

Ajuste de Mesoporosidade e Seletividade em Intermediários de Interconversão FAU–MFI para Produção de Xilenos

Daniela O. Campos^{a,b}, Anna D. F. F. Monsore^{a,b}, Donato A. G. Aranda^{a,b}, Javier Garcia Martinez^c, Pedro N. Romano^{b,d*} and João M.A.R. de Almeida^{b,e,*}

^a Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, Brasil, 21941-909.

^b LIPCAT/IDLab, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro 21941-594, RJ, Brasil.

^c Laboratório de Nanotecnologia Molecular, Departamento de Química Inorgânica, Universidade de Alicante, 03690, Alicante, Spain. ORCID:0000-0002-7089-4973

^d Campus Duque de Caxias, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rodovia Washington Luiz, 19593, Rio de Janeiro, Brasil, 25240-005.

^e Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Rio de Janeiro, Brasil, 21941-909.

*pedroromano@eq.ufrj.br (P. N. Romano), *j.monnerat@iq.ufrj.br (J.M.A.R. de Almeida)

Resumo/Abstract

RESUMO - A produção sustentável de aromáticos a partir de fontes renováveis é um desafio central para a descarbonização da indústria de polímeros. Neste estudo, zeólitas hierárquicas híbridas foram obtidas por interconversão assistida por micro-ondas da fase FAU para MFI e avaliadas na conversão de 2,5-dimetilfurano (DMF) e etanol em p-xileno. As propriedades estruturais, texturais e ácidas foram caracterizadas por DRX, MEV, MET, RMN, espectroscopia Raman e TPD de NH₃. Os resultados demonstraram que a hibridização das estruturas promoveu maior acessibilidade molecular e impactou diretamente a seletividade de formato, favorecendo a formação de p-xileno. O catalisador HyZ-38, contendo unidades estruturais de FAU e MFI, apresentou o melhor desempenho, com rendimento de 45,2%. Esses achados reforçam o potencial das zeólitas híbridas como catalisadores eficientes em processos sustentáveis voltados à valorização da biomassa.

Palavras-chave: Zeólitas híbridas; intermediários de transformação interzeolítica; Porosidade hierárquica; Valorização de biomassa; Síntese de p-xileno.

ABSTRACT - The sustainable production of aromatics from renewable sources is a key challenge for the decarbonization of the polymer industry. In this study, hierarchical hybrid zeolites were obtained via microwave-assisted interconversion from the FAU to MFI phase and evaluated for the conversion of 2,5-dimethylfuran (DMF) and ethanol into p-xylene. Structural, textural, and acidic properties were characterized by XRD, SEM, TEM, NMR, Raman spectroscopy, and NH₃-TPD. Results showed that structural hybridization enhanced molecular accessibility and directly impacted shape selectivity, favoring p-xylene formation. The HyZ-38 catalyst, which retained both FAU and MFI structural units, exhibited the best performance, achieving a 45.2% yield. These findings highlight the potential of hybrid zeolites as efficient catalysts for sustainable biomass valorization processes. **Keywords:** Hybrid zeolites; Interzeolite Transformation Intermediates; Hierarchical porosity; Biomass valorization; p-Xylene synthesis.

Introdução

A crescente demanda por materiais versáteis e acessíveis consolidou os polímeros como elementos centrais da vida moderna [1]. Entre eles, o polietileno tereftalato (PET) se destaca por sua ampla aplicação, devido à sua resistência, estabilidade térmica e reciclabilidade [2]. No entanto, sua produção ainda depende de fontes fósseis, especialmente do p-xileno, derivado do petróleo, utilizado na síntese do ácido tereftálico (PTA) [3]. Além de consumir insumos não renováveis, essa rota gera emissões significativas de gases de efeito estufa e resíduos tóxicos [4], contrariando os princípios da química verde e os compromissos globais de sustentabilidade [5].

Diante disso, desenvolver rotas renováveis para o PET tornou-se uma necessidade estratégica. Uma alternativa

promissora envolve a produção de p-xileno renovável via reação entre 2,5-dimetilfurano (DMF) e etanol [6–8], ambos derivados de biomassa [9]. Essa rota permite a posterior oxidação a PTA, criando um ciclo sustentável para o PET. Para viabilizar esse processo, catalisadores sólidos eficientes são essenciais. Zeólitas do tipo MFI, como a ZSM-5, são boas candidatas por sua acidez ajustável, estabilidade e estrutura favorável à formação de p-xileno [10]. Contudo, sua microporosidade limita o acesso de moléculas volumosas, como o DMF [11].

Para contornar essas limitações estruturais, uma abordagem catalítica altamente promissora consiste na interconversão da zeólita FAU (estrutura tipo Y) para MFI, gerando materiais híbridos hierárquicos [12]. Essa transformação permite combinar a ampla acessibilidade da

estrutura FAU, com a seletividade característica da MFI, cujo sistema de microporos de canais cruzados favorece a formação de compostos aromáticos leves, como o p-xileno [13]. Essa estratégia, que além de proporcionar uma morfologia intermediária, com características estruturais de ambas as fases [14], resulta em catalisadores hierárquicos e com distribuição de sítios ativos mais eficiente, características essenciais para a conversão de moléculas derivadas da biomassa [15]. Adicionalmente, quando essa interconversão é conduzida com assistência de micro-ondas, há ganhos significativos em termos de velocidade de síntese e consumo energético [16].

Diante desse panorama, este trabalho propõe uma solução catalítica inovadora e alinhada às demandas industriais do século XXI. A produção de xilenos renováveis a partir da reação entre DMF e etanol, empregando catalisadores híbridos. A proposta integra catálise, química verde e intensificação de processos, contribuindo para cadeias produtivas de polímeros mais sustentáveis.

Experimental

2.1 Matérias

Água deionizada (18,2 MΩ·cm, Millipore®), NH₄Cl (Isotar), zeólitas comerciais MFI (CBV 8014) e FAU (CBV 780) da Zeolyst International (SiO₂/Al₂O₃ = 80), NaOH (Synth), tri-n-propilamina, 1-bromohexadecano, TiPBz, metanol, acetonitrila, éter dietílico, mesitileno, álcool benzílico, etanol, n-heptano e 2,5-dimetilfurano (todos Sigma-Aldrich).

2.2 Síntese do Brometo de Cetiltripropilamônio (CTPABr)

O CTPABr foi obtido pela reação entre tri-n-propilamina (1 eq.) e 1-bromohexadecano (1,2 eq.) em 30% metanol/acetonitrila, sob refluxo a 80 °C por 48 h. Após evaporação dos solventes, o produto foi purificado por cristalização repetida (metanol/éter dietílico, 2:10).

2.3 Interconversão FAU para MFI

A interconversão FAU para MFI foi baseada em Mendoza-Castro et al. [12], usando 2 g de FAU, 0,75 g de CTPABr e 57 mL de NaOH 0,08 M. A mistura foi envelhecida por 1 h, tratada em reator de micro-ondas Flexiwave a 150 °C (1500 kW) por 24 a 60 h. Os sólidos foram secos a 100 °C e calcinados a 550 °C por 3 h (5 °C/min). Após troca iônica com NH₄Cl 1 M (24 h, 80 °C), realizou-se nova calcinação para gerar a forma ácida.

2.4 Caracterização

A estrutura cristalina dos materiais foi analisada por difração de raios X em pó (DRX), utilizando um Rigaku Miniflex II com radiação Cu Kα, no intervalo de 2θ entre 5° e 55°. A morfologia e estrutura das partículas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um JEOL JSM-IT700HR com detector EDS. A estrutura interna foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) no equipamento JEOL JEM-2100F. As

propriedades texturais foram investigadas por fisiorção de Ar no analisador Autosorb iQ (Anton-Paar). As amostras foram previamente desgaseificadas a 250 °C por 4 h sob vácuo. A área superficial foi determinada pelo método BET, e os volumes de micro e mesoporos pelo modelo NL-DFT. A acidez das zeólitas foi avaliada por dessorção programada de amônia (NH₃-TPD) em um Micromeritics AutoChem II, com detector de condutividade térmica (TCD). As amostras (100 mg) foram pré-tratadas a 300 °C sob fluxo de hélio (25 mL/min), seguidas de adsorção de amônia (15% em He) a 150 °C por 1 h. A dessorção foi monitorada com aquecimento até 500 °C a 10 °C/min. A composição química foi determinada por espectrometria de absorção atômica (AAS) no AA-700 (Shimadzu), após digestão ácida assistida por micro-ondas. Cerca de 500 mg da amostra foram tratados com 4 mL de HNO₃, 12 mL de HCl e 1 mL de HF, usando sistema Milestone Ethos X. O processo foi realizado em duas etapas: 170 °C por 5 min e 200 °C por 25 min. Após o resfriamento, a solução resultante foi filtrada e diluída com água ultrapura para posterior análise. A estrutura da rede zeolítica foi caracterizada por RMN-MAS no Bruker Avance III 400WB. As análises foram feitas a 104,23 MHz para ²⁷Al (pulso único, 12 kHz) e 79,46 MHz para ²⁹Si (pulso único, 5 kHz). Por fim, a caracterização molecular foi feita por espectroscopia Raman em sistema Xplora/Horiba, utilizando laser de 532 nm.

2.5 Cicloadição de Diels-Alder de 2,5-DMF e etanol para p-xileno

A reação de Diels-Alder entre 2,5-dimetilfurano (DMF) e etanol foi realizada em reator batelada de 50 mL, pressurizado com 20 bar de N₂, a 300 °C por 12 horas, com agitação constante (900 rpm). A mistura reacional (DMF:etanol:n-heptano na razão molar 1:1:4) foi submetida a aquecimento e, após reação, o sistema foi resfriado e despressurizado. As amostras foram filtradas (0,22 μm) e analisadas por cromatografia gasosa (GC-FID, Shimadzu GC 2030, coluna RTX-1) com calibração por padrões puros. A identificação dos produtos foi confirmada por GC-MS.

Resultados e Discussão

3.1 Síntese e Caracterização

A zeólita FAU comercial (CBV780) foi submetida a tratamento hidrotérmico em solução alcalina com CTPABr, utilizando aquecimento por micro-ondas a 150 °C, originando materiais intermediários. A evolução estrutural foi monitorada por difração de raios X (DRX). Após 24 h, os sólidos estavam amorfos, sem os picos característicos da FAU ou MFI, indicando perda de cristalinidade. Aos 48 h, surgiram os picos típicos da ZSM-5 (7,9°, 8,9°, 23,1°, 23,4° e 24,0° – JCPDS-44-0003), sem traços da estrutura FAU, evidenciando conversão progressiva para MFI. Após 60 h, obteve-se material puramente cristalino, livre de sílica amorfa.

A morfologia evolutiva foi acompanhada por MEV e TEM. A FAU original (Fig. 2a) mostrou cristais definidos (<1 μm)

[17]. Nas fases iniciais (Figs. 2b–c), formaram-se aglomerados irregulares e partículas com baixa cristalinidade, indicando dissolução parcial da FAU. Nos estágios finais (Figs. 2d–e), observam-se arranjos prismáticos típicos da MFI [19], indicando conversão bem-sucedida. Imagens de TEM (Fig. 3) reforçam essa transição: a amostra HyZ-24 mostra fragmentos amorfos; HyZ-38 exibe maior organização, embora ainda com traços da FAU. Em HyZ-48 e HyZ-60, predominam partículas cristalinas da MFI, com menor desordem estrutural. Esse processo de dissolução-recristalização promove reestruturação gradual da rede zeolítica.

A evolução textural foi avaliada por fisisorção de Ar (Fig. 1b). A FAU apresentou isoterma tipo I, característica de materiais microporosos, com histerese sugerindo mesoporos oriundos de tratamentos como ultraestabilização. As amostras HyZ-24 e HyZ-38 exibiram isotermas I+IV, revelando coexistência de micro e mesoporos. A adsorção acentuada em $P/P_0 \approx 0,3$ aponta para mesoporos centrados em 4 nm (Fig. 1c), atribuídos ao uso de surfactantes [12]. A partir de 48 h, o perfil tende ao tipo I, com redução da mesoporosidade e formação de rede microporosa densa. A MFI comercial (CBV8014) foi usada como referência, com perfil semelhante às amostras finais, embora ainda com mesoporos residuais.

O TPD de NH_3 evidencia que a interconversão controlada de FAU para MFI permite ajustar a acidez do material de forma estratégica. Nos estágios iniciais, a coexistência de sítios fracos e fortes pode ser vantajosa para reações como a conversão de etanol e 2,5-dimetilfurano (DMF) em xilenos [10]. Enquanto os sítios fortes ativam as moléculas reagentes, promovendo a conversão, os fracos ajudam a minimizar reações secundárias indesejadas, contribuindo para uma maior seletividade na formação dos produtos desejados.

A razão Si/Al total (SAR) foi obtida por AAS (Tabela 1), com a FAU parental apresentando SAR de 54, superior ao valor do fornecedor. O valor validado via norma ASTM D3942-19 foi 52, coerente com a AAS. As amostras sintetizadas mantiveram SAR elevado, favorecido pela presença de aminas quaternárias, que minimizam a dissolução de sílica [12].

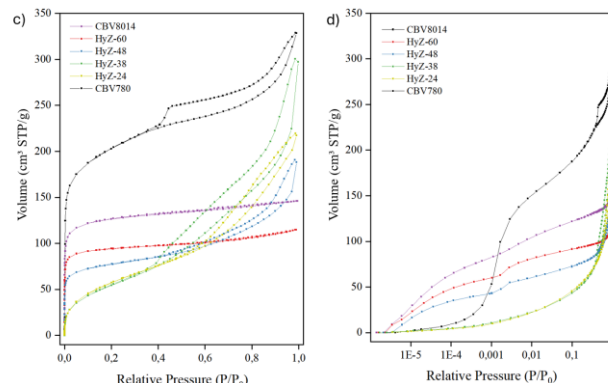
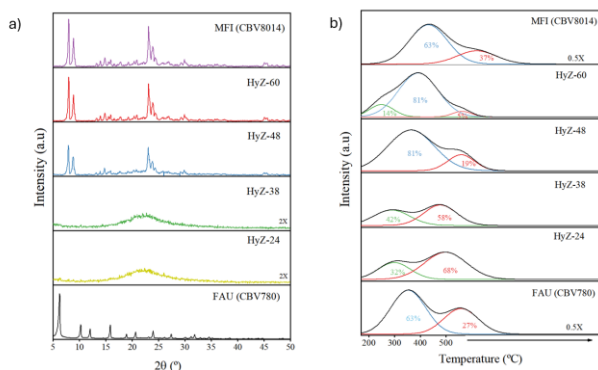


Figura 1. Caracterizações dos catalisadores: (a) Difratomogramas de DRX, (b) Dessorção programada de amônia (acidez total), (c) Fisisorção de Ar, (d) Fisisorção de Ar em escala logarítmica para melhor visualização da microporosidade.

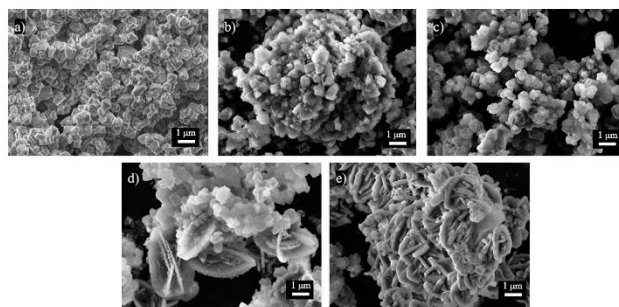


Figura 2 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. a) CBV780, b) HyZ-24, c) HyZ-38, d) HyZ-48 e e) HyZ-60.

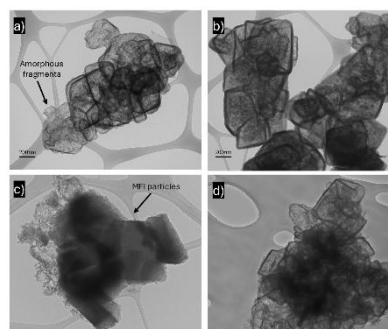


Figura 3 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. a) HyZ-24, b) HyZ-38, c) HyZ-48 e d) HyZ-60.

Table 1. Propriedades Texturais e Ácidas das Amostras.

Catalyst	Si/Al ^a	SBET (m ² /gzeo)	V _{micro} (cm ³ /gzeo) ^b	V _{meso} (cm ³ /gzeo) ^b	Total acidity (μmol/ gzeo) ^c
CBV8014	40	413	0.20	0.04	421
HyZ-24	44	174	<0.01	0.23	264
HyZ-38	47	182	0.01	0.24	262
HyZ-48	48	246	0.11	0.10	298
HyZ-60	49	317	0.16	0.03	347
CBV780	52	618	0.25	0.15	523

^aBulk Si/Al obtained through Atomic Absorption Spectrometry

^bSpecific surface area calculated using the BET method.

^cVolume of micropores and mesopores calculated using the NL-DFT model.

^dTotal acidity was calculated using NH_3 -TPD.

A Figura 4a apresenta os espectros de RMN de ^{29}Si para as amostras intermediárias, reforçando a natureza híbrida dos materiais. O baixo teor de alumínio, característico de zeólitas com alta razão Si/Al (SAR), resulta na predominância de ressonâncias associadas a Q4 (0Al), representando átomos de silício em coordenação tetraédrica ligados a quatro outros átomos de silício. Os deslocamentos químicos das estruturas FAU e MFI diferem significativamente, com ressonâncias localizadas em -108 ppm para a FAU e -113 ppm para a MFI [20]. Essas variações são úteis para monitorar a formação da zeólita MFI. À medida que o tempo de interconversão aumenta, o sinal Q4 (0Al) associado à FAU diminui progressivamente, enquanto a ressonância em -113 ppm, correspondente à MFI, cresce proporcionalmente (Figura 4c). Essa evolução confirma o processo de interconversão e destaca a natureza híbrida dos materiais. Em relação à composição estrutural do alumínio (Figura 4b), a análise de RMN de ^{27}Al revelou picos nas faixas de 54–61 ppm (AlF), atribuídos ao alumínio incorporado na estrutura zeolítica; 44–45 ppm (AlD), relacionados ao alumínio distorcido; e 0 ppm (AlE), associado ao alumínio extra-estrutural, localizado fora da estrutura principal da zeólita. Com a progressão do processo

de interconversão e o aumento da cristalinidade do material, observa-se uma diminuição significativa na intensidade dos picos correspondentes ao alumínio distorcido (AlD) e ao alumínio extra-estrutural (AlE). Essa redução indica uma menor quantidade de alumínio distorcido, sugerindo uma melhoria na ordenação estrutural e na estabilidade da estrutura da zeólita. A diminuição do alumínio extra-estrutural reforça a maior incorporação de alumínio à estrutura da zeólita, contribuindo para a consolidação da rede cristalina. Índícios dessa incorporação já haviam sido observados anteriormente por TPD de NH_3 , devido a predominância de sítios de fracos nas amostras iniciais. Para corroborar com os resultados de RMN de ^{29}Si , espectros Raman dos sólidos foram obtidos, seguidos de deconvolução e análise detalhada (Figura 4.d). A zeólita FAU e a zeólita MFI-alvo exibiram bandas principais distintas no espectro Raman, refletindo suas unidades estruturais específicas e permitindo uma identificação precisa por meio dessa técnica. Na estrutura FAU, o modo de flexão dos anéis duplos de seis membros (D6R) foi identificado em 300 cm^{-1} , juntamente com o modo de respiração dos anéis de quatro membros (S4R), apresentando uma banda em 400 cm^{-1} , correspondente ao S4R isolado, e uma banda em 490 cm^{-1} , associada ao S4R incorporado no D6R. Em contraste, na zeólita MFI, foi observada uma banda pronunciada em 377 cm^{-1} , associada às unidades de anéis de cinco membros (S5R), sem a presença de bandas detectáveis relacionadas ao D6R [12]. Na Figura 4.d, a amostra totalmente interconvertida (HyZ-60), com 100% de cristalinidade, exibe uma banda clara e intensa em 377 cm^{-1} , atribuída às unidades S5R, juntamente com duas bandas de baixa intensidade associadas às

unidades S4R ($435\text{--}470\text{ cm}^{-1}$) e uma banda relacionada às unidades S6R (290 cm^{-1}). Não há vestígios da banda associada às unidades D6R, confirmando a interconversão estrutural completa. Nas amostras intermediárias (HyZ-24, HyZ-38 e HyZ-48), observa-se uma redução gradual na intensidade da banda correspondente à unidade estrutural D6R (300 cm^{-1}) e das bandas associadas às unidades S4R. Por outro lado, há um aumento progressivo das bandas relacionadas às unidades S6R (290 cm^{-1}) e S5R (377 cm^{-1}), características da estrutura da zeólita MFI [12]. Esses resultados confirmam o processo de interconversão da zeólita FAU para a MFI, destacando a natureza híbrida das amostras intermediárias.

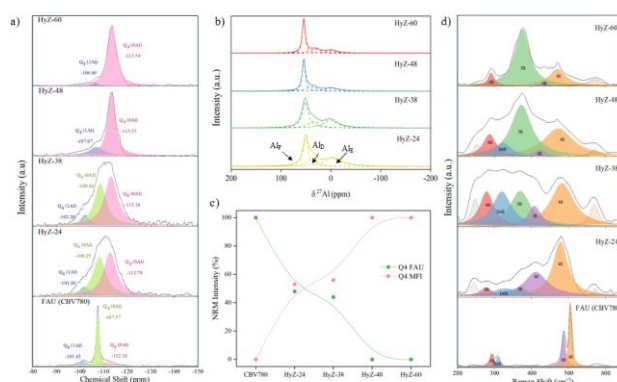


Figura 4 - (a) Espectros de RMN de ^{29}Si e (b) espectros de RMN de ^{27}Al das amostras interconvertidas. (c) Evolução da porcentagem de intensidade do Q⁴ (0Al) na RMN de ^{29}Si das zeólitas FAU e MFI. (d) Espectros Raman das amostras interconvertidas.

3.2 Produção de Xilenos a partir da Reação entre DMF e Etanol

A síntese de xilenos a partir de 2,5-dimetilfurano (DMF) e etanol representa uma rota promissora para a produção de aromáticos sustentáveis, aproveitando insumos derivados de biomassa. Esse processo ocorre por meio de uma sequência reacional que envolve a desidratação catalítica do etanol a etileno, seguida da cicloadição de Diels–Alder entre DMF e etileno, e uma etapa final de desidratação do intermediário oxanorborneno, resultando na formação de p-xileno [10]. A eficiência dessa conversão é altamente dependente das propriedades ácidas, estruturais e texturais do catalisador, que influenciam tanto a conversão do DMF quanto a seletividade para o produto desejado. Neste estudo, foram avaliados catalisadores obtidos pela interconversão de FAU para MFI, além do material de referência e da zeólita parental.

A estrutura FAU (CBV780), caracterizada por seus poros amplos ($\sim 0,74\text{ nm}$) e supercavidades ($\sim 1,3\text{ nm}$) [12], oferece elevada acessibilidade a reagentes volumosos. No entanto, embora essa característica favoreça a interação com moléculas como o DMF e seus intermediários, ela não é acompanhada por uma seletividade adequada à formação de

xilenos, resultando em rendimento insatisfatório. Esse comportamento é evidenciado na Figura 5, na qual a amostra CBV780 apresenta baixo rendimento de xilenos, indicando a ocorrência de diversas reações paralelas. A ausência de restrição espacial efetiva na estrutura FAU permite a formação de subprodutos indesejáveis, como dímeros de DMF, espécies sobre-alquiladas e intermediários condensados. Tais produtos são favorecidos pelo tempo prolongado de residência dos intermediários reativos nos sítios ácidos, o que aumenta a probabilidade de polimerizações e reações de condensação.

A estrutura MFI (CBV8014), por sua vez, com poros menores (~0,47 nm), impõe restrição espacial, limitando a formação de produtos sobre-alquilados e reduzindo rearranjos indesejados. No entanto, essa seletividade também pode restringir a saída do intermediário oxanorborneno, reduzindo a formação de Xilenos. Esse efeito é evidenciado na Figura 5, onde a CBV8014 apresenta baixo rendimento a xilenos, confirmando que barreiras difusionais impactam negativamente seu desempenho catalítico.

Dessa forma, os catalisadores híbridos desenvolvidos neste estudo apresentam unidades estruturais integradas das zeólitas FAU e MFI, combinando a elevada acessibilidade da primeira com a seletividade de forma da segunda. Essa configuração hierárquica visa estabelecer um equilíbrio entre difusão eficiente e controle estérico. O catalisador HyZ-38 apresentou o maior rendimento a xilenos (45,2%) (Figura 5), destacando-se como o material mais eficiente para a conversão de DMF e etanol em xileno. Esse desempenho pode ser atribuído à sua natureza híbrida, evidenciada pelas análises de Raman e RMN, que confirmam a presença de unidades estruturais características tanto da FAU quanto da MFI. Essa dualidade estrutural também é visível na Figura 5, por meio da distribuição simultânea das unidades secundárias D6R, típicas da FAU, e 5R, associadas à MFI, reforçando a integração das duas topologias no material híbrido. Notadamente, a amostra que apresentou a maior intensidade relativa dessas duas unidades, indicando um grau mais equilibrado de hibridização, foi também a que alcançou o maior rendimento em xilenos, evidenciando a correlação direta entre a estrutura híbrida bem distribuída e o desempenho catalítico otimizado.

Essa estrutura híbrida permite um equilíbrio entre acessibilidade e seletividade estrutural, favorecendo a formação de p-xileno. A presença de mesoporosidade bem distribuída melhora a difusão dos reagentes e produtos, enquanto as unidades estruturais da MFI contribuem para a seletividade de forma, restringindo a formação de produtos secundários. Além disso, a quantidade equilibrada de sítios ácidos fortes e fracos garante condições catalíticas ideais, otimizando a conversão e reduzindo a ocorrência de reações paralelas.

Os catalisadores HyZ-48 e HyZ-60 apresentaram os menores rendimentos a xilenos (6,2% e 4,7%,

respectivamente), o que já era previsto devido a sua a interconversão completa para a estrutura MFI. A predominância de microporosidade nesses materiais reduziu a acessibilidade aos sítios ativos e dificultou a difusão dos produtos, limitando a saída dos intermediários reacionais.

O HyZ-24, apesar de sua alta mesoporosidade, não apresentou alto rendimento a xilenos, demonstrando que a presença de mesoporos isoladamente não é suficiente para otimizar a conversão. As análises de Raman mostram que esse material exibe unidades estruturais da MFI em quantidade significativamente mais baixas que o catalisador HyZ-38, o que impede a seletividade de forma necessária para favorecer a formação de p-xileno. Assim, embora o HyZ-24 ofereça boa acessibilidade aos reagentes, a ausência da estrutura MFI limita seu desempenho, resultando em um rendimento inferior.

Esses resultados demonstram que a combinação equilibrada das unidades estruturais FAU e MFI é essencial para otimizar a eficiência catalítica, garantindo acessibilidade sem comprometer a seletividade, o que justifica o desempenho superior do HyZ-38 em comparação aos demais materiais avaliados. Assim, os resultados evidenciam que a maximização do rendimento a xilenos requer um ajuste preciso da estrutura do catalisador, confirmando que a modificação estrutural de materiais catalíticos é uma estratégia eficaz para superar as limitações das zeólitas convencionais e viabilizar a produção seletiva de aromáticos a partir de fontes renováveis.

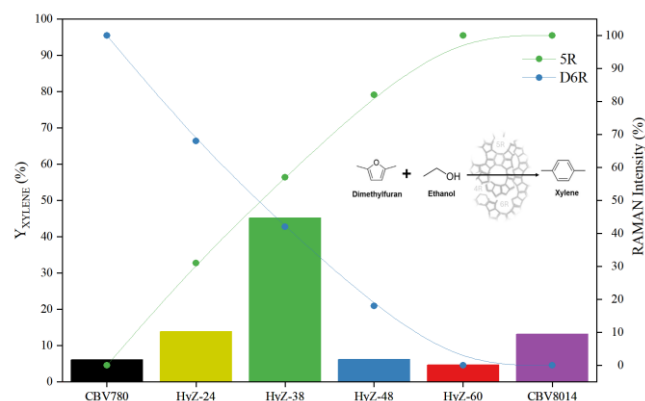


Figura 5- Rendimento de xilenos e intensidades normalizadas dos sinais Raman das unidades estruturais 5R (verde) e D6R (azul) para diferentes catalisadores híbridos na reação entre 2,5-dimetilfurano e etanol.

Conclusões

Neste trabalho, uma série de zeólitas hierárquicas foi sintetizada por meio da interconversão assistida por micro-ondas da estrutura FAU para MFI, e seu desempenho catalítico foi avaliado na síntese renovável de p-xileno a partir de 2,5-dimetilfurano e etanol. O catalisador otimizado, HyZ-38, apresentou a maior atividade, alcançando um rendimento de xilenos de 45,2%, atribuído à

combinação sinérgica entre a acessibilidade mesoporosa e a seletividade por formato característica da estrutura MFI.

As zeólitas híbridas demonstraram propriedades texturais e ácido-catalíticas aprimoradas, superando as limitações difusionais tipicamente associadas a materiais microporosos. Além disso, a síntese assistida por micro-ondas reduziu significativamente o tempo de cristalização e o consumo de energia, contribuindo para um processo de preparo catalítico mais sustentável e eficiente.

Esses resultados demonstram que a transformação interzeolítica é uma estratégia eficaz para o desenvolvimento de catalisadores avançados, capazes de converter seletivamente moléculas volumosas, derivadas de biomassa, em condições desafiadoras. A combinação de reagentes renováveis, maior eficiência catalítica e síntese simplificada apoia o desenvolvimento de processos mais sustentáveis para a produção de compostos aromáticos.

Agradecimentos

Agradeço à CAPES, ao grupo LIPCAT e aos demais parceiros.

Referências

- [1] G.B. Marçano, L.A. de Sousa, J.M.M. Ferreira, D.A.G. Aranda, P.N. Romano, J.M.A.R. de Almeida, PP upcycling employing FCC spent catalyst: The role of contaminants, atmosphere and pressure, *Catalysis Today* 442 (2024) 114950. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114950>.
- [2] F. Welle, Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview, *Resources, Conservation and Recycling* 55 (2011) 865–875. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009>.
- [3] J. Pang, M. Zheng, R. Sun, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET, *Green Chem.* 18 (2016) 342–359. <https://doi.org/10.1039/C5GC01771H>.
- [4] P.P. Van Uytvanck, G. Haire, P.J. Marshall, J.S. Dennis, Impact on the Polyester Value Chain of Using p-Xylene Derived from Biomass, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 4119–4126. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00105>.
- [5] 12 Principles of Green Chemistry, American Chemical Society (n.d.). <https://www.acs.org/green-chemistry-sustainability/principles/12-principles-of-green-chemistry.html> (accessed March 21, 2025).
- [6] K. Kohli, R. Prajapati, B.K. Sharma, Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries, *Energies* 12 (2019) 233. <https://doi.org/10.3390/en12020233>.
- [7] R. Zhao, L. Wu, X. Sun, H. Tan, Q. Fu, M. Wang, H. Cui, Renewable p-xylene synthesis via biomass-derived 2,5-dimethylfuran and ethanol by phosphorous modified H-Beta zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 334 (2022) 111787. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111787>.
- [8] R. Zhao, S. Li, L. Bi, Q. Fu, H. Tan, M. Wang, H. Cui, Enhancement of p-xylene selectivity in the reaction between 2,5-dimethylfuran and ethanol over an ammonium fluoride-modified ZSM-5 zeolite, *Catal. Sci. Technol.* 12 (2022) 2248–2256. <https://doi.org/10.1039/D1CY01793D>.
- [9] Biobased Terephthalic Acid Technologies: A Literature Review | Request PDF, ResearchGate (2025). <https://doi.org/10.1089/ind.2014.0002>.
- [10] X. Feng, X. Li, X. Han, H. Qu, C. Liu, W. Yang, Z. Wang, Production of Renewable p-Xylene from 2,5-Dimethylfuran and Ethylene over MWW Zeolite Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 63 (2024) 13145–13156. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c01610>.
- [11] L. Zhang, N. Liu, C. Dai, R. Xu, G. Yu, B. Chen, N. Wang, Recent advances in shape selectivity of MFI zeolite and its effect on the catalytic performance, *Cs* 3 (2023) N/A-N/A. <https://doi.org/10.20517/cs.2022.31>.
- [12] M.J. Mendoza-Castro, Z. Qie, X. Fan, N. Linares, J. García-Martínez, Tunable hybrid zeolites prepared by partial interconversion, *Nat Commun* 14 (2023) 1256. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36502-3>.
- [13] M.J. Mendoza-Castro, E. De Oliveira-Jardim, N.-T. Ramírez-Marquez, C.-A. Trujillo, N. Linares, J. García-Martínez, Hierarchical Catalysts Prepared by Interzeolite Transformation, *J. Am. Chem. Soc.* 144 (2022) 5163–5171. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c00665>.
- [14] J. Telles de Souza, A. Ferreira Young, E.F. Sousa-Aguiar, P.N. Romano, J. García-Martínez, J.M.A.R. De Almeida, How Local Order Leads to Shape Selectivity in Disordered Materials: The Case of FAU-FER Interzeolite Transformation Intermediates, *ACS Catal.* (2025) 4586–4595. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c07182>.
- [15] Wm.C. Conner, G. Tompsett, K.-H. Lee, K.S. Yngvesson, Microwave Synthesis of Zeolites: 1. Reactor Engineering, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13913–13920. <https://doi.org/10.1021/jp037358c>.
- [16] R. Jain, A. Chawla, N. Linares, J. García Martínez, J.D. Rimer, Spontaneous Pillaring of Pentasil Zeolites, *Advanced Materials* 33 (2021) 2100897. <https://doi.org/10.1002/adma.202100897>.
- [17] H.E. Robson, *Verified Synthesis of Zeolitic Materials: Second Edition*, Gulf Professional Publishing, 2001.
- [19] G. Bonilla, I. Díaz, M. Tsapatsis, H.-K. Jeong, Y. Lee, D.G. Vlachos, Zeolite (MFI) Crystal Morphology Control Using Organic Structure-Directing Agents, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5697–5705. <https://doi.org/10.1021/cm048854w>.
- [20] Q. Wu, X. Wang, G. Qi, Q. Guo, S. Pan, X. Meng, J. Xu, F. Deng, F. Fan, Z. Feng, C. Li, S. Maurer, U. Müller, F.-S. Xiao, Sustainable Synthesis of Zeolites without Addition of Both Organotemplates and Solvents, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 4019–4025. <https://doi.org/10.1021/ja500098j>.