

ANÁLISE DA ESTABILIDADE QUÍMICA DE ÍONS PRATA IMOBILIZADOS EM ZEÓLITA NaX INCOPORADOS EM MEMBRANAS DE CARBONO E SUA PERFORMANCE

LK SCHINDEL¹, RV GONÇALVES¹, IC TESSARO¹, NR MARCILIO¹, AR MUNIZ¹, LD POLLO¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: lucas_schindel_pro@yahoo.com.br

RESUMO – Membranas de carbono vêm ganhando destaque para a separação de insumos gasosos. Visando melhorar as propriedades de separação destas membranas para misturas de parafinas e olefinas, a zeólita Faujasita X sódica foi modificada com íons prata e impregnada nestas membranas. Cerca de 80 % dos sítios contendo sódio foram substituídos por íons prata. A zeólita se mostrou eficiente na estabilização dos íons prata após aquecimento em processo análogo à pirólise das membranas. Na formação das membranas de carbono ocorreu a redução a prata metálica, observada via técnica de XPS, devido à interação das zeólitas com a solução polimérica precursora e com os subprodutos de pirólise. Membranas contendo zeólita modificada com prata apresentaram seletividades de 8,7 para os gases etano e etileno, em comparação com a seletividade de 2,8 para a zeólita não trocada, indicando potencial aplicação dessa membrana na separação de olefinas e parafinas leves.

1 INTRODUÇÃO

A destilação criogênica de parafinas e olefinas leves está entre os processos energeticamente mais intensivos na indústria petroquímica. Com o intuito de reduzir o consumo energético, novos processos e materiais vêm sendo desenvolvidos. As membranas de carbono (MCs) são barreiras altamente seletivas, permitindo a purificação de correntes gasosas com maior eficiência e menor custo energético em comparação com processos convencionais. Além disso, as MCs apresentam alta resistência térmica e química, com potencial aplicação em ambientes onde membranas poliméricas não são adequadas. Visando aprimorar as propriedades de separação das MCs, diversos parâmetros podem ser ajustados, como o polímero precursor utilizado, a temperatura e a taxa de aquecimento empregados na etapa de pirólise. Outra opção é a inserção de cargas à MC, permitindo modificar a estrutura do material e adicionar novas propriedades de interesse. São utilizados como cargas o carvão ativado, o óxido de grafeno (Chuah *et al.*, 2021), os nanotubos de carbono (Li *et al.*, 2017), os silicatos (Yang *et al.*, 2021) e as zeólitas (Widiastuti *et al.*, 2021). Esta última classe de materiais apresenta características promissoras para a separação de parafinas e olefinas leves. As zeólitas possuem cátions de compensação, de elevada mobilidade, em sua estrutura e podem ser substituídos por cátions de interesse através de um processo de troca iônica.

Cátions prata (Ag^+) proporcionam uma interação preferencial com as olefinas, resultante da interação entre a ligação π e o orbital d da prata. Contudo, o Ag^+ é reduzido à prata metálica devido a interações com a matriz da membrana, o que reduz a performance da membrana. Visando contornar esse problema, Ag^+ pode ser imobilizado em zeólitas através da troca iônica, permitindo a preservação do estado de oxidação. Sakai *et al.* (2019) produziram membranas zeolíticas a partir da Faujasita X (NaX) modificada com prata, obtendo seletividades entre 10 e 90 para os gases propano e propileno. O elevado desempenho foi mantido mesmo após longos períodos de uso. Visando a melhoria das propriedades de separação em MCs, neste trabalho se propõe a incorporação de cátions prata em zeólitas NaX e sua inserção como carga em MCs, monitorando a estabilidade química do íon prata durante o processo de formação das membranas, além da análise do desempenho das MCs produzidas na separação de eteno/etano.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

Para a síntese de zeólitas foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH – P.A., Cromato Produtos Químicos LTDA, Brasil), aluminato de sódio (NaAl_2O_3 – 50 – 56 % Al_2O_3 , 40 – 45 % Na_2O , Sigma Aldrich, Alemanha) e sílica Aerosil (SiO_2 – Sigma Aldrich, EUA). Para a troca iônica, nitrato de prata (AgNO_3 – Sigma Aldrich, EUA). Para a formação de MCs, poli(éter imida) (PEI – Sabic, Arábia Saudita) e 1-metil-2-pirrolidona (NMP – 99,92 %, Neon, Brasil), além das zeólitas sintetizadas, Faujasita X sódica (NaX) e modificada com prata (AgX).

2.2 Síntese da Faujasita

A síntese zeolítica seguiu a metodologia proposta por Zhan *et al.* (2002). NaOH (5,34 g) foi dissolvido em água deionizada (50 g), seguido pela adição de NaAl_2O_3 (2,42 g). Após homogeneização, a solução foi vertida sobre sílica Aerosil (3,43 g), em reator encamisado. Manteve-se agitação de 250 rpm a 60 °C por 96 h. Após, a zeólita formada foi centrifugada, desprezado o sobrenadante, e o precipitado lavado com água deionizada. O processo foi repetido até que a solução de lavagem atingisse um pH igual a 8. O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 8 h, peneirado a 320 mesh e armazenado para uso posterior.

2.3 Modificação da Faujasita com Prata

Para a inserção de Ag^+ na estrutura zeolítica, preparou-se um banho de troca iônica a 0,18 M de AgNO_3 . Utilizou-se 20 ml de solução para cada grama de zeólita. A temperatura foi mantida a 25 °C ao longo de 10 h, sob agitação a 250 rpm. Após, a suspensão foi filtrada com uso um funil de Büchner. Água deionizada foi utilizada para lavar a prata não trocada, presente na superfície da zeólita. Para averiguar a eficiência da lavagem, foi utilizado HCl. A lavagem foi promovida até não ser detectada a formação de AgCl na solução de lavagem. A zeólita resultante foi seca a 60 °C por 8 h, peneirada a 320 mesh e armazenada para uso posterior.

2.4 Formação da Dispersão Precursora

As zeólitas previamente preparadas (NaX ou AgX) foram inseridas na matriz de MCs através de metodologia adaptada de Zarshenas *et al.* (2016). Preparou-se uma solução contendo PEI (33,4 %) solubilizada em NMP. Zeólitas foram suspensas em uma alíquota de NMP igual à utilizada no preparo da solução polimérica, sendo formada uma suspensão contendo 0,25 % de zeólitas. Um quarto da solução polimérica foi vertida para o frasco contendo a dispersão de zeólitas, submetida à agitação por 30 min e ao ultrassom por mais 30 min. Após, uma nova alíquota de um quarto da solução polimérica foi vertida à dispersão e o processo se repetiu até

que toda a solução fosse adicionada à dispersão. Ao final, obteve-se uma dispersão contendo 20 % de PEI, 0,1 % de zeólitas e 79,9 % de NMP. Para fins de comparação, uma solução polimérica precursora foi preparada pela solubilização de PEI (20 %) em NMP, sem zeólitas, nas mesmas condições que a solução polimérica anterior. As quantidades de polímero, solvente e zeólitas estão em base mássica.

2.5 Recobrimento dos suportes

As dispersões e solução produzidas foram utilizadas no recobrimento de suportes cerâmicos planos de alumina de 3,5 cm de diâmetro. O suporte foi acoplado a um equipamento de *spin coating*, desenvolvido pelo grupo de trabalho, que permite a rotação do suporte a velocidade constante. A dispersão polimérica contendo zeólitas foi adicionada sobre o suporte em rotação. Após 2 min, adicionou-se outra alíquota de dispersão sobre o suporte. As membranas recobertas foram submetidas à secagem a 90 °C, visando a remoção completa do solvente. Amostras não-suportadas foram produzidas para análises de caracterização. Para tanto, uma alíquota da dispersão foi despejada sobre uma placa de vidro e espalhada com o auxílio de uma faca com abertura de 0,2 mm, submetida à secagem nas mesmas condições. Filmes poliméricos contendo NaX, AgX e sem a presença de zeólitas foram denominados FP_PEI-NaX, FP_PEI-AgX e FP_PEI, respectivamente.

2.6 Formação das Membranas de Carbono

Para a formação das MCs foi promovida a pirólise dos filmes suportados e não-suportados, sob atmosfera controlada de N₂ (2 ml/min). Iniciou-se a 90 °C, mantido por 30 min; a seguir, um aquecimento até 400 °C a uma taxa de 3 °C/min; um patamar isotérmico a 400 °C por 120 min; aquecimento até 700 °C a uma taxa de 3 °C/min; um patamar isotérmico a 700 °C, por 30 min. As MC contendo NaX, AgX e sem a presença de zeólitas foram denominadas MC_PEI-NaX, MC_PEI-AgX e MC_PEI, respectivamente. Adicionalmente, zeólitas AgX foram submetidas às mesmas condições de pirólise, de modo a avaliar a estabilidade dos íons Ag⁺ ao processo de aquecimento, denominadas AgX-700.

2.7 Caracterização e Permeação de Gases

Etano e etileno puros foram permeados através da estrutura das MCs, de modo a avaliar suas propriedades de transporte e performance de separação. As MCs produzidas foram acopladas ao sistema de permeação, que foi evacuado por 20 min. Manteve-se uma pressão à montante da membrana igual a 5 bar. O incremento de pressão à jusante foi monitorado com o uso de um transdutor de pressão, permitindo calcular a permeância e a seletividade ideal apresentada pelos materiais analisados. A permeância de cada gás é dada pela Equação 1:

$$\frac{P}{l} = \frac{dP}{dt} \cdot \frac{V}{A} \cdot \frac{T_{CNTP}}{T \cdot P_{CNTP}} \quad (1)$$

em que (P/l) é a permeância, em GPU (*Gas Permeation Unity*), dP/dt é a taxa de variação da pressão, monitorada pelo transdutor, V é o volume da câmara de permeado (cm³), A é a área da MC (cm²), T é a temperatura (K), T_{CNTP} e P_{CNTP} são a temperatura (K) e a pressão (cmHg) nas condições normais de temperatura e pressão. Já a seletividade ideal é dada pela Equação 2:

$$\alpha_{i,j} = \frac{(P_i/l)}{(P_j/l)} \quad (2)$$

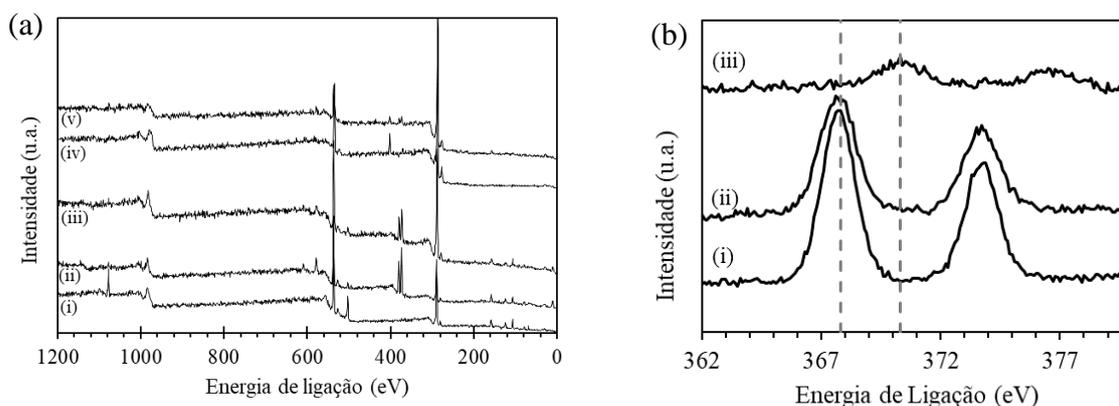
A estabilidade química da prata foi observada através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Foram analisadas amostras de zeólitas NaX, AgX e AgX-700, o filme polimérico FP_PEI-AgX e a membrana MC_PEI-AgX.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estabilidade Química da Prata

Na análise de XPS (Figura 1 – a-i) observa-se a caracterização da amostra de NaX formada. São notados os seguintes picos: 150 eV e 99 eV, característicos dos orbitais 2s e 2p do Si, em zona característica de óxidos de silício; 118 eV e 73 eV, dos orbitais 2s e 2p do Al, característico de óxidos de alumínio; 532 eV e 983,6 eV, oriundos do orbital 1s do O e um elétron Auger; 1072 eV e 507,6 eV, característicos do orbital 1s do Na e de um elétron Auger. A integração destes picos indica uma composição de 6,6 % de Na, 17,0 % de Si, 14,2 % de Al e 62,1 % de O. Esta proporção indica uma razão Si/Al de 1,2, permitindo classificar esta zeólita como uma Faujasita do tipo X.

Figura 1 – Análises de XPS (a) (i) zeólita NaX, (ii) zeólita AgX, (iii) zeólita AgX após aquecimento a 700 °C, (iv) precursor polimérico contendo zeólitas AgX e (v) membrana de carbono contendo AgX; (b) ampliação na região entre 362 e 380 eV de (i) zeólita faujasita X modificada com prata antes e (ii) após aquecimento a 700 °C e (iii) membrana de carbono contendo zeólita faujasita X modificada com prata.



A amostra de AgX (Figura 1 – a-ii) revelou picos semelhantes aos encontrados na análise de NaX, exceto pelos picos relacionados ao sódio. Após a troca iônica foram identificados picos de Ag correspondentes ao orbital 3d, com acoplamentos spin-órbita 3/2 e 5/2, centrados em 373 eV e 367,8 eV. A presença de um pico correspondente ao orbital $Ag3d^{5/2}$ em torno de 367,5 eV (Briggs; Seah, 1995) indica a presença de íons Ag^+ e evidencia a eficiência do processo de troca iônica. Essa região dos picos relativos ao orbital 3d pode ser melhor visualizada na Figura 1 – b-i, que apresenta uma ampliação dessas bandas. Além disso, foi observado um pico em 3 eV, correspondente ao orbital 4p da Ag. A amostra apresentou composição de 1,8 % de Na e 5,19 % de Ag. Este resultado indica que o processo de troca foi eficiente, permitindo a substituição de cerca de 80 % dos íons sódio por íons prata.

O espectro de XPS para a zeólita AgX-700, na ausência de matriz polimérica (Figura 1 – a-iii), apresenta os mesmos picos observados para a amostra de AgX antes do aquecimento, sem deslocamentos nos picos referentes à prata. Este resultado indica que os íons Ag^+ foram estabilizados adequadamente na estrutura zeolítica, evitando a redução para Ag^0 , demonstrando que a zeólita AgX apresenta potencial de uso como carga em MCs.

No espectro iv da Figura 1-a (FP_PEI-AgX), nota-se um pico em 1072 eV, do orbital 1s do N, presente nos grupamentos imida da PEI. Não foram identificados picos relativos à prata devido à baixa concentração de zeólitas utilizada na formação do filme, ocasionando a redução na intensidade dos picos. Embora ausentes neste espectro, picos relativos à Ag são evidenciados no espectro da Figura 1 - a-v (MC_PEI-AgX). Como esta amostra é oriunda da pirólise de

amostras idênticas às utilizadas para análise da FP_PEI-AgX, este resultado nos permite concluir que a prata se encontra presente na amostra FP_PEI-AgX, embora não seja detectada.

Observa-se, no espectro gerado da amostra de MC-PEI-AgX (Figura 1 – a-v), uma redução do pico relativo ao nitrogênio, em 399 eV, devido ao processo de pirólise, capaz de promover a liberação de heteroátomos durante o processo de transformação da estrutura. Este pico, contudo, não desaparece completamente, indicando a presença residual de N na amostra de FC. Ainda, é possível observar a presença dos picos relativos aos orbitais 3d da Ag. A energia na qual se encontra centrado o pico $Ag3d^{5/2}$ passou de 367,8 eV para 370,3 eV (Figura 1 – b - iii), indicando mudanças no grau de oxidação da Ag devido à interação da zeólita com a solução polimérica e ao processo de pirólise. De fato, a Ag^0 possui pico relativo ao orbital $3d^{5/2}$ centrado em 368,2 eV. Acredita-se que esta redução ocorreu devido ao contato dos cátions Ag^+ com o solvente utilizado no processo de formação da dispersão precursora. O NMP possui um grupamento pirrol, caracterizado por ser um forte doador de elétrons. Já a Ag^+ é um aceptor de elétrons forte e se reduz facilmente. Ainda, a redução a Ag^0 pode ser explicada devido à interação com espécies altamente reativas, como radicais livres, formadas durante o processo de pirólise.

A análise de XPS, contudo, é uma análise de superfície, com baixa penetração na amostra. Dessa forma, informações sobre a Ag presente no interior da estrutura não são obtidas. Uma alternativa para resultados mais assertivos seria o uso de espectroscopia de absorção de raios X na borda de absorção fina, que utiliza raios X duros.

3.2 Permeação de Gases

O desempenho das MCs produzidas foi analisado pela permeação de etano e etileno puros, como pode ser observado na Tabela 2. As membranas compostas apenas por precursor polimérico PEI não apresentaram seletividade para o par de gases analisado. Este comportamento se deve à similaridade entre os gases etano e etileno, que apresentam diâmetros cinéticos próximos, de 4,44 Å e 4,16 Å, respectivamente, e condensabilidade semelhante.

Tabela 2 – Desempenho de membranas de carbono

Membrana	Permeância (GPU)		Seletividade Ideal
	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4/C_2H_6
MC_PEI	0,59	0,63	1,1
MC_PEI-NaX	0,04	0,01	2,8
MC_PEI-AgX	0,31	0,04	8,7

A adição de zeólitas NaX à estrutura da membrana promoveu uma redução na permeância do material a ambos os gases. Estas zeólitas possuem uma janela central com um diâmetro de 13 Å que pode ser acessado por espécies gasosas. Contudo, a presença dos cátions sódio e outros interferentes, produzidos durante o processo de pirólise e aderidos às zeólitas, podem reduzir o caminho livre para a permeação, tornando a região pouco permeável. A restrição no caminho também pode explicar a maior permeância do etileno, de menor diâmetro cinético.

A utilização de zeólitas AgX resultou em um aumento significativo na permeância ao etileno, em comparação ao uso de NaX, enquanto o etano manteve sua baixa permeância. Como resultado, a seletividade foi aprimorada de 2,8 para 8,7, uma melhora de aproximadamente três vezes. A seletividade é atribuída ao fenômeno de difusão facilitada, em que uma espécie

permeante é afetada pelo material da membrana, enquanto a outra é dificultada e permeia mais lentamente. Embora esse mecanismo ocorra com maior força em íons Ag^+ , a prata metálica pode ter comportamento análogo, especialmente na forma de nanopartículas. Nesse caso, a carga elétrica do material é levemente deslocada, formando regiões carregadas positivamente que interagem com a ligação dupla das olefinas. Mesmo que haja redução dos íons Ag^+ a Ag^0 , como observado na análise de XPS, a prata ainda se mostrou eficiente no transporte do etileno.

4 CONCLUSÃO

A análise de XPS permite observar que a síntese de zeólitas NaX, e sua modificação com Ag^+ , ocorreu com sucesso. A zeólita é capaz de estabilizar quimicamente íons Ag^+ em um processo de aquecimento, sob atmosfera inerte, impedindo sua redução. A inserção de zeólita AgX em matriz de carbono, contudo, reduz os íons Ag^+ a Ag^0 possivelmente devido a interações da prata com o solvente NMP e com espécies reativas formadas no processo de pirólise. Apesar da redução, zeólitas AgX foram capazes de proporcionar seletividade a MCs formadas a partir da pirólise da PEI, permitindo um incremento na seletividade para os gases etano e etileno.

5 REFERÊNCIAS

BRIGGS D, SEAH MP, Practical surface analysis, auger and x-ray photoelectron spectroscopy. Chichester, Editora John Wiley and Sons Ltd, 1995.

CHUAH YC, LEE J, SONG J, BAE T, Carbon molecular sieve membranes comprising graphene oxide and porous carbon for CO_2/N_2 separation. Membranes, v. 11, 2021.

LI J, CHENG P, LIN M, WEY M, TSENG H, Uniformity control and ultra-micropore development of tubular carbon membrane for light gas separation, AIChE Journal, v. 66, 2017.

SAKAI M, SASAKI Y, TOMONO T, SESHIMO M, MATSUKATA M, Olefin selective Ag-exchanged X-type zeolite membrane for propylene/propane and ethylene/ethane separation. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 11, p. 4145-4151, 2019.

WANG X, WU Y, PENG J, WU Y, XIAO J, XIA Q, LI Z, Novel glucosamine-based carbon adsorbents with high capacity and its enhanced mechanism of preferential adsorption of C_2H_6 over C_2H_4 . Chemical Engineering Journal, v. 358, p. 1114-1125, 2019.

WIDIASTUTI N, WIDYANTO AR, CARALIN IS, GUNAWAN T, WIJIYANTI R, SALLEH WNW, ISMAIL AF, NOMURA M, SUZUKI K, Development of a P84/ZCC composite carbon membrane for gas separation of H_2/CO_2 and H_2/CH_4 . ACS Omega, v. 6, p. 15637-15650, 2021.

ZARSHENAS K, RAISI A, AROUJALIAN, Mixed matrix membrane of nano-zeolite NAX/poly(ether-block-amide) for gas separation applications. Journal of Membrane Science, v. 510, p. 270-283, 2016.

ZHAN B, WHITE M, LUMSDEN M, MUELLER-NEUHAUS J, ROBERTSON KN, CAMERON TS, GHARGHOURI M, Control of particle size and surface properties of crystals of NaX zeolite. Chemistry of Materials, v. 14, p. 3636-3642, 2002.