Síntese de Ferrierita (FER) a partir de interconversão assistida por micro-ondas

Julia T. de Souza1\*, Alexandre F. Young 1, Yuri M. Variani 1, Pedro N. Romano2, Donato A.G. Aranda1, João M.A.R. de Almeida3

1 Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

2 Rodovia Washington Luiz, 19593, Campus Duque de Caxias, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

3 Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil

\*juliasouza46@eq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho estuda a inovadora transformação interzeólitas da Zeólita Y (FAU) para Ferrierita (FER) empregando uma rota sintética não-convencional com aquecimento de micro-ondas. Foram aplicados diferentes tempos de tratamento em gel contendo a zeólita precursora, fontes de Si e direcionador orgânico de estrutura. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, MEV e, posteriormente, avaliados na reação de isomerização esquelética de ésteres. Foi observado que a cristalinidade dos materiais obtidos cresce monotonicamente com o aumento do tempo de interconversão. O tempo ótimo da transformação interzeólitas em micro-ondas com o objetivo de obter um melhor rendimento aos isômeros ramificados dos ésteres foi de 48 h, sendo tal resultado provavelmente atribuído às distintas morfologias dos materiais, incluindo a hierarquização de poros.

*Palavras-chave: zeólita, transformação interzeólita, isomerização*

ABSTRACT - This work studies the novel zeolite interconversion from Zeolite Y (FAU) to Ferrierite (FER) through a non-conventional synthesis route applying microwave heating. Different interconversion times were evaluated in a synthesis gel containing the parental zeolite, Si sources and organic structure directing agent. All the catalysts were characterized through XRD, SEM and then tested in the skeletal isomerization of esters. It was observed that the crystallinity of the materials increases monotonically with the increase of interconversion time. Furthermore, the optimal microwave interconversion time to obtain the highest yield to branched-esters was 48 h, which is probably related to the different morphologies of the catalysts, including pores hierarchy.

*Keywords: zeolite, interconversion, isomerization*

## Introdução

Zeólitas consistem em cristais microporosos de aluminossilicato com estruturas de três dimensões e redes constituídos por arranjos tetraédricos de SiO44- e AlO45-, sendo amplamente usados em processos de catálise, troca iônica e separação (1-3). A maioria das zeólitas são sintetizadas pela dissolução de uma fonte de alumina e uma fonte de sílica em uma solução aquosa fortemente básica, ou seja, por um tratamento hidrotérmico, podendo estar na presença de materiais inorgânicos ou de agentes direcionadores de estrutura orgânica (4).

No entanto, a utilização de tais direcionadores de estruturas acarreta um maior custo de produção destes catalisadores bem como um aumento na carga ambiental, necessitando de mais esforços para a eliminação de espécies tóxicas que são liberadas durante a síntese ou dos tratamentos necessários para a decomposição das espécies orgânicas provenientes desses agentes contidos nos poros das zeólitas (5).

Visando uma redução, ou eliminação, desses direcionadores de estrutura, uma estratégia para a síntese seletiva de estruturas específicas e tempos mais curtos de síntese, tem-se a transformação de uma zeólita em outra, uma transformação interzeólitas. Neste método, um cristal precursor é utilizando como única fonte de sílica e alumínio, onde sua dissolução e nucleação geram uma estrutura filha que, assim como na síntese hidrotérmica, pode ser facilitado por um direcionador de estrutura inorgânico ou orgânico (6, 7). Ademais, há casos em que nenhum direcionador orgânico é necessário (8, 9). Tal transformação interzeólita já foi demonstrada utilizando zeólitas metaestáveis como semente, como a faujasita (FAU) e a beta (\*BEA), formando CHA e MFI (6 – 11).

A partir da transformação interzeólitas pode-se obter zeólitas com estruturas e/ou composições específicas que as diferem das produzidas de maneira convencional, podendo ser um forte aliado na obtenção de um melhor desempenho catalítico (7, 12). Com foco neste melhor desempenho, uma síntese a ser utilizada, diferindo da forma hidrotérmica convencional, tem-se o aquecimento por micro-ondas (13).

Há algumas características principais que fazem com que o micro-ondas seja o responsável por essa melhorias na síntese das zeólitas. O aumento da taxa de formação do gel ocorre devido ao aquecimento do micro-ondas acontecer de forma uniforme, o diferenciando do processo de convecção que ocorre na síntese hidrotérmica convencional (14, 15, 16). Além deste, há o fator de que o micro-ondas é capaz de aumentar a capacidade de dissolução do gel precursor da síntese da zeólita, sendo responsável pela redução do tempo de síntese e da uniformidade dimensional das zeólitas (15, 17).

No presente trabalho foi realizada uma transformação interzeólitas utilizando a zeólita-Y (Faujasita, FAU) como precursora para a produção da zeólita Ferrierita (FER). A zeólita FER é caracterizada por um sistema de poros bidimensionais (2D), possui anéis de 5 vértices, canais perpendiculares são delimitados por anéis de 10 vértices e canais paralelos delimitados por anéis de 8 vértices (18, 19). Ao se realizar a transformação interzeólitas ocorre uma hierarquização dos poros da zeólita a ser formada, neste caso a FER, que, adicionadas a sua estrutura 2D com formato de prato (*plate-like*), é benéfica a, por exemplo, isomerização dos ácidos graxos (19 – 22), que foi utilizada neste trabalho como ferramenta para se avaliar os diferentes materiais preparados.

## Experimental

*Materiais utilizados*

Foram utilizados para a interconversão zeolítica a Pirrolidina (Sigma, 99%), a Solução de Silicato de Sódio (Sigma, SiO2 26,5%, Na2O 10,6%), Água Deionizada e a Zeólita Y – NH4 (Zeolyst International, SiO2 / Al2O3 de 12).

*Síntese da zeólita*

Incialmente a Pirrolidina foi adicionada a água deionizada, em temperatura ambiente. Em seguida foram adicionadas a solução de silicato de sódio e a zeólita Y. Foi utilizada uma proporção de 1 Pirrolidina : 1,82 Na2O : 0,42 Al2O3 : 4,80 SiO2 : 215 H2O, com base no trabalho de Bolshakov *et al.* 2020. A solução foi, então, agitada vigorosamente durante 4 horas a temperatura ambiente. Em seguida, 50 mL da mistura foi adicionado ao copo de Teflon do reator do Micro-ondas (Microwave Flexi Wave). Foram realizadas interconversões em diferentes tempos de cristalização, e as zeólitas foram nomeadas como FER­\_x (x = 24h, 36h, 48h, 60h, 72h). Após decorrido os diferentes tempos de cristalização testados, os sólidos resultantes foram filtrados e lavados com água deionizada até atingir um pH neutro (pH ~7-8). Por fim as amostras foram secas a 100 °C por 12 horas e calcinadas em ar a 550 °C (1 °C/min) durante 7 horas.

*Caracterizações*

Para averiguar a cristalinidade e a pureza da amostra, foi utilizado a técnica de difração de raios-X (DRX) utilizando uma amostra de FER comercial como referência. A caracterização foi realizada no equipamentoAXRD LPD (Proto), com radiação Cu-Kα, na configuração Bragg-Brentano. Os padrões foram obtidos na faixa 2θ de 5-50°, para o cálculo de cristalinidade foi utilizada a equação 1.

C(%) = Aamostra/Areferência X 100 (1)

Em que a cristalinidade é medida a partir da razão entre a área do pico da amostra analisada pela área do mesmo pico na amostra utilizada como referência.

A fim de identificar a morfologia dos materiais, foi realizada uma análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio JEOL modelo JSM 7100F.

Até a data do congresso, espera-se obter resultados das análises de ressonância magnética nuclear (RMN) para identificação do SAR de rede cristalina, análises de dessorção a temperatura programada (TPD-NH3) para identificar a presença de sítios ácidos na amostra e fisissorção de N2 a fim de identificar a área específica do material bem como seu volume de microporos.

*Teste catalítico*

Seguindo o procedimento descrito em trabalhos anteriores (20), foram adicionados, em um reator Parr com controlador Parr 4848, 2 g de catalisador em forma ácida, seguida da adição de 20 g de metil-oleato (10% m/m de catalisador).

Após purga com H2, o reator foi aquecido até 250 ºC sob agitação de 500 rpm, com um aquecimento em torno de 20 minutos. O tempo de reação foi contabilizado ao se atingir a temperatura final desejada, com isso o reator foi então pressurizado com 20 bar de H2. As amostras foram coletadas com 1,5h, 3h, 4,5h e 6h de tempo reacional para avaliação do comportamento cinético.

## Resultados e Discussão

*Difração de Raios-X*

Na Figura 1 ilustra os padrões de difração de raios-X em função do tempo de interconversão de FAU para FER, sendo indicadas no difratograma. Com 24h e 36h de síntese, não há presença de padrões de difração de difração significativas referentes a Ferrierita, apresentando, em sua grande maioria, fase amorfa, devido a dissolução lenta da zeólita inicial (10). A primeira aparição de cristalinidade referente a FER é apresentada a partir de 48h que, quando comparada com a FER comercial, apresenta um alto grau de cristalinidade.

Gráfico

Descrição gerada automaticamente

**Figura 1.** Padrões de DRX das amostras obtidas em função do tempo de interconversão por micro-ondas.

Para o cálculo da cristalinidade definiu-se a zeólita FER comercial como sendo o padrão com a cristalinidade de 100%, aferindo as demais cristalinidades a partir desta, sendo obtidas as porcentagens listadas na Tabela 1. É possível observar que, conforme o aumento do tempo de interconversão, há um aumento na intensidade do padrão de difração, sendo diretamente proporcional a cristalinidade do material, onde as amostras acima de 48h possuem cristalinidade superior a amostra usada como referência.

**Tabela 1.** Grau de cristalinidade de cada amostra interconvertida de FER.

|  |  |
| --- | --- |
| Amostra | Cristalinidade |
| FER comercial | 100% |
| FER\_24h | 19% |
| FER\_36h | 20% |
| FER\_48h | 97% |
| FER\_60h | 103% |
| FER\_72h | 104% |

*Microscopia eletrônica de varredura*

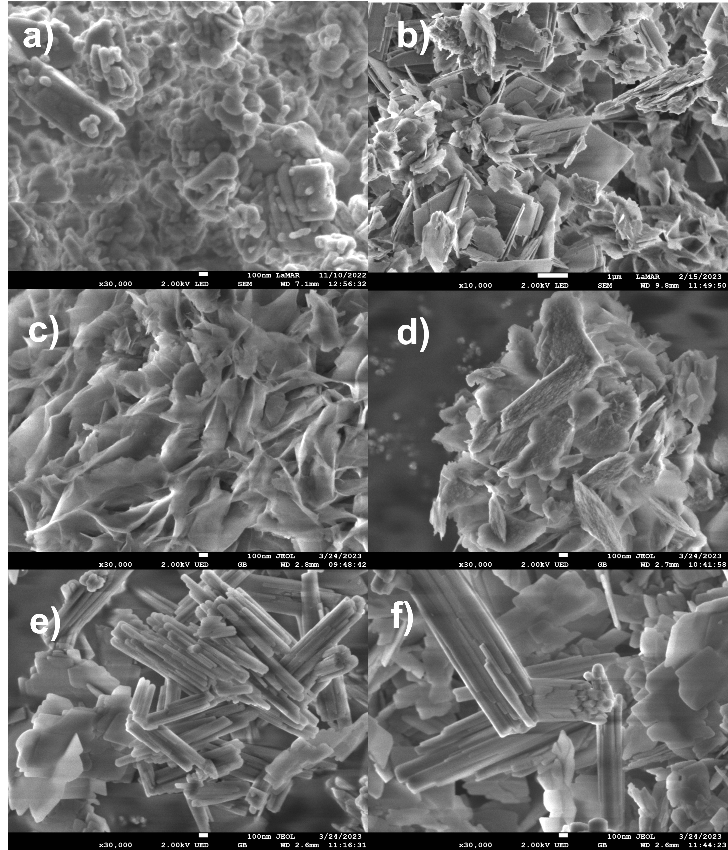
As amostras interconvertidas foram submetidas a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 2, onde foi possível observar que a amostra obtida em 24h, Figura 2.a) apresenta certo grau de formação de cristalinidade para zeólita FER, apresentando cristais com tamanhos maiores do que a amostra comercial, Figura 2.a), apresentando uma morfologia de folhas finas, diferente do que se observa na amostra de FER comercial utilizada como referência.

A Ferrierita de 36 h apresenta uma morfologia em forma de folhas finas, Figura 2.c), com aparição de cristais, indo de acordo com os dados observados nos difratogramas, contudo, ainda há algumas partes onde o material permanece amorfo.

Na amostra de 48 h, Figura 2.d), ainda há algumas estruturas com morfologia de folhas finas, no entanto, é possível observar que há cristais de forma definida que apresentam pequenas protuberâncias em sua superfície.

As amostras de 60 h e 72 h, Figura 2.e) e f), contêm morfologias semelhantes a tubos e/ou fibras, apresentando formações de cristais com menos partes amorfas no material nas regiões selecionadas como referência, diferentemente da amostra comercial.

Tais resultados corroboram com os obtidos pela análise de difração de raios-X, visto que é possível observar, em ambos, a presença de material cristalino nas amostras formadas.



**Figura 2.** Imagens de MEV das amostras interconvertidas durante a) FER\_comercial, b) 24h, c) 36 h, d) 48 h, e) 60 h e f) 72 h.

*Teste catalítico*

Os resultados obtidos para os testes catalíticos das Ferrieritas desaluminizadas na isomerização do metil-oleato a 250ºC por 6h sob pressão de 20 bar de H2 são ilustrados na Tabela 3 e na Figura 3.

**Tabela 3.** Conversão de Metil-oleato e seletividade aos bc-FAME de acordo com o tempo de interconversão.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Amostra | Conversão | Seletividade | Rendimento (%) |
| FER comercial | 76,8 | 68,6 | 52,3 |
| FER\_24h | 14,3 | 4,3 | 0,6 |
| FER\_36h | 26,7 | 47,5 | 12,7 |
| FER\_48h | 87,9 | 75,8 | 66,6 |
| FER\_60h | 84,1 | 66,7 | 56,1 |

É possível observar que a zeólita interconvertida no tempo de 48h apresentou o maior rendimento (66,6%) para a reação, tanto em relação as demais amostras sintetizadas quando em relação a comercial (52,3%). Tal fato indicam que esta melhora nos rendimentos está relacionada com a sua cristalinidade e morfologia única apresentada, como também é observado no trabalho de Dai *et al*. nos resultados de MEV, onde é possível observar a presença de pequenas aletas na superfície do material.

Ademais é valido ressaltar que as amostras de 48h e 60h apresentaram resultado melhores do que a zeólita FER comercial utilizada como referência.

**Figura 3.** Conversão de Metil-oleato e seletividade aos bc-FAME de acordo com o tempo de interconversão de cada amostra usando uma comparação com a FER comercial.

Como ilustrado na Figura 3, houve um aumento considerável da conversão e seletividade entre os tempos de interconversão das amostras, onde as amostras de 48h e 60h apresentaram conversões de 87,9% e 84,1%, sendo superiores ao valor da amostra comercial (76,8%). Tais resultados corroboram a hipótese de que as amostras interconvertidas são uma melhor alternativa para esta reação.

Os testes catalíticos com a amostra FER\_72h serão realizados até a data do congresso.

## Conclusões

A partir dos dados obtidos é possível observar que através da aplicação de micro-ondas houve, de fato, a obtenção da zeólita FER por transformação interzeólitas, utilizando a zeólita FAU como precursora. A partir dos dados analisados é possível constatar um tempo ótimo de interconversão pela utilização de micro-ondas, 48 h. As amostras com tempo igual e superior a 48 h apresentam uma maior cristalinidade e rendimento catalítico, demonstrando ser uma melhor alternativa tanto para rotas sintéticas alternativas de zeólitas como para a aplicação em isomerização de ésteres e ácidos graxos.

Posteriormente, serão realizadas análises de ressonância magnética nuclear a fim de averiguar o SAR de rede cristalina das amostras bem como a coordenação dos átomos de Al e Si. Além deste, será realizado testes de TPD-NH3 a fim de identificar as forças dos sítios ácidos das amostras, visto que sua acidez é um componente essencial para a utilização em processos de isomerização.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O trabalho de microscopia eletrônica foi realizado com o microscópio JSM 7100F do LABNANO/CBPF, Rio de Janeiro.

## Referências

1. Jacobs, P. A.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C.; van Bekkum, H. *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Ed. 2, Elsevier, **2001**; Vol. 168, 1-1058
2. M.E. Davis, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 239-245.
3. S.M. Csicsery, *Zeolites*. **1984**, 4, 202-2013.
4. C.S. Cundy; P.A. Cox, *Microporous and Mesoporous Materials*. **2005**, 82, 1 – 78.
5. S. Goel; A.I. Zones; E. Iglesia, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 2056-2066.
6. D. Suhendar; Buchari; R.R. Mukti, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, 349, 012016.
7. R. Jain; A.J. Mallette; J.D. Rimer, *J. Am. Chem. Soc*. **2021**, 143, 21446 – 21460.
8. W. Qin; R. Jain; F.C.R. Hernández; J.D. Rimer, *Chem. – Eur. J.* **2019**. 25, 5893 – 5898.
9. M.B. dos Santos; K.C. Vianna; H.O. Pastore; H. Andrade, *Microporous and Mesoporous Material.* **2020**, 306, 110413.
10. T. Sano; M. Itakura; M. Sadakane, *J. Jpn. Pet. Inst.* **2013**, 56, 183 – 197.
11. S. Goel; A.I. Zones; E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc*. **2014**, 136, 15280–15290.
12. A. Corma, *J. Catal.* **2003**, 216, 298-312.
13. B. Wang; Y. Li; C. Shao; M. Cui; P.K. Dutta, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 230, 89-99.
14. G.A. Tompsett; W.C. Conner; K.S. Yngvesson, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 296-319.
15. W.C. Conner; G. Tompsett; K.H. Lee; K.S. Yngvesson, *J. Phys. Chem. B.* **2004**, 108, 13913 – 13920.
16. A. Deneyer; Q. Ke; J. Devos; M. Dusselier, *Chemistry of Materials*, **2020**, 32, 4884 – 4919.
17. S.E. Park; J.S. Chang; Y.K. Hwang; D.S. Kim; S.H. Jhung; J.S. Hwang, *Catalysis Surveys from Asia*, **2004**, 8, 91 – 110.
18. L. Schreyeck; P. Caullet; J. Mougenel; J. Guth; B. Marler, *Microporous Materials*, **2018**, 120, 1800070 – 1800077.
19. A. Bolshakov; R.V. de Poll; T. V. Bergen-Brenkman; S.C.C. Wiedemann; N. Kosinov; E.J.M. Hensen, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2020**,263, 118356-118365.
20. A.F. Young; P.N. Romano; J.M.A.R. de Almeida; D.A.G. Aranda, *Ind. Eng. Chem*. **2021**, 60, 14051-14059.
21. S.C.C. Wiedemann; A. Muñoz-Murillo; R. Oord; T.V. Bergen-Brenkman; B. Wels; P.C.A. Bruijnincx; B.M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis*, **2015**, 329, 195-205.
22. S.C.C. Wiedemann; J.A. Stewart; F. Soulimani; T.V. Bergen-Brenkman; S. Langelaar; B. Wels; P. de Peinder; P.C.A. Bruijnincx; B.M. Weckhuysen. *Journal of Catalysis*, **2014**, 316, 24-35.
23. H. Dai; C. Lee; W. Liu; T. Yang; J. Claret; X. Zou; P.J. Dauenhauer; X. Li; J.D. Rimer. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2022**, 61, 202113077.