo até peso constante.

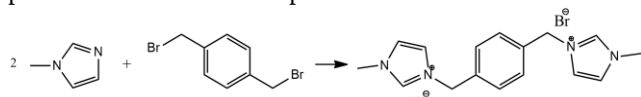


Figura 1. Representação da síntese do OSDA1.

Síntese do OSDA2

Para síntese do OSDA2 foram utilizados 2 mol de trietilamina e 1 mol de α, α' -dibromo-p-xileno em 50 mL de acetonitrila (**Figura 2**). A reação foi realizada a 90 °C sob refluxo e atmosfera de argônio por 24 h. As etapas de lavagem e secagem foram as mesmas utilizadas para o OSDA1.

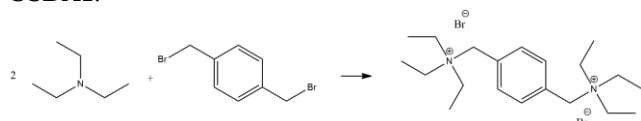


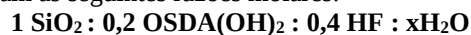
Figura 2. Representação da síntese do OSDA2.

Síntese das zeólitas

A primeira etapa da síntese consistiu na troca do ânion brometo (Br^-) de ambos os cátions por ânions hidroxila (OH^-). A troca foi realizada a partir da solubilização dos OSDAs em 50 mL de água e mantido sob agitação com uma resina de troca iônica (Amberlite® IRN78 OH) por 24 h. Passado este período, a resina foi separada por filtração a pressão reduzida. As soluções foram submetidas a titulação ácido-base para quantificar OH^- , concentração da solução por rotaevaporação e, por fim, passaram novamente por titulação.

Para zeólitas puramente silícicas, a segunda etapa consistiu na mistura das soluções aquosas dos OSDAs obtidas na primeira etapa com a fonte de SiO_2 , que neste caso foi o tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura reacional

foi mantida sob agitação a temperatura ambiente para evaporação de água (H_2O), a fim de atingir as concentrações desejadas dos géis de síntese. Ao final, foi adicionado ácido fluorídrico (HF 40%) e o gel foi homogeneizado. As sínteses obedeceram às seguintes razões molares:



Onde x representa as razões molares 5, 10 e 15. Os géis de síntese foram separados em duas autoclaves de aço inoxidável revestidas internamente de teflon e mantidas em estufa com agitação de 40 rpm a 150 °C, uma por 7 dias e a outra por 11 dias. Os catalisadores obtidos foram posteriormente lavados com 500 mL de água a 80 °C e 30 mL de acetona p.a., filtrados a vácuo e secos em estufa a 60 °C por 24 h.

Além dos materiais puramente silícicos, foram realizados testes visando a obtenção de aluminossilicatos e titanossilicatos a partir das mesmas condições de sínteses relatadas anteriormente. Para tal, foram utilizados isopropóxido de alumínio e butóxido de titânio, respectivamente, nas razões molares 0,04 ($1 SiO_2 : 0,04 M M = Si$ ou Al).

Técnicas de caracterização

Os OSDAs obtidos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e análise elementar de CHN.

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear no estado sólido (MAS-NMR) de ^{13}C , adsorção/dessorção de N_2 , análise elementar de CHN, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Análises de adsorção de CO_2 estão em andamento.

Resultados e Discussão

A **Tabela 1** apresenta os resultados obtidos para cada uma das sínteses realizadas com o OSDA1. É possível observar somente a formação da fase MTW nas sínteses realizadas em distintas razões H_2O/Si com o OSDA baseado no cátion imidazólio.

Tabela 1. Resultados obtidos a partir do emprego do OSDA1.

OSDA1	$H_2O/Si = 5$	$H_2O/Si = 10$	$H_2O/Si = 15$
SiO_2	MTW	amorfo	amorfo
$Si/Al = 25$	n.d.	n.d.	n.d.
$Si/Ti = 25$	n.d.	n.d.	n.d.

n.d. = não determinado.

Os difratogramas de raios X de alguns sólidos mostrados na **Tabela 1** são apresentados na **Figura 3**.

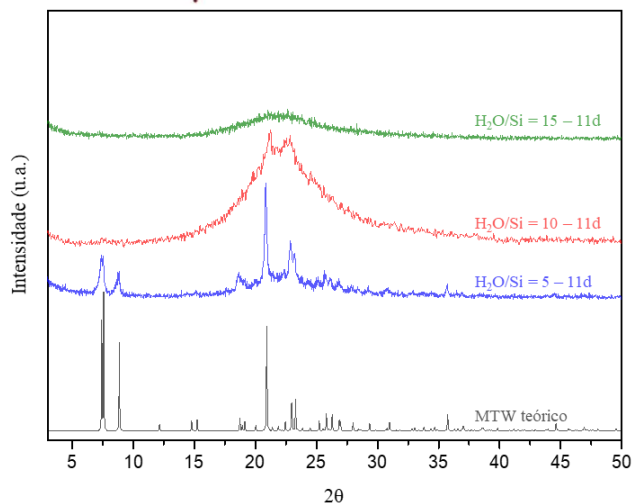


Figura 3. Difratogramas de raios X das sínteses empregando o OSDA1.

Como pode ser observado, os padrões de difração quando utilizada uma relação de $H_2O/Si = 5$ corresponde ao padrão teórico da zeólita de poro grande MTW em sua forma puramente silícica. Ao aumentar a razão H_2O/Si para 10 o sólido formado é majoritariamente amorfo com somente algumas reflexões entre $20-25^\circ$ (2θ) relativas à formação inicial da fase MTW. Ao utilizar a razão $H_2O/Si = 15$, somente sólidos amorfos foram obtidos. A topologia MTW é formada por canais unidirecionais e já foi obtida previamente utilizando uma série de cátions imidazólio (7-8). A obtenção de um material unidirecional não é surpreendente devido a forma do OSDA1 que propicia a acomodação do mesmo em canais. A obtenção de uma zeólita de poro grande também era esperada devido as restrições geométricas da molécula do direcionador.

A Tabela 2 apresenta os resultados dos testes realizados até o presente momento utilizando o OSDA2. Pode-se observar a formação da zeólita SSZ-31, de topologia *STO, em diversas composições de gel de síntese. A topologia *STO é do grupo das zeólitas desordenadas. Assim como a zeólita Beta, a SSZ-31 possui diferentes polimorfos, os quais repercutem significativamente nos padrões de difração de raios X (9).

Tabela 2. Resultados obtidos a partir do emprego do OSDA2.

OSDA2	$H_2O/Si = 5$	$H_2O/Si = 10$	$H_2O/Si = 15$
SiO_2	STO	STO	STO
$Si/Al = 25$	Amorfo	Amorfo	STO
$Si/Ti = 25$	Amorfo	n.d.	n.d.

n.d. = não determinado.

A Figura 4 apresenta os padrões de difração de raios X das zeólitas de poro grande de topologia *STO obtidas em razões $H_2O/Si = 5, 10$ e 15 . Para as razões 5 e 15 foi verificado que os materiais não apresentam todas as reflexões características da fase *STO por serem menos

cristalinas em relação a amostra obtida com razão $H_2O/Si = 10$ ou com tamanho de partícula consideravelmente menor. Ainda, os picos entre $3-10^\circ$ (2θ) na zeólita obtida com $H_2O/Si = 10$ encontram-se solapados no difratograma enquanto para outras amostras os mesmos encontram-se separados. Isto é um forte indicio da presença de diferentes proporções dos polimorfos de *STO. A inserção de uma fonte de alumínio no gel de síntese foi efetiva na razão $H_2O/Si = 15$, formando a fase Al-STO. A utilização do OSDA2 foi reportada por Zones e colaboradores na síntese da zeólita SSZ-43, a qual possui uma forte competição com a fase *STO quando outros agentes direcionadores de estrutura são utilizados e em diferentes composições de gel de síntese (10). No presente trabalho, o OSDA2 mostrou ser bastante seletivo a fase *STO em meio fluorídrico.

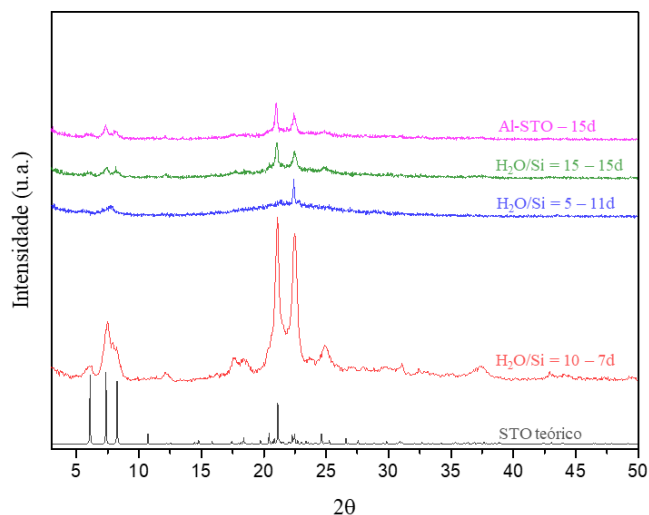


Figura 4. Difratogramas de raios X das sínteses empregando o OSDA2.

Na Figura 5 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das zeólitas MTW e *STO. As isotermas são caracterizadas por serem uma mistura dos tipos I e IV, ou seja, com características de materiais micro apresentando mesoporos interpartícula. As zeólitas MTW e *STO apresentaram áreas específicas (S_{BET}) de 48,5 e 69,1 m^2/g , respectivamente. Pode-se verificar uma redução significativa das áreas específicas em relação as áreas comumente observadas para materiais zeolíticos. Tal comportamento era esperado devido a presença dos cátions orgânicos nos poros dos materiais, os quais bloqueiam o acesso as moléculas de nitrogênio. A maior S_{BET} para a zeólita de topologia *STO deve-se ao maior volume que pode ser inserido no interior desta estrutura em relação à MTW (11).

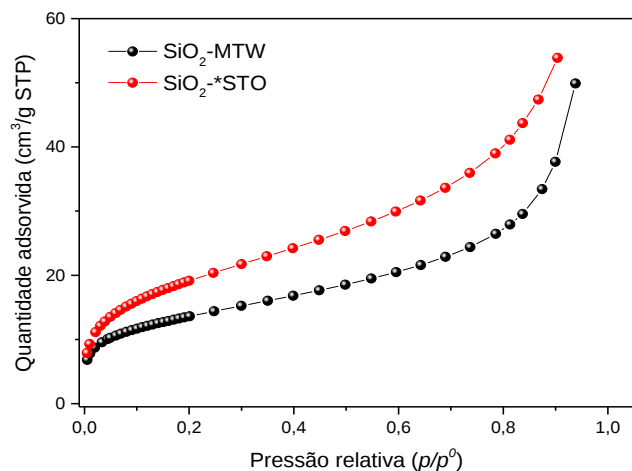


Figura 5. Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para as zeólitas MTW e *STO puramente silícicas.

As zeólitas e os OSDAs foram submetidos a técnica de RMN de ¹³C no estado sólido e os resultados corroboram com as isotermas de adsorção/dessorção de N₂, haja visto que foi possível comprovar que os OSDA1 e OSDA2 encontram-se intactos dentro dos poros das zeólitas (**Figura 6**).

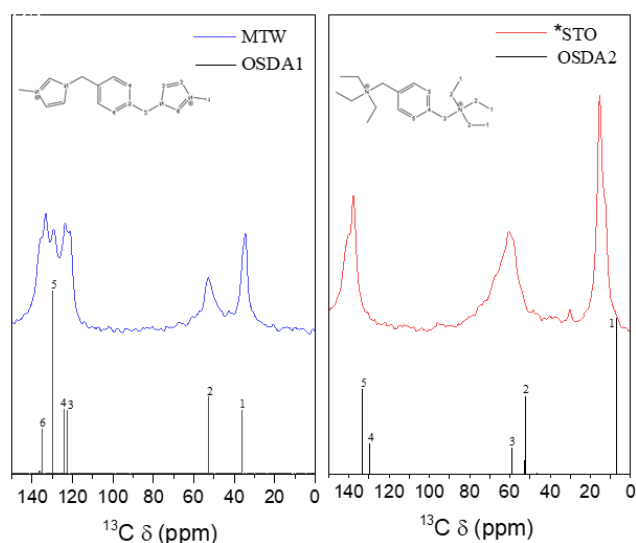


Figura 6. RMN de ¹³C do OSDA1 e zeólita MTW (esquerda) e OSDA2 e zeólita *STO (direita).

A **Tabela 2** apresenta os resultados obtidos a partir da análise elementar de CHN. Foi verificado que as razões C/N foram ligeiramente maiores nos materiais zeolíticos logo após a síntese do que nos OSDAs, sugerindo que os cátions estão intactos no interior dos poros das zeólitas (confirmado por ¹³C MAS-NMR), porém com presença de matéria orgânica adicional.

Tabela 2. Resultados obtidos a partir da análise elementar CNH.

Amostra	C (%)	N (%)	C/N
OSDA1	44,6	13,1	3,9
MTW	4,9	1,1	4,8
OSDA2	50,9	6,3	9,4
*STO	9,2	1,0	10,4

As análises de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas MTW e *STO (**Figuras 7a e b**, respectivamente) confirmaram que as zeólitas possuem morfologia na forma de bastões, característica de suas topologias. Ainda, a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão da zeólita MTW (**Figuras 7c e d**) é possível observar seus característicos canais unidirecionais.

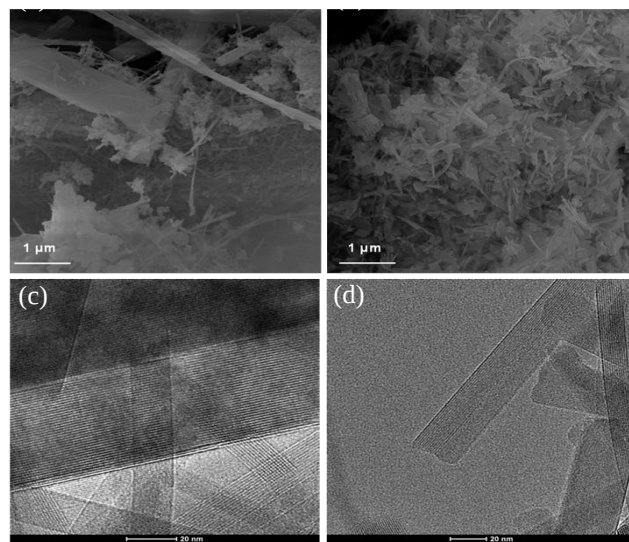


Figura 7. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das zeólitas MTW (a) e *STO (b) e de transmissão da zeólita MTW (c-d).

Conclusões

Zeólitas de poro grande de composição puramente silícicas e aluminossilicatos foram obtidas empregando agentes direcionadores de estrutura dicatiónicos baseados em cátions amônio e imidazólio. A partir do emprego do OSDA1 foi obtida a zeólita MTW, quando utilizado o OSDA2 nas mesmas condições de síntese foi obtida a zeólita desordenada STO. A inserção de alumínio no gel de síntese no caso em que se utilizou o OSDA2 foi efetiva, formando Al-STO. Pode-se constatar que o OSDA2, baseado em cátions amônio, foi altamente seletivo na formação da fase *STO. As técnicas de caracterização confirmaram a incorporação dos cátions orgânicos no interior das zeólitas, comprovando seu papel como agente direcionador de estrutura.



Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS), à Agência Nacional do Petróleo (ANP) e a FAPERGS (número 22/2551-0000, fomentadoras do presente projeto. O Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) da UFRN é agradecido pelas análises de adsorção de CO₂ e MEV e o Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS é agradecido pelas análises de MET.

Referências

1. World Resources Institute. Disponível em: <https://www.wribrasil.org.br/noticias/4-graficos-para-entender-emissoes-de-gases-de-efeito-estufa-por-pais-e-por-setor>. Acesso em 07/05/2023.
2. World Resources Institute. Disponível em: <https://www.wri.org/insights/informacoes-internas-um-glossario-para-entender-diferentes-propostas-para-uma-meta-de>. Acesso em 07/05/2023.
3. P. P. Pescarmona, *Cur. Opin. Green Sustain. Chem.*, **2021**, 29, 100457.
4. M. J. Mendoza-Castro; E. Oliveira-Jardim; N. T. Ramírez-Marquez; C. A. Trujillo; N. Linares; J. García-Martínez, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 5163-5171.
5. M. Stöcker, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 257–292.
6. L. G. Hortigüela; M. Á. Cambor; *Springer, Cham*, **2017**, 1-4.
7. A. Rojas; M. L. San-Roman, C. M. Zicovich-Wilson; M. A. Cambor, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 729-738.
8. A. Rojas, L. Gómez-Hortigüela, M. A. Cambor; *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2562.
9. H. V. Koningsveld, R. F. Lobo, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 10983-10989.
10. M. Roslova; V. J. Cybulskis; M. E. Davis; S. I. Zones; X. Zou; D. Xie, *Angew. Chem. Int.* **2022**, 61, e202115087.
11. International Zeolites Association. Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em: 14/05/2023.