Estudo teórico da adsorção de metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol em zeólitas H-ZSM-5

*Rogério J. Costa¹(PG), Elton A. S. Castro²(PQ), João B. L. Martins¹(PQ).

rogerquim@gmail.com

¹Universidade de Brasília

²Universidade Estadual de Goiás

RESUMO

O estudo das reações químicas de superfícies tem se mostrado de interesse para muitas áreas da ciência, indústria, saúde pública, meio ambiente e busca de fontes de energia alternativa. A reatividade pode ser compreendida no processo de adsorção envolvendo adsorventes e adsorbatos, adicionados no uso de catalisadores seletivos. Moléculas de álcoois lineares como metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol podem ser convertidas em outros produtos, de maior valor, quando adsorvidas nas cavidades materiais porosos, com os da zeólita H-ZSM-5. Neste trabalho teórico cálculos mecânico-quânticos foram realizados com modelos envolvendo as interações destes quatro álcoois em um poro específico da H-ZSM-5 em que propriedades eletrônicas e estruturais destas interações foram avaliadas.

Palavras-chave: Adsorção. H-ZSM-5. Álcoois. Cálculos computacionais.

1 Introdução

O estudo das reações químicas de superfícies envolvendo diferentes fases de agregação é assunto de grande interesse na área da ciência dos materiais por desempenhar papéis importantes em operações industriais e aprimoramento de tecnologias, ou manutenção do meio ambiente com destaque na produção de energia através de fontes renováveis¹. A seletividade de moléculas em misturas heterogêneas pode ser alcançada com maior rapidez e eficiência pelo uso de catalisadores seletivos.^{2,3}

A produção de hidrocarbonetos tem sido bastante explorada pelo uso de zeólitas, um tipo de catalisador ácido formado por átomos de alumínio, silício e oxigênio em estruturas altamente porosas com íons como sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺) presentes na rede. Mais de uma centena de zeólitas estão catalogadas obtidas naturalmente e artificialmente, como a H-ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil Five*) que apresenta ampla aplicação na síntese de derivados de petróleo.⁵ A adsorção dos álcoois lineares metanol, etanol, 1-propanol e 1-butanol em um dos poros da H-ZSM-5 foi estudada neste trabalho através de cálculos computacionais, utilizando métodos semi-empíricos e *ab initio*.

2 Metodologia

Foram utilizados métodos UFF, PM6 e DFT, com os funcionais B3LYP, M0-62X e ω B97XD, com auxílio da função de base 6-31+G(d), aplicados em conjunto no método híbrido ONIOM (*Our own Nlayered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics*). Este é um método sofisticado que possui como uma das principais características a possibilidade de trabalhar-se com sistemas relativamente grandes utilizando diferentes métodos de teorias em diferentes locais da estrutura. A otimização visou o relaxamento da cavidade larga da H-ZSM-5 (Figura 1-a) onde se encontra o sítio ácido (Figura 1-b) de forma progressiva através da inclusão de

tetraedros de silicatos (SiO_4) nas camadas altas de teor até o completo fechamento da circunferência do poro, composto por dez tetraedros (Figura 1-c), com o objetivo de encontrar o menor número de tetraedros que fosse representativo do conjunto total.

Figura 1. Modelo de H-ZSM-5 (a) e destaque para o sítio ácido (b) e a circunferência do poro (c)

3 Resultados e Discussão

As energias de ligações foram calculadas através das diferenças das energias totais dos complexos otimizados e suas respectivas partes isoladas e otimizadas dispostas para os grupos de modelos calculados com ONIOM, bem como as Energias de Adsorções calculadas após o processo de otimização. A energia de interação e a energia de ligação em conjunto com as contribuições destas energias foram avaliadas, seguindo métodos descritos na literatura. Distâncias, ângulos e outras informações de geometrias também foram analisadas.

4 Considerações Finais

Os níveis teóricos utilizados para os cálculos dos complexos de H-ZSM-5/Álcoois na cavidade mais larga tem se mostrado eficientes com resultados de geometrias e energias próximos de outros trabalhos teóricos e experimentais, onde o métodos ONIOM vem mostrando tendências de aumento de energias de ligação com o aumento de tetraedros liberados e tamanho do adsorbato. As distâncias OH dos sítios ácidos das zeólitas aumentaram com o aumento dos tetraedros otimizados com o método PM6:UFF, não persistindo com o aumento das cadeias de álcoois, o mesmo apresentado pelo método B3LYP:UFF.

Agradecimentos

FAPDF, CNPq, CAPES

Referências

- [1] M. Bjørgen, F. Joensen, M. S. Holm, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, and S. Svelle. *Applied Catalysis A: General*, vol. 345, no. 1, pp. 43–50, 2008.
- [2] D. Bryant and W. Kranich. *Journal of catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 8–13, 1967.
- [3] K. Tanabe and W. F. Hölderich. *Applied Catalysis A: General*, vol. 181, no. 2, pp. 399–434, 1999.
- [4] A. Takahashi, W. Xia, Q. Wu, T. Furukawa, I. Nakamura, H. Shimada, and T. Fujitani. *Applied Catalysis A: General*, vol. 467, pp. 380–385, 2013.
- [5] X. Zhang, R. Wang, X. Yang, and F. Zhang. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 116, no. 1, pp. 210–215, 2008.