

Interconversão de Zeólita FAU para MOR sem Direcionadores Orgânicos de Estrutura: Uma Rota Rápida e Sustentável para Adsorventes de CO₂ de Alto Desempenho

Alexandre F. Young^{1*}, Pedro N. Romano¹, Javier García-Martínez², João M.A.R. de Almeida¹

¹LIPCAT / IDLab, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro 21941-859, Brasil.

²Laboratorio de Nanotecnología Molecular, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Alicante 03690, Espanha.

Resumo/Abstract

RESUMO - Neste trabalho, foi demonstrada pela primeira vez a interconversão direta da zeólita faujasita (FAU) em mordenita (MOR) sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura (OSDA), empregando um método hidrotérmico assistido por micro-ondas. A ausência de OSDAs, aliada ao aquecimento eficiente, resultou em uma rota sintética mais sustentável, com tempos de cristalização reduzidos e menor geração de resíduos. A caracterização das fases intermediárias (ITI's) por DRX, RMN de ²⁹Si e fisissorção de Ar revelou a progressiva formação da estrutura MOR, com pico de cristalinidade e organização estrutural em 13 h de cristalização. Testes de adsorção de CO₂ a 35 °C e 1 bar indicaram capacidades superiores às da MOR convencional (até 2,75 mmol·g⁻¹), especialmente nos intermediários parcialmente cristalizados. Os resultados comprovam a eficiência e versatilidade da abordagem proposta, com potencial para o desenvolvimento direcionado de zeólitas aplicáveis à captura de carbono.

Palavras-chave: Transformação interzeolítica, Mordenita, Adsorção de CO₂

ABSTRACT - In this work, the direct interconversion of the faujasite (FAU) zeolite into mordenite (MOR) was demonstrated for the first time without the use of organic structure-directing agents (OSDAs), employing a microwave-assisted hydrothermal method. The absence of OSDAs, combined with efficient heating, resulted in a more sustainable synthetic route, with reduced crystallization times and lower waste generation. Characterization of the interzeolite transformation intermediates (ITIs) by XRD, ²⁹Si NMR, and Ar physisorption revealed the progressive formation of the MOR structure, with a maximum in crystallinity and structural organization reached at 13 h. CO₂ adsorption tests at 35 °C and 1 bar showed capacities surpassing that of conventional MOR (up to 2.75 mmol·g⁻¹), especially among partially crystallized intermediates. The results confirm the efficiency and versatility of the proposed approach, highlighting its potential for the tailored development of zeolites for carbon capture applications.

Keywords: Interzeolite transformation, Mordenite, CO₂ adsorption

Introdução

O desenvolvimento de rotas sintéticas mais sustentáveis para a modificação e transformação de zeólitas tem ganhado destaque nos últimos anos, impulsionado tanto pela crescente demanda por materiais de alto desempenho quanto pela necessidade de reduzir o impacto ambiental dos processos químicos. (1) No campo da ciência de materiais e da catálise ambiental, a busca por estratégias mais limpas e eficientes tornou-se prioridade, especialmente quando se trata da produção de adsorventes avançados para aplicações como a captura de CO₂. (2)

Dentre as diversas topologias zeolíticas conhecidas, a mordenita (MOR) ocupa uma posição de destaque, devido à sua elevada estabilidade térmica e estrutural, à presença de um sistema de canais microporosos bem definidos e à sua comprovada eficiência na adsorção de dióxido de carbono.

A estrutura da MOR é composta por canais unidimensionais paralelos formados por anéis de 12 membros (12-MR, com dimensões de 7,0 × 6,7 Å) e de 8 membros (8-MR, com dimensões de 5,7 × 2,6 Å), conectados por aberturas de 8-MR com dimensões ainda menores (4,8 × 3,4 Å). (3)

Essa configuração confere à MOR propriedades únicas que favorecem a adsorção seletiva de pequenas moléculas. Na literatura, materiais do tipo MOR apresentam capacidades de adsorção de CO₂ de até 1,8 mmol·g⁻¹ em condições de temperatura ambiente (~30 °C) e pressão atmosférica, evidenciando seu potencial como plataforma para tecnologias de mitigação das emissões de carbono. (4)

Nesse contexto, a conversão interzeolítica, processo em que uma zeólita é transformada em outra sob condições hidrotérmicas específicas, surge como uma estratégia atrativa para a obtenção de novas estruturas com alto grau de controle e potencial reaproveitamento de materiais já

existentes. (5) No entanto, rotas diretas de transformação entre algumas estruturas zeolíticas ainda permanecem pouco exploradas ou mesmo inexploradas. Até onde se tem conhecimento, a conversão direta da zeólita FAU (faujasita) em MOR, sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura (OSDA) e sem a formação de fases secundárias indesejadas ainda não foi reportada. (6)

Neste trabalho, demonstramos a viabilidade da interconversão direta de FAU para MOR em meio alcalino, utilizando um processo hidrotérmico assistido por micro-ondas e totalmente livre de OSDAs. A combinação do uso de micro-ondas, uma fonte de aquecimento altamente eficiente e eletrificável, com a ausência de OSDAs representa uma alternativa notavelmente mais sustentável às rotas convencionais, uma vez que reduz o tempo de cristalização, minimiza a geração de resíduos orgânicos e elimina a necessidade de etapas adicionais para a remoção de agentes direcionadores, contribuindo diretamente para a diminuição da pegada ambiental da síntese. (7–9)

A investigação concentrou-se na elucidação do mecanismo de transformação por meio do estudo sistemático da cinética de cristalização. Amostras foram sintetizadas com diferentes tempos de reação, possibilitando o isolamento e a caracterização dos chamados Intermediários de Transformação Interzeolítica (ITIs). Essas amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX), adsorção de Ar a 87 K para avaliação das propriedades texturais, e por espectroscopia de RMN de sólidos (^{27}Al e ^{29}Si) para compreensão das alterações estruturais e químicas ao longo do processo.

Além da caracterização fundamental, os materiais foram avaliados quanto ao desempenho na adsorção de CO_2 . Esses resultados revelam o grande potencial dos materiais sintetizados como adsorventes de CO_2 de alto desempenho, abrindo novas perspectivas para o uso racional de zeólitas interconvertidas na captura seletiva de gases.

Experimental

Interconversão de FAU para MOR

A interconversão da zeólita FAU para MOR foi conduzida com base em uma rota sintética previamente descrita para a obtenção de mordenita, com a modificação principal consistindo na substituição integral da fonte de alumínio convencional pelo alumínio presente na estrutura da FAU (CBV712, Zeolyst). O gel de síntese foi preparado com a composição molar $4,32\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:19\text{SiO}_2:293,6\text{H}_2\text{O}$. Para ajustar a razão Si/Al mantendo constante o conteúdo de alumínio proveniente da FAU, silicato de sódio (Sigma-Aldrich) foi utilizado como fonte suplementar de silício.

A preparação do gel consistiu na adição de 20,73 g de água deionizada a um vaso de reação de PTFE, seguida pela dissolução de 0,63 g de NaOH (Isifar) e subsequente adição

de 7,72 g de silicato de sódio. Após homogeneização, foram incorporados 4,00 g da zeólita FAU, e a mistura foi mantida sob agitação por 1,5 h à temperatura ambiente. A cristalização foi realizada em reator de micro-ondas (FlexiWAVE, Milestone) a 175 °C, com diferentes tempos de residência. As amostras obtidas foram nomeadas MORxh, onde x representa o tempo de cristalização (em horas).

Com o objetivo de obter uma amostra de referência e avaliar os efeitos da cristalização assistida por micro-ondas, uma síntese adicional foi realizada em autoclave convencional sob as mesmas condições de composição do gel e temperatura (175 °C), porém com tempo de cristalização estendido para 120 h. Esta amostra foi designada MOR-AC120h.

Ao final do tratamento hidrotérmico, todas as amostras foram recuperadas por filtração, lavadas com água deionizada até pH neutro, secas a 100 °C por 12 h e calcinadas em forno mufla a 550 °C por 5 h.

Caracterização dos catalisadores

Os perfis cristalográficos das zeólitas foram analisados por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro AXRD LPD (Proto), operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, na faixa de 2θ de 5 a 50°. A amostra MOR-AC120h foi utilizada como padrão de referência (100% de cristalinidade) para o cálculo do grau de cristalinidade das zeólitas interconvertidas, com base nas áreas dos picos localizados em $2\theta = 22,3^\circ$ e $25,6^\circ$. (10)

A morfologia das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um equipamento JEOL modelo JSM-IT700HR acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X (EDS). As análises elementares por EDS foram utilizadas para a determinação da razão molar Si/Al das amostras.

As análises de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) foram conduzidas para determinação quantitativa da razão Si/Al estrutural. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Bruker Avance III 400WB, operando a 104,23 MHz para o núcleo de ^{27}Al com pulso único e rotação a 12 kHz, e a 79,46 MHz para ^{29}Si com pulso único e rotação a 5 kHz.

A caracterização textural das amostras foi realizada através da fisissorção de argônio a 87K em um analisador de área superficial e porosidade Autosorb 6200 (Anton-Paar). As amostras foram pré-tratadas a 350 °C por 5 h sob alto vácuo. A área superficial específica foi determinada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), enquanto os volumes microporoso e mesoporoso foram calculados por meio da teoria de densidade funcional não-local (NL-DFT). (11)

A avaliação do desempenho dos catalisadores na adsorção de CO_2 foi realizada por meio de experimentos de quimissorção utilizando um equipamento Autosorb 6200

(Anton-Paar). As amostras foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico a 350 °C sob fluxo contínuo de hélio por 5 horas. Em seguida, os reatores foram evacuados, e a adsorção de CO₂ foi conduzida à temperatura constante de 35 °C, com dosagem do gás até a pressão ambiente. As isotermas de adsorção foram obtidas ao longo desse processo, sendo a capacidade de adsorção de CO₂ a 35 °C e 1 bar determinada com base no último ponto registrado da isoterma. (12)

Resultados e Discussão

A análise de difração de raios X (DRX), apresentada na Figura 1, evidenciou a completa degradação da estrutura cristalina da zeólita FAU logo após a etapa inicial de envelhecimento, indicando a dissolução do material precursor antes do início efetivo da transformação interzeolítica. A partir de 9 horas de cristalização, foi observada a emergência de picos de difração característicos da fase MOR, sinalizando o início da formação da nova estrutura. Por outro lado, a amostra submetida a 7 horas de cristalização (MOR7h) permaneceu amorfa, sugerindo que a nucleação da mordenita ainda não havia ocorrido nesse estágio.

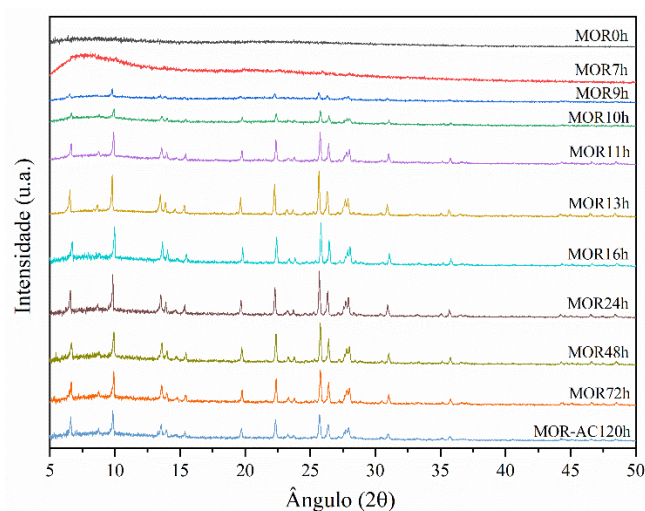


Figura 1. Perfis cristalográficos dos ITIs obtidos por análise de DRX

A intensidade dos picos atribuídos à MOR aumentou progressivamente entre 9 h e 13 h, indicando um crescimento significativo da fração cristalina. Após esse período, a cristalinidade das amostras se manteve relativamente constante até 48 h de síntese, com uma leve diminuição observada na amostra de 72 h, possivelmente associada a recristalização parcial, desordem estrutural ou redissolução de parte da fase MOR sob condições prolongadas de hidrólise alcalina. (13)

Os resultados de caracterização cristalográfica e química estão resumidos na Tabela 1. A quantificação da cristalinidade, baseada nas intensidades relativas dos picos em $2\theta = 22,3^\circ$ e $25,6^\circ$, característicos da estrutura MOR, confirma a tendência observada visualmente nos difratogramas. O valor máximo de cristalinidade foi obtido para a amostra MOR13h (137%), indicando que este tempo representa o ponto ótimo para o desenvolvimento da estrutura da mordenita na rota de interconversão estudada.

Tabela 1. Caracterizações cristalográficas (DRX) e químicas (²⁹Si RMN e MEV/EDS) dos ITIs

Catalisador	Cristalinidade (%)	Si/Al de rede cristalina ^a	Si/Al global ^b
MOR-AC-120h	100	4,9	6,2
MOR0h	0	3,4	5,8
MOR7h	0	3,5	8,0
MOR9h	27	3,9	6,6
MOR10h	46	4,0	6,1
MOR11h	101	4,5	6,6
MOR13h	137	5,2	6,7
MOR16h	120	5,6	6,9
MOR24h	130	5,5	6,4
MOR48h	129	5,3	6,3
MOR72h	111	5,2	6,3

^a obtido por ²⁹Si RMN; ^b obtido por MEV/EDS

De forma complementar aos dados obtidos por DRX, a análise por ressonância magnética nuclear (RMN-MAS) de ²⁹Si foi empregada para investigar a evolução da razão Si/Al na rede cristalina ao longo do processo de interconversão, cujos resultados estão sumarizados na Tabela 1. Observa-se que, imediatamente após o envelhecimento do gel de síntese, a amostra apresenta a menor razão Si/Al de toda a série estudada, evidenciando um material altamente desordenado e ainda amplamente amorfo.

Esse comportamento pode ser atribuído à dissolução preferencial do componente FAU parental, cuja estrutura, rica em alumínio, tende a ser mais suscetível à hidrólise sob condições alcalinas. (5,14) A conversão parcial da estrutura inicial em um gel amorfo com maior teor relativo de

alumínio resulta, portanto, em um decréscimo na razão Si/Al nesse estágio inicial.

À medida que o processo de interconversão progride e a estrutura da zeólita MOR começa a se formar, observa-se um aumento gradual na razão Si/Al da rede. Isso se deve à incorporação progressiva de silício na estrutura cristalina recém-formada, refletindo a reorganização das espécies presentes no meio reacional. Ao final do processo, a razão Si/Al das amostras se aproxima dos valores observados para a amostra de referência MOR-AC120h (sintetizada via autoclave), indicando que a composição final da rede interconvertida é compatível com a da mordenita convencional, sintetizada sob condições mais brandas e mais prolongadas.

De forma análoga, a análise da razão global Si/Al, determinada por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), revelou que as amostras com maior grau de cristalinidade apresentam valores bastante semelhantes. Esse comportamento sugere que, a partir de determinado tempo de cristalização, todo o silício complementar adicionado ao gel de síntese foi efetivamente incorporado à estrutura da zeólita formada. Por outro lado, nos períodos iniciais de cristalização, existe um aumento na razão Si/Al global, que pode ser justificado pela dissolução parcial da estrutura da faujasita parental.

Tabela 1. Análise textural dos ITIs

Catalisador	Área específica ^a (m ² /g)	V _{mic} ^b (cm ³ /g)	V _{meso} ^b (cm ³ /g)
MOR-AC-120h	314	0,16	0,05
MOR0h	74	0,02	0,05
MOR7h	2	0,00	0,00
MOR9h	16	0,01	0,00
MOR10h	14	0,01	0,01
MOR11h	181	0,10	0,00
MOR13h	357	0,19	0,00
MOR16h	341	0,18	0,00
MOR24h	222	0,11	0,00
MOR48h	342	0,18	0,00
MOR72h	317	0,17	0,00

^a obtido por cálculo de BET; ^b obtido por NLDFT

A caracterização textural das amostras intermediárias da transformação interzeolítica (ITI's) foi realizada por meio de isotermas de adsorção e dessorção de argônio a 87 K. Os resultados obtidos encontram-se compilados na Tabela 2 e estão em consonância com os dados cristalográficos e físico-químicos previamente discutidos, reforçando a coerência e a complementaridade entre as diferentes técnicas analíticas empregadas.

De modo geral, observou-se que todas as amostras apresentaram caráter essencialmente microporoso, com exceção da amostra MOR0h, referente ao gel após o envelhecimento inicial, e da amostra de referência MOR-AC120h, sintetizada em autoclave. A MOR0h, de natureza altamente amorfa, exibiu valores significativamente baixos de área superficial e volume de microporos, refletindo a ausência de uma rede zeolítica cristalina bem definida.

Curiosamente, durante as primeiras horas de cristalização, tais parâmetros texturais apresentaram uma leve diminuição, possivelmente associada a um processo de reorganização estrutural ainda ineficiente. (14) No entanto, a partir de 10 horas de cristalização (MOR10h), observou-se um aumento substancial tanto da área específica quanto do volume de microporos, indicando a progressiva formação da estrutura microporosa característica da mordenita.

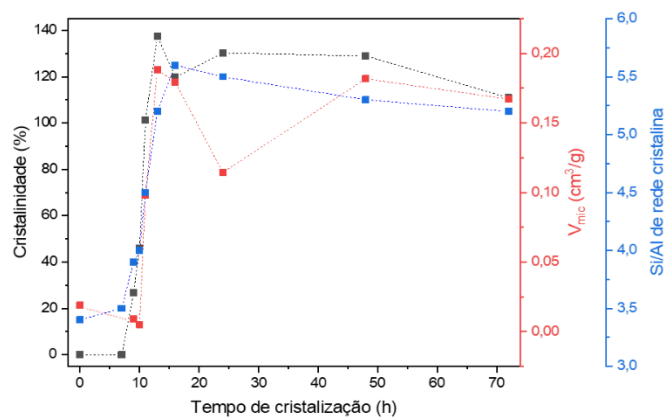


Figura 2. Comparação entre análises texturais, químicas e cristalográficas dos ITIs

A evolução dos parâmetros texturais acompanhou de maneira notável os resultados de cristalinidade (obtidos por DRX) e a razão Si/Al da rede (obtida por RMN de ²⁹Si), conforme ilustrado na Figura 2. Essa correlação direta entre as diferentes propriedades estruturais, texturais e composicionais evidencia a natureza modulável do processo de interconversão, isto é, de resposta previsível a variações experimentais, mesmo na ausência de direcionadores orgânicos de estrutura (OSDA).

Dessa forma, os dados de fisissorção de argônio corroboram a robustez do método proposto, demonstrando

que a via sintética desenvolvida permite o controle das características microporosas ao longo do tempo de cristalização, viabilizando o ajuste racional das propriedades texturais dos materiais com vistas a aplicações específicas, como a adsorção seletiva de CO₂.

A Figura 3 ilustra a evolução da capacidade de adsorção de CO₂ dos materiais obtidos por interconversão de FAU para MOR sob aquecimento por micro-ondas, medida a 35 °C e 1 bar. Os dados revelam uma tendência clara de correlação entre o grau de cristalização da mordenita e sua eficiência como adsorvente de CO₂.

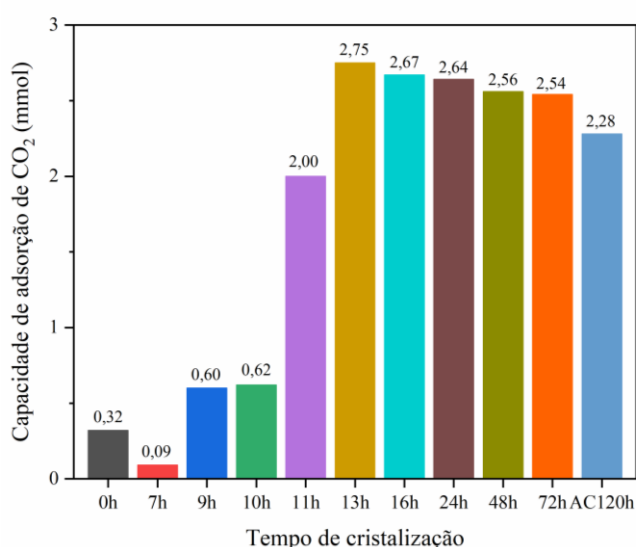


Figura 3. Capacidade de adsorção de CO₂ para cada catalisador a 35 °C e 1 bar

A amostra MOR0h, altamente amorfa e resultante apenas do envelhecimento do gel reacional, apresentou a menor capacidade de adsorção (0,32 mmol·g⁻¹), refletindo sua baixa área superficial e microporosidade. À medida que a cristalização progride, observa-se um aumento expressivo na capacidade de adsorção: MOR9h e MOR10h já demonstram melhorias discretas (0,60–0,62 mmol·g⁻¹), enquanto MOR11h salta para 2,00 mmol·g⁻¹, indicando a formação substancial da fase MOR e a geração de microporos apropriados para a difusão e retenção de CO₂.

O desempenho máximo foi alcançado pela amostra MOR13h, com capacidade de 2,75 mmol·g⁻¹, valor superior à maioria dos reportados na literatura para MOR pura sob as mesmas condições, que geralmente giram em torno de 1,8 mmol·g⁻¹. (4) Este resultado sugere que os intermediários de transformação em estágios próximos à cristalização completa podem apresentar características otimizadas para a adsorção de CO₂. A partir de MOR16h, a capacidade de adsorção tende a uma estabilização (2,67–2,54 mmol·g⁻¹ até MOR72h), com leve queda atribuível à reorganização

estrutural ou redução da acessibilidade dos sítios ativos com o avanço da cristalização.

Esses resultados demonstram que a interconversão direta e livre de OSDA de FAU para MOR pode ser conduzida de maneira altamente precisa, e que os intermediários estruturais obtidos ao longo da transformação constituem uma nova classe de adsorventes promissores para captura de CO₂, com propriedades ajustáveis de acordo com o tempo de cristalização.

Conclusões

Neste trabalho, demonstramos, pela primeira vez, a viabilidade da interconversão direta da zeólita faujasita (FAU) em mordenita (MOR) sem o uso de direcionadores orgânicos de estrutura (OSDA), por meio de um método hidrotérmico assistido por micro-ondas. A combinação da ausência de OSDAs com o uso de aquecimento eficiente e eletrificável resultou em um processo mais sustentável, com significativa redução do tempo de síntese e da geração de resíduos.

A caracterização sistemática dos intermediários da transformação (ITI's) revelou a progressiva formação da fase MOR, com pico de cristalinidade atingido em 13 h de cristalização. As análises de RMN de ²⁹Si evidenciaram o aumento gradual da razão Si/Al da rede, compatível com a reestruturação do material amorfo inicial em uma rede mais ordenada e estável. A evolução textural, avaliada por fisissorção de argônio, mostrou forte correlação com os parâmetros estruturais e físico-químicos, destacando a natureza microporosa dos produtos e seu aumento de área superficial ao longo da cristalização.

Notavelmente, os testes de adsorção de CO₂ revelaram capacidades significativamente superiores à mordenita convencional obtida em autoclave, especialmente para os intermediários entre 11 e 13 h, com valores de até 2,75 mmol·g⁻¹ a 35 °C e 1 bar. Esses dados posicionam os materiais obtidos não apenas como exemplos da eficácia da rota sintética proposta, mas também como candidatos promissores para aplicações em tecnologias de captura de carbono.

Em suma, os resultados confirmam que a interconversão de FAU para MOR via micro-ondas constitui uma abordagem eficiente, econômica e altamente ajustável, com potencial para o desenvolvimento racional de zeólitas sob demanda, voltadas a aplicações ambientais estratégicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido da FAPERJ (E-26/204.454/2024).

Referências

1. A.-N. Parvulescu, S. Maurer, *Front. Chem.*, **2022**, *10*, 1050363.

2. F. Bahmanzadegan, A. Ghaemi, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **2024**, 9, 100564.
3. R. Liu, S. Zeng, T. Sun, S. Xu, Z. Yu, Y. Wei, Z. Liu, *ACS Catalysis*, **2022**, 12, 4491–4500.
4. D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, R. Hausler, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2008**, 9, 013007.
5. J. Telles De Souza, A. Ferreira Young, E.F. Sousa-Aguiar, P.N. Romano, J. García-Martínez, J.M.A.R. De Almeida, *ACS Catal.*, **2025**, 15, 4586–4595.
6. W. Qin, R. Jain, F.C. Robles Hernandez, J.D. Rimer, *Chemistry*, **2019**, 25, 5893–5898.
7. R.C. Lima, C.W. Lopes, J. Villarroel-Rocha, L. Bieseki, K. Sapag, S.B.C. Pergher, *Nanomaterials (Basel)*, **2022**, 12,.
8. A.F. Young, J.T. De Souza, A.M.L.M. Costa, P.N. Romano, J. García-Martínez, J.M.A.R. De Almeida, *ACS Omega*, **2025**, acsomega.4c10598.
9. A. Deneyer, Q. Ke, J. Devos, M. Dusselier, *Chemistry of Materials*, **2020**, 32, 4884–4919.
10. M. Kamani, M. Rahmati, S.A.K. Vandani, G.C. Fard, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2021**, 66, 5332–5338.
11. K.A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 389–414.
12. T.M. McDonald, J.A. Mason, X. Kong, E.D. Bloch, D. Gygi, A. Dani, V. Crocellà, F. Giordanino, S.O. Odoh, W.S. Drisdell, B. Vlasisavljevich, A.L. Dzubak, R. Poloni, S.K. Schnell, N. Planas, K. Lee, T. Pascal, L.F. Wan, D. Prendergast, J.B. Neaton, B. Smit, J.B. Kortright, L. Gagliardi, S. Bordiga, J.A. Reimer, J.R. Long, *Nature*, **2015**, 519, 303–308.
13. M.J. Mendoza-Castro, Z. Qie, X. Fan, N. Linares, J. Garcia-Martinez, *Nat Commun*, **2023**, 14, 1256.
14. M.J. Mendoza-Castro, E. De Oliveira-Jardim, N.T. Ramirez-Marquez, C.A. Trujillo, N. Linares, J. Garcia-Martinez, *J Am Chem Soc*, **2022**, 144, 5163–5171.