

Síntese e Caracterização de Zeolite Templated Carbons (ZTCs) a partir do Polietileno de Baixa Densidade (LDPE)

Luan Moura^{1*}, Lindiane Bieseki¹, Sibeles Pergher¹, Alexander Sachse²

¹Natal, Rio Grande do Norte - Brasil. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. *luanmmoura@gmail.com

²Poitiers, França. Université de Poitiers.

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Este estudo desenvolveu um método inovador para síntese de Zeolite Templated Carbon (ZTC) utilizando deposição química em fase vapor (CVD) com polietileno de baixa densidade (LDPE) como precursor sólido. A abordagem mostrou-se vantajosa em relação aos métodos convencionais, com a estrutura ramificada do LDPE favorecendo a produção de hidrocarbonetos leves (C_1 - C_4) durante a pirólise (350-500°C). As análises TG-MS confirmaram a decomposição eficiente, com predominância de eteno ($m/z=28$) e traços de metano, etano e propeno. Os materiais obtidos apresentaram excelentes propriedades texturais, com densidade de empacotamento estrutural de 0,31-0,36 $g \cdot g^{-1}$ e área superficial de até 3071 $m^2 \cdot g^{-1}$. As isotermas de adsorção revelaram microporosidade bem definida (0,93 $cm^3 \cdot g^{-1}$ a 650°C), enquanto a DRX confirmou a estrutura ordenada e baixa grafitação. Os resultados demonstram o potencial desta rota sintética para produção de ZTCs de alta qualidade. **Palavras-chave:** Zeolite Templated Carbons, Síntese, Polietileno de Baixa Densidade, Pirólise.

ABSTRACT - This study developed an innovative method for synthesizing Zeolite Templated Carbon (ZTC) using chemical vapor deposition (CVD) with low-density polyethylene (LDPE) as a solid precursor. The approach proved advantageous over conventional methods, with LDPE's branched structure favoring the production of light hydrocarbons (C_1 - C_4) during pyrolysis (350-500°C). TG-MS analyses confirmed efficient decomposition, dominated by ethylene ($m/z=28$) with traces of methane, ethane and propene. The obtained materials exhibited excellent textural properties, with structural packing density of 0.31-0.36 $g \cdot g^{-1}$ and surface area up to 3071 $m^2 \cdot g^{-1}$. Adsorption isotherms revealed well-defined microporosity (0.93 $cm^3 \cdot g^{-1}$ at 650°C), while XRD confirmed ordered structure and low graphitization. The results demonstrate the potential of this synthetic route for producing high-quality ZTCs.

Keywords: Zeolite Templated Carbons, Synthesis, Low Density Polyethylene, Pyrolyses.

Introdução

Zeolite Templated Carbons (ZTCs) representam uma classe avançada de materiais carbonáceos nanoporosos que replicam a estrutura porosa ordenada de zeólitas utilizadas como moldes (1). Esses materiais destacam-se por sua elevada área superficial, microporosidade uniforme e propriedades eletroquímicas excepcionais, tornando-os promissores para aplicações em armazenamento de energia, catálise e adsorção de gases. A síntese convencional de ZTCs tipicamente envolve o uso de precursores de carbono líquidos, como o álcool furfurílico (2), que impregnam a rede porosa da zeólita antes da carbonização. No entanto, esse método apresenta desafios relacionados ao controle preciso da deposição de carbono e à escalabilidade do processo.

Neste contexto, o desenvolvimento de abordagens alternativas utilizando precursores sólidos, como o polietileno de baixa densidade (LDPE), surge como uma estratégia inovadora. O LDPE, um polímero amplamente disponível e de baixo custo, apresenta vantagens potenciais devido à sua decomposição térmica controlável, que gera predominantemente hidrocarbonetos leves (C_1 - C_4) (3). Essas moléculas difundir-se eficientemente para os poros da

zeólita, onde são convertidos em estruturas carbonáceas nanoporosas (4). Além disso, o uso de precursores sólidos pode simplificar o processo de síntese e reduzir custos, tornando a produção de ZTCs sustentável e escalonável.

Este artigo investiga um método de deposição química em fase vapor (CVD) em duas etapas, utilizando LDPE como precursor sólido de carbono. O estudo avalia a influência da temperatura de síntese na eficiência de deposição, nas propriedades texturais e cristalográficas dos ZTCs obtidos e na formação de carbono grafítico indesejado.

Experimental

O polietileno de baixa densidade (LDPE) foi utilizado como precursor sólido de carbono em conjunto com zeólita FAU comercial (CBV-500) como molde, mantendo-se uma proporção mássica de 1:1 em todos os experimentos. A deposição foi realizada em reator CVD de leito fixo equipado com controle de temperatura e fluxo de N_2 como gás de arraste, sendo o LDPE adicionado de forma fracionada para garantir estabilidade térmica. Foram testadas três temperaturas de reação (650°C, 700°C e 740°C). Após a síntese, a zeólita foi removida por tratamento com solução de HF (10% v/v) por 24 horas, seguido de neutralização e secagem. As amostras foram

caracterizadas por adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, difração de raios-X e análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas (TG-MS).

Resultados e Discussão

A abordagem difere dos métodos convencionais que empregam precursores líquidos como o álcool furfurílico (2), apresentando vantagens significativas devido à estrutura molecular ramificada do LDPE. Essa característica promove a formação preferencial de hidrocarbonetos leves (C_1 - C_4) durante o processo de pirólise, que ocorre na faixa de 350 a 500°C (3). Os compostos leves produzidos difundem-se para o interior da estrutura porosa da zeólita, onde sofrem transformação catalítica em estruturas carbonáceas mediada pelos sítios ácidos presentes (4).

As análises termogravimétricas combinadas com espectrometria de massas (TG-MS) forneceram dados cruciais sobre o processo de decomposição do precursor polimérico. Os resultados demonstraram um perfil de decomposição dominado por eteno ($m/z=28$, metano ($m/z=16$), etano ($m/z=30$) e propeno ($m/z=42$), padrão semelhante ao observado quando se utiliza eteno gasoso como precursor (5). A temperatura de síntese mostrou-se um parâmetro crítico, com valores abaixo de 700°C favorecendo a formação do ZTC desejado, enquanto temperaturas superiores levaram à deposição preferencial de carbono nas regiões externas da zeólita, prejudicando a microporosidade final do material.

A caracterização dos materiais sintetizados revelou valores significativos de densidade de empacotamento estrutural (SPD), atingindo $0,31 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para a amostra produzida a 650°C e $0,36 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ para aquelas obtidas a 700°C e 740°C (1). As isotermas de adsorção de nitrogênio apresentaram comportamentos distintos antes e após a etapa de lixiviação. Os compostos híbridos exibiram isotermas do Tipo II, com área superficial específica (SBET) inferior a $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de microporos abaixo de $0,0002 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, confirmando o eficiente preenchimento da porosidade da zeólita. Após remoção do molde inorgânico, os ZTCs finais mostraram isotermas do Tipo I (Figura 1), com valores de área superficial ($3071 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a 650°C; $2890 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a 740°C) e volume de microporos ($0,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a 650°C; $0,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a 740°C), além de distribuição estreita de tamanho de poros [6]. O tratamento de dados referente à amostra sintetizada a 700 °C ainda não está finalizada.

Os padrões de difração de raios-X (Figura 1) complementaram a caracterização, confirmando a estrutura ordenada dos ZTCs através da presença da reflexão do plano (100) e atestando a completa remoção da zeólita após o processo de lixiviação (1). A detecção do pico correspondente ao plano (002) em todas as amostras indicou a formação paralela de estruturas gráficas, cuja intensidade aumentou com a temperatura de síntese. Esse efeito foi particularmente marcante na amostra produzida a 740°C,

explicando a redução observada na microporosidade para esta condição (4,7). Os resultados coletados demonstram de forma convincente a viabilidade do método proposto para produção de ZTCs de alta qualidade.

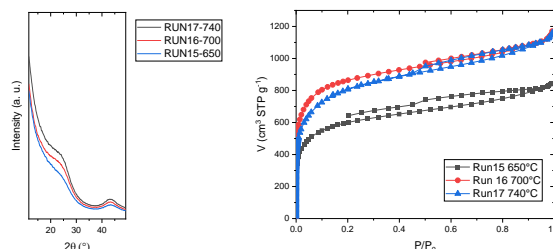


Figura 1. Padrão de Difração e Isotermas de Adsorção e Dessorção de N_2 a 77K.

Conclusões

O método CVD proposto, baseado no uso de LDPE como precursor sólido, apresenta uma alternativa viável para a síntese de ZTC, demonstrando alta eficiência na deposição de carbono. Temperaturas mais baixas (650°C) produzem materiais com áreas superficiais excepcionais, enquanto temperaturas elevadas (740°C) resultam em efeitos indesejáveis, como grafitização e bloqueio de poros. A temperatura intermediária de 700°C mostrou-se um equilíbrio ideal, gerando ZTCs com valores consistentes de SPD e propriedades texturais satisfatórias. Estudos futuros devem focar no aprimoramento do controle térmico e da distribuição do precursor para minimizar defeitos e a formação de carbono gráfico.

Referências

1. H. Nishihara; T. Kyotani, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 5648-5673.
2. T. Kyotani; T. Nagai; S. Inoue; A. Tomita, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 609-615.
3. C. L. Beyler; M. M. Hirschler, *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 2nd ed.; National Fire Protection Association: Quincy, MA, **2002**; Vol. 2, pp 111-131.
4. T. Aumond; I. Batonneau-Gener; Y. Pouilloux; L. Pinard; D. Wisser; M. Moreau; H. Vezin; A. Moissette; A. Sachse, *Mater. Today Chem.* **2022**, 26, 101053.
5. T. Aumond; S. Compère; A. Sachse, *Microporous Mesoporous Mater.* **2024**, 367, 112967.
6. J. Jagiello; T. Kyotani; H. Nishihara, *Carbon* **2020**, 169, 205-213.
7. E. E. Taylor; K. Garman; N. P. Stadie, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 2742-2752.