

Intermediários de Transformação Interzeólita FAU-FER: Estrutura Híbrida e Propriedades Catalíticas

Julia T. de Souza¹, Alexandre F. Young¹, Pedro N. Romano¹, Javier García-Martínez² e João M.A.R. de Almeida¹

¹LIPCAT/id.Lab, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rua Sydney Martins Gomes dos Santos, 13 Parque Tecnológico, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil, 21941-859.

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

Resumo/Abstract

RESUMO - As transformações interzeólitas são uma estratégia promissora para desenvolver catalisadores avançados, permitindo a obtenção de intermediários entre a zeólita precursora e a final. Neste trabalho, aplicamos essa abordagem à interconversão FAU-FER, interrompendo estrategicamente o processo em diferentes estágios para sintetizar Intermediários de Transformação Interzeólita (ITIs). Esses materiais combinam a seletividade das zeólitas bem ordenadas com uma estrutura desordenada em larga escala, aumentando a acessibilidade para reagentes volumosos sem comprometer a eficiência catalítica. Os ITIs foram testados na alquilação de Friedel-Crafts, craqueamento de triisopropilbenzeno e na conversão de metanol em dimetil éter (DME), que é uma reação crucial para a transição energética e a síntese química, demonstrando alto potencial como catalisadores inovadores. **Palavras-chave:** Transformação interzeólita, Ferrierita, Friedel-Crafts, triisopropilbenzeno, DME.

ABSTRACT – Interzeolite transformations are a promising strategy for developing advanced catalysts by generating intermediates between the parent and daughter zeolite. In this work, we apply this approach to the FAU-FER interconversion, strategically halting the process at different stages to synthesize Interzeolite Transformation Intermediates (ITIs). These materials combine the exceptional shape selectivity of well-ordered zeolites with a large-scale disordered structure, enhancing accessibility for bulky reactants without compromising catalytic efficiency. The ITIs were evaluated in Friedel-Crafts alkylation, triisopropylbenzene cracking, and the conversion of methanol to dimethyl ether (DME), a key reaction in energy transition and chemical synthesis, demonstrating great potential as innovative catalysts.

Keywords: Interzeolite transformation, Ferrierite, Friedel-Crafts, triisopropylbenzene, DME.

Introdução

As zeólitas são materiais microporosos amplamente utilizados em catálise devido à sua estrutura altamente seletiva. A ferrierita (FER) destaca-se por seu sistema de canais bidimensional, que favorece aplicações como a produção de dimetil éter (DME) a partir do metanol (1) e o processo metanol-olefinas (MTO) (2). No entanto, sua estrutura de poros estreitos impõe limitações difusivas, restringindo seu uso em diversas aplicações catalíticas (3). Para contornar essa limitação, estratégias como a introdução de mesoporosidade e modificações estruturais vêm sendo investigadas.

Uma abordagem inovadora para otimizar a acessibilidade sem comprometer a seletividade das zeólitas é a transformação interzeólita parcial. Recentemente, intermediários de transformação interzeólita (ITIs) têm sido estudados como catalisadores promissores, combinando uma estrutura parcialmente desordenada com propriedades catalíticas otimizadas (4,5). Neste trabalho, apresentamos ITIs derivados da interconversão FAU-FER, obtidos por meio da interrupção controlada da transformação em

estágios estratégicos. Esses materiais apresentam alta seletividade de forma, mantendo um nível de desordem que favorece a difusão de reagentes volumosos.

Os ITIs foram avaliados em três reações catalíticas: alquilação de Friedel-Crafts e conversão de metanol em DME. Os resultados demonstraram que os ITIs superam significativamente a ferrierita comercial, apresentando um aumento de dez vezes na atividade para a alquilação de Friedel-Crafts, dezesseis vezes para o craqueamento de TiPBz e o dobro da conversão de metanol em DME. Esses achados destacam o potencial dos ITIs FAU-FER como catalisadores inovadores, conciliando acessibilidade aprimorada e alta seletividade (6), e abrindo novas perspectivas para a aplicação de zeólitas na catálise industrial.

Experimental

Transformação Interzeólita FAU - FER

A síntese seguiu o procedimento descrito pelo grupo, Telles de Souza *et al.* (7) Inicialmente a pirrolidina (Py) foi dissolvida em água deionizada à temperatura ambiente,

seguida da adição de silicato de sódio e zeólita Y. A composição molar foi 1 Py: 1,82 Na₂O: 0,42 Al₂O₃: 4,80 SiO₂: 215 H₂O. A mistura foi agitada por 4 horas e, em seguida, 50 mL foram transferidos para um reator de micro-ondas a 140 °C. As interconversões ocorreram em diferentes tempos de cristalização (24h, 36h, 48h, 52h, 56h, 60h e 72h), nomeando as amostras. Após esse período, os sólidos foram filtrados, lavados até pH ~7-8 e secos a 100 °C por 12 horas. Por fim, foram calcinados a 550 °C (1 °C/min) por 7 horas. Para obter a forma ácida, as amostras passaram por troca iônica em solução 1M de NH₄Cl a 80 °C por 24 horas, seguidas de filtração e calcinação a 550 °C por 5 horas para remoção de NH₃.

Caracterizações

As amostras foram analisadas por difração de raios X (Rigaku Miniflex II) para determinar a cristalinidade, utilizando uma zeólita FER comercial como referência. A morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV - JEOL JSM-IT700HR) com EDS e microscopia eletrônica de transmissão (MET - JEOL JEM-2100F), enquanto a composição elemental foi obtida por EDS. A acidez das zeólitas foi avaliada por NH₃-TPD (Micromeritics AutoChem II) e o Si/Al estrutural quantificado por MAS-NMR (Bruker Avance III 400WB). As unidades secundárias de construção foram identificadas por espectroscopia Raman (Xplora/Horiba, laser 532 nm). Por fim, a caracterização textural foi realizada com um Autosorb iQ, determinando a área superficial (BET) e o volume micro/mesoporoso (NL-DFT).

Testes catalíticos

A reação de alquilação de Friedel-Crafts foi realizada em todas as amostras, utilizando 95 mmol de mesitileno e 1 mmol de álcool benzílico em um frasco de 50 mL, utilizando 100 mg de catalisador a 120 °C (8). As amostras foram coletadas ao longo de 8 horas para análise por cromatografia gasosa (GC-FID). A conversão do álcool benzílico e as seletividades para trimetil-2benzilbenzeno (TM2B) e éter dimetílico (DBE) foram avaliadas em isoconversão de 10%. A atividade catalítica para produção de dimetil éter (DME) a partir de metanol foi avaliada apenas nas amostras comerciais e na amostra de melhor desempenho no Friedel-Crafts (56h). Os testes foram realizados em um reator de leito fixo de Inconel, com alimentação de uma mistura metanol/nitrogênio (0,016 mol/h de metanol e 0,146 mol/h de N₂) sobre 70 mg de catalisador e 2 g de SiC. As reações ocorreram entre 120-200 °C sob pressão atmosférica, e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (Shimadzu 2010, FID).

Resultados e Discussão

Caracterizações

Para comparar as amostras interconvertidas e obter melhores avaliações a respeito da evolução desses materiais,

as análises foram realizadas com a zeólita parental CBV712 e a zeólita de referência H-FER.

As análises de difração de raios X (DRX) revelaram que, durante o processo de interconversão, ocorre inicialmente a dissolução da estrutura cristalina da zeólita FAU, seguida por sua recristalização progressiva na topologia da FER (Figura 1), onde a amostra correspondente a 56 horas de interconversão apresentou 51% de cristalinidade relativa à ferrierita, conforme evidenciado na Tabela 1.

A análise TPD-NH₃ indicou um aumento gradativo na acidez total dos materiais ao longo do tempo de interconversão, alcançando valores comparáveis aos da FER comercial já na amostra de 56h (Figura 1 e Tabela 1).

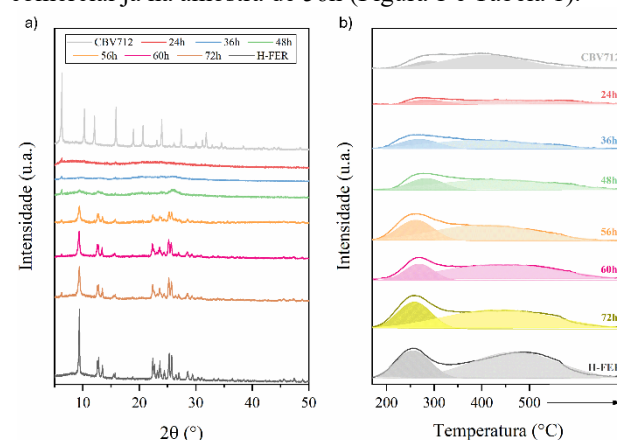


Figura 1. Perfis de a) DRX e b) acidez total das amostras interconvertidas bem como as amostras de partida e referência.

Tabela 1. Propriedades de acidez e texturais

Sample	Cristalinidade ^a (%)	Acidez total ^b (μmol/g _{cat})	V _{micro} ^c (cm ³ /g)	V _{meso} ^c (cm ³ /g)
CBV712	-	564	0,25	0,14
24h	15	339	0,00	0,06
36h	19	546	0,04	0,16
48h	25	666	0,04	0,36
56h	51	897	0,09	0,31
60h	91	1008	0,11	0,18
72h	93	1086	0,13	0,09
H-FER	100	1245	0,11	0,10

^a Percentual de cristalinidade estimado por DRX

^b Acidez total calculada usando TPD-NH₃

^c Volume de micro e mesoporos calculado usando o método BET

A análise das propriedades texturais das amostras ao longo do processo de interconversão FAU-FER revelou mudanças estruturais significativas, conforme demonstrado pelas isotermas de adsorção de N₂, Figura 2a-b. A amostra inicial, 24h, apresentou volume microporoso praticamente nulo, em concordância com sua baixa cristalinidade e acidez. A partir de 36h, iniciou-se o desenvolvimento de microporos, com um aumento contínuo até atingir 0,13 cm³/g na amostra de 72h — valor ligeiramente superior ao observado para a ferrierita comercial. Em relação à mesoporosidade, os dados revelaram um comportamento do tipo "vulcão", com o volume de mesoporos alcançando seu valor máximo (0,36 cm³/g) na amostra de 48h, seguido por uma leve redução nos tempos posteriores (Tabela 1). Esses resultados sugerem que o controle do tempo de interconversão permite modular a distribuição de porosidade nos materiais, promovendo a formação de estruturas híbridas com alta acessibilidade

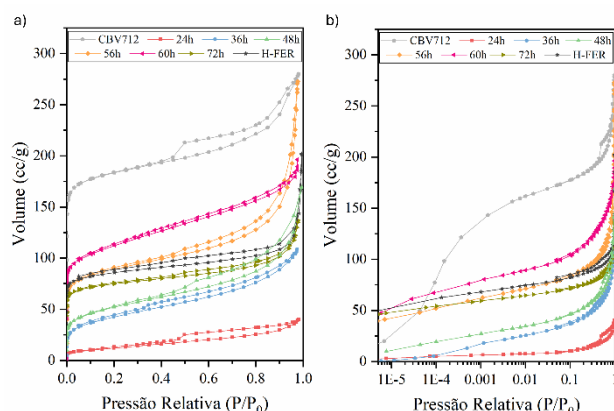


Figura 2. a) Isotermas de fisissorção de N₂ e b) isotermas de fisissorção de N₂ em escala logarítmica.

A evolução morfológica ao longo da interconversão FAU-FER foi acompanhada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitindo visualizar as transformações estruturais dos materiais. Nos primeiros estágios do processo (24h e 36h), as partículas mantêm a morfologia típica da zeólita Y, com superfícies irregulares e estruturas ainda pouco definidas (Figura 3a-c).

A partir de 48h de tratamento térmico, observa-se uma mudança significativa na aparência das partículas, com o surgimento das primeiras estruturas em forma de placas. Esse novo padrão morfológico se intensifica nas amostras de 56h, 60h e 72h, que passam a exibir morfologia predominantemente em placas (Figura 3d-g), semelhante à ferrierita comercial reportada na literatura (9), o que indica um avanço substancial na recristalização da estrutura.

Para entender melhor as mudanças estruturais durante a interconversão FAU-FER, foram realizadas análises espectroscópicas (Tabela 2 e Figura 4). Foi observado que o valor de Si/Al bulk permaneceu constante entre as amostras.

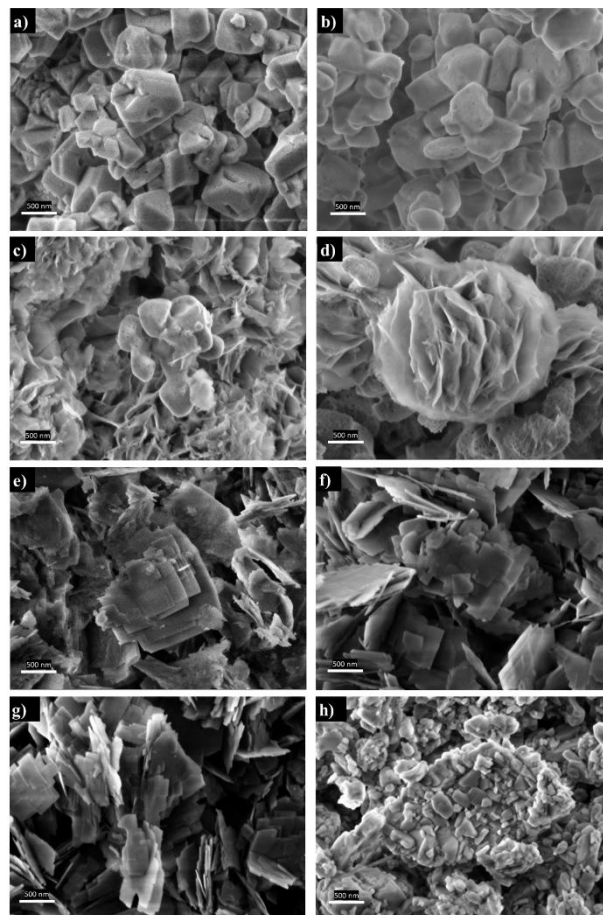


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras a) CBV712, b) 24h, c) 36h, d) 48h, e) 56h, f) 60h, g) 72h e h) H-FER.

Tabela 2. Propriedades de acidez e texturais

Sample	Si/Al bulk ^a	Si/Al de rede ^b
CBV712	6,3	6,0
24h	7,9	4,6
36h	7,8	5,7
48h	7,9	5,8
56h	7,4	8,5
60h	7,6	8,9
72h	7,7	8,9
H-FER	10,0	9,9

^a Si/Al de rede obtido por RMN de ²⁹Si e ²⁷Al

^b Si/Al bulk obtido por análise elementar EDS

No entanto, as análises de RMN de ^{27}Al e ^{29}Si mostraram que a razão Si/Al na estrutura aumenta ao longo do processo. A amostra de 24h, mais amorfa, apresentou a menor razão, indicando dissolução parcial da FAU. Com o avanço da interconversão, esse valor se aproxima ao da ferrierita comercial, refletindo maior organização estrutural.

A caracterização estrutural dos ITIs por RMN de ^{29}Si revelou informações cruciais sobre a evolução da estrutura durante a interconversão FAU-FER, Figura 4. Os espectros indicam uma transição gradual do ambiente químico típico da zeólita FAU para o da FER, evidenciada pelo deslocamento da banda associada a $Q^4(0\text{Al})$ de -107,6 ppm para valores entre -111,7 e -115,6 ppm. Esse deslocamento reflete a reorganização da rede estrutural de zeólita do tipo FAU para FER com o tempo de tratamento. Além disso, amostras obtidas em tempos mais curtos (24h–48h) apresentaram sinais atribuídos a $Q^4(2\text{Al})$, sugerindo a formação inicial de anéis de seis membros característicos da estrutura FER, mesmo em materiais com baixa razão Si/Al.

A espectroscopia Raman foi empregada para acompanhar as mudanças estruturais durante a interconversão entre FAU e FER. As análises revelaram que as unidades estruturais típicas da zeólita FAU, como os anéis duplos de seis membros (D6R) e os anéis de quatro membros (4R) (10,11), diminuem progressivamente com o tempo de tratamento. Paralelamente, novas unidades associadas à estrutura da FER, como anéis de cinco (5R), seis (6R) e oito membros (8R) (12), começam a se formar e se intensificam ao longo do processo. Esse fenômeno reflete a conversão das unidades D6R em 6R ao invés de 4R (10).

Esses resultados indicam uma reorganização gradual da estrutura, onde a conversão não ocorre por completa dissolução da estrutura original, mas sim por transformação controlada das unidades construtivas. Confirmando, assim, o caráter híbrido dos ITIs e destacando o potencial dessa abordagem para a produção de materiais com estrutura ajustável entre dois sistemas cristalinos distintos.

Testes catalíticos

A reação de alquilação de Friedel-Crafts entre álcool benzílico (BA, diâmetro cinético $\approx 0,58$ nm) (13) e mesitileno (ME, $\approx 0,84$ nm) (14) foi utilizada como teste para avaliar simultaneamente a acidez e a acessibilidade de todos os catalisadores. Devido ao estreito sistema de poros da zeólita FER, essas moléculas volumosas não conseguem

acessar sua microporosidade interna, fazendo com que a reação ocorra predominantemente na superfície externa.

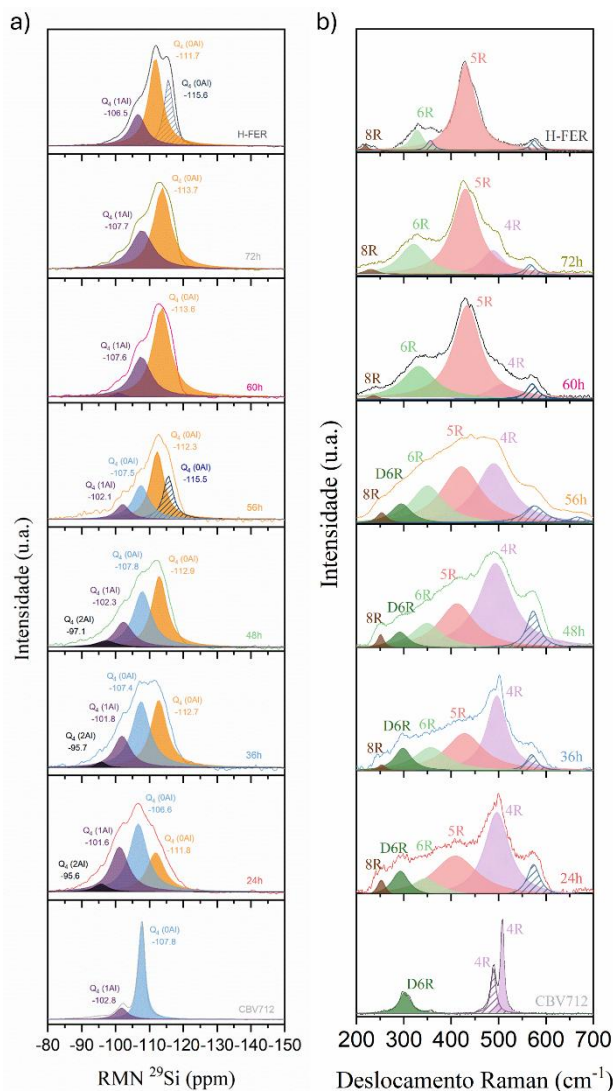


Figura 4. a) Espectro de RMN de Si^{29} e b) espectro de Raman das amostras interconvertidas e das amostras de referência.

Como esperado, a atividade catalítica da FER comercial foi limitada, enquanto os intermediários de transformação interzeolítica (ITIs) mostraram desempenho significativamente superior — especialmente a amostra de 56h, que apresentou um aumento de até 10 vezes no TOF, Figura 5a. Esse ganho é atribuído à combinação entre maior acidez e geração de mesoporos durante o processo de interconversão (5). Apesar da melhoria em acessibilidade, os ITIs preservaram a seletividade associada à topologia FER, indicando que o confinamento molecular

característico da estrutura foi parcialmente mantido (Figura 5b).

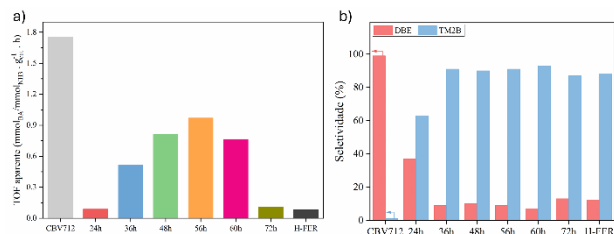


Figura 5. a) TOF aparente conversão do álcool benzílico na alquilação de Friedel-Crafts de todas as amostras. b) Seletividade para os produtos TM2B e DBE em uma isoconversão de 10%.

A desidratação do metanol para produção de DME é uma reação estratégica na transição energética, com forte dependência da estrutura zeolítica (1). A zeólita ferrierita é amplamente reconhecida por sua elevada seletividade, atribuída ao seu sistema de poros bidimensional de tamanho médio. No entanto, sua difusão limitada pode restringir a conversão. Para contornar essa limitação, testamos a amostra ITI obtida após 56h de interconversão, comparando-a com a FER comercial e a zeólita parental CBV712, Figura 6a.

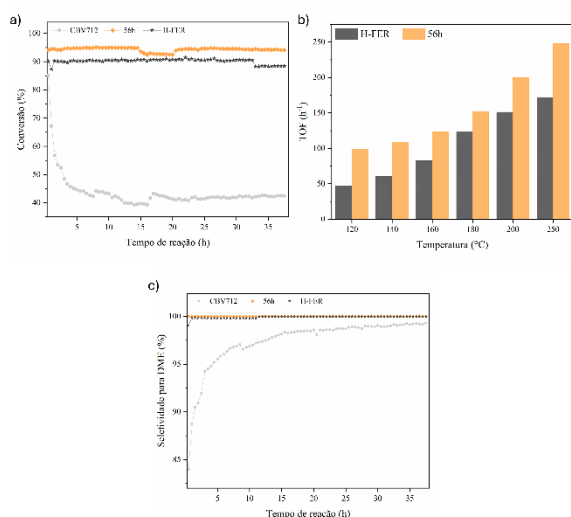


Figura 6. a) Perfil de conversão da reação metanol para DME a 250 °C, b) TOF da reação de metanol para DME da ITI 56h e da FER comercial e c) seletividade para DME a 250 °C para as amostras CBV712, ITI 56h e H-FER.

A ITI apresentou maior conversão em baixas temperaturas, resultado da presença de mesoporos que favorecem o transporte de reagentes. Mesmo em

temperaturas elevadas, manteve uma TOF 30% superior a FER comercial, Figura 6b. Notavelmente, a estabilidade catalítica foi mantida por 38h sem perda de atividade, semelhante à FER. Ambas produziram exclusivamente DME, evidenciando que a maior acessibilidade dos ITIs não compromete a seletividade, Figura 6c. Por outro lado, a zeólita Y (FAU), embora inicialmente mais ativa, apresentou rápida desativação e baixa seletividade, reforçando o papel do confinamento estrutural preservado nos ITIs.

Conclusões

Este estudo avaliou o desempenho catalítico de Intermediários de Transformação Interzeólita (ITIs) obtidos a partir da interconversão FAU-FER. Os materiais sintetizados apresentam uma combinação singular de mesoporosidade ampla com confinamento típico da topologia FER, resultando em um notável aumento na conversão catalítica de moléculas volumosas. Esses resultados evidenciam a elevada acessibilidade dos ITIs, aliada à excelente seletividade de forma, destacando seu potencial como catalisadores eficientes e versáteis para aplicações em processos industriais que envolvem reagentes de maior tamanho molecular.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio financeiro da FAPERJ (E-26/204.454/2024) e da Capes-Brasil. Também gostaríamos de agradecer ao Dr. Antônio Mario Leal Martins Costa pelo suporte nas análises de microscopia eletrônica e microanálises.

Referências

1. E. Catizzzone, S.V. Daele, M. Bianco, A. Di Michele, A. Aloise, M. Migliori, V. Valtchev, G. Giordano, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2019**, 243, 273–282.
2. S.J. Park, H.-G. Jang, K.-Y. Lee, S.J. Cho, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, 256, 155–164.
3. O.A. Ponomareva, I.A. Kasyanov, E.E. Knyazeva, S.V. Konnov, I.I. Ivanova, *Petroleum Chemistry*, **2016**, 56, 819–826.
4. M.J. Mendoza-Castro, E. De Oliveira-Jardim, N.-T. Ramírez-Marquez, C.-A. Trujillo, N. Linares, J. García-Martínez, *Journal of the American Chemical Society*, **2022**, 144, 5163–5171.
5. M.J. Mendoza-Castro, Z. Qie, X. Fan, N. Linares, J. García-Martínez, *Nature Communications*, **2023**, 14, 1256.
6. S. Teketel, M.W. Erichsen, F.L. Bleken, S. Svelle, K.P. Lillerud, U. Olsbye, *Catalysis*, **2014**, 26, 179–217.

7. 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**, 4586–4595.
8. R. Jain, A. Chawla, N. Linares, J. García Martínez, J.D. Rimer, *Advanced Materials*, **2021**, 33,.
9. H.S. Jung, F. Zafar, X. Wang, T.X. Nguyen, C.H. Hong, Y.G. Hur, J.W. Choung, M.-J. Park, J.W. Bae, *ACS Catalysis*, **2021**, 11, 14210–14223.
10. J. Zhang, Y. Chu, X. Liu, H. Xu, X. Meng, Z. Feng, F.-S. Xiao, *Chinese Journal of Catalysis*, **2019**, 40, 1854–1859.
11. Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F.-S. Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2001**, 46, 23–34.
12. M. Isobe, T. Moteki, S. Tanahashi, R. Kimura, Y. Kamimura, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2012**, 158, 204–208.
13. D. Xu, O. Abdelrahman, S.H. Ahn, Y. Guefrachi, A. Kuznetsov, L. Ren, S. Hwang, M. Khaleel, S. Al Hassan, D. Liu, S.B. Hong, P. Dauenhauer, M. Tsapatsis, *AIChE Journal*, **2019**, 65, 1067–1075.
14. K.C. Nien, F.T. Chang, M.B. Chang, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **2017**, 67, 1319–1327.