

## DESCRİÇÕES ESTRUTURAIS CRISTALINAS DE ZEÓLITOS

**Ataulpa A. C. Braga**

Institut Català d'Investigació Química, 43007, Tarragona, Catalonia - Espanha

**Nelson H. Morgon\***

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brasil

Recebido em 13/7/05; aceito em 10/2/06; publicado na web em 30/8/06

DESCRIPTIONS OF CRYSTALLINE STRUCTURES OF ZEOLITES. Crystalline structures of zeolites can be studied using different representations: the internal symmetry obtained by X-Ray or neutron diffraction crystallography techniques or a systematic analysis of the basic structural units which can be arranged to build the geometries of each kind of zeolite. In this work the basic concepts of three building units, SBU (Secondary Building Units), SSU (Structural SubUnits) and PBU (Periodic Building Units) are presented. The properties of the resulting crystalline structures are discussed (pores, cavities, channels), describing the influence of each one of these properties in processes of physical-chemical interest. Representative case studies of known zeolite crystalline structures are also discussed in terms of their space group classification.

Keywords: zeolites; crystalline structures; building units.

## INTRODUÇÃO

O primeiro zeólito mineral (stilbita) foi descoberto na Suécia, pelo Barão Cronstedt (1756); no entanto apenas em 1926 as características de adsorção dos zeólitos (em especial a chabazita) foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å de diâmetro, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo, assim, o termo “peneira molecular”. No final da década de 40 surgiram os primeiros zeólitos sintéticos, primeiramente a mordenita e depois a produção comercial dos zeólitos A ou LTA (“Linde Type A”, referente à “Linde Division” da organização “Union Carbide”), X (“Linde Type X”) e Y (“Linde Type Y”). A grande explosão ocorreu nas décadas de 80 e 90, com o desenvolvimento de espécies com microporos polimórficos baseados em aluminofosfatos e metalosilica<sup>1</sup>. Pesquisas recentes têm se preocupado em estudar zeólitos que “limpem” os processos de produção, adequando o produto às exigências ecológicas, mas evitando-se um aumento significativo dos custos. Por ex., o desenvolvimento de zeólitos que limitem a porcentagem de enxofre em 0,05% do diesel combustível<sup>2</sup>; processos de catalisadores alternativos à degradação térmica usada na reciclagem de derivados do petróleo, principalmente plásticos, como polietileno<sup>3</sup>; ou, ainda, propostas para conversão de hidrocarbonetos presentes no gás natural (metano, etano, propano, etc) em compostos aromáticos<sup>4</sup>.

O termo zeólito designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo alcalinos e alcalinos terrosos como contraíons. Consiste de uma rede de poliedros com tetraedros do tipo  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias. Não apenas o modelo, mas também a disposição espacial das ligações precisam ser bem definidas nas descrições geométricas das estruturas zeolíticas. Por ex., o tetraedro  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  pode se ligar a um segundo de maneira a formar uma cadeia linear sem ramificações ou uma estrutura ramificada, altamente empacotada, ou mesmo uma série não ramificada, mas com periodicidade diferente, ou seja, variando-se o número de tetraedros ligados na cadeia até uma repetição do agrupamento. Isto ocorre

com minerais como o piroxeno (periodicidade 2) e com a alamosita (periodicidade 12), estruturalmente formados por tetraedros ligados em cadeias não ramificadas<sup>5</sup>.

Mesmo existindo vários zeólitos naturais, a indústria direciona seus investimentos à produção de catalisadores zeolíticos sintéticos. A isto pode-se atribuir três razões principais<sup>6</sup>: os zeólitos naturais apresentam em sua grande maioria impurezas indesejáveis; a composição química dos minerais extraídos pode variar significativamente de um depósito para outro e mesmo no mesmo veio não há como se obter zeólitos de mesma composição e, a indústria, ao contrário da natureza, pode desenvolver pesquisas com zeólitos sintéticos para obtenção de catalisadores que sejam otimizados e específicos aos seus interesses.

Zeólitos estruturalmente diferentes, com propriedades características, podem ser obtidos ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, como temperatura, pressão, concentração, tempo, pH, fontes de alumínio, silício e contraíons catiônicos. O tipo de cátion presente, por ex., pode dirigir a estrutura a ser formada, agindo como um “gabarito” (“template”). Assim, cátions sódio facilitam a formação de estruturas com duplos anéis de seis membros, enquanto grandes cátions orgânicos podem levar a um aumento do volume dos canais.

Em 1962, as faujazitas sintéticas (X e Y, discutidas adiante) foram introduzidas, em escala industrial, para catalisarem o craqueamento do óleo cru. Além dos zeólitos serem várias vezes mais ativos cataliticamente que os processos que usavam sílica/alumina amorfas, estes proporcionavam a obtenção de gasolina em larga escala e de boa qualidade. Apenas para se ter uma idéia, estima-se que o custo anual com refinamento de petróleo, sem a catálise pelos zeólitos, deveria aumentar em aproximadamente 10 bilhões de dólares<sup>6,7</sup>. A partir da inclusão de “gabaritos” orgânicos durante o processo de síntese, novos zeólitos da família dos ZSM (“Zeolite Socony Mobil”) passaram a ser produzidos. Durante 10 anos (1965-1975) as indústrias Mobil e Union Carbide obtiveram uma vasta variedade destes zeólitos. A partir de então, novos processos petroquímicos, baseados em catálise por seletividade geométrica (“shape-selective”), como isomerização do xileno, síntese de aminas, alquilação do tolueno para p-xileno, síntese de etilbenzeno, etc, estiveram sempre presen-

\*e-mail: [morgon@iqm.unicamp.br](mailto:morgon@iqm.unicamp.br)

tes. Estima-se que a melhora do desempenho dos catalisadores atuais em 1% resultaria na redução da importação americana em torno de 22 mil barris anuais.

Já o crescimento do setor petrolífero brasileiro tem recebido o apoio de vários planos e programas nacionais que contribuem para o desenvolvimento de pesquisas, tecnologia e uso racional do petróleo e seus derivados. Tais programas incentivam a associação entre setor privado e público para o desenvolvimento de ciência e tecnologia<sup>8</sup>. Um dos grandes estímulos para essa associação, rumo ao desenvolvimento científico e tecnológico do setor de petróleo e gás natural, é o Plano Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CT-Petro), criado em 1998<sup>8</sup>. O CT-Petro tem beneficiado também programas que já estavam em andamento. Um exemplo é o Proter (Programa de Tecnologias Estratégicas do Refino) que tem desenvolvido pesquisas e gerado tecnologias da ordem de US\$ 1 bilhão (no período de 1996 a 2002) pela melhoria do desempenho e estabilidade dos catalisadores, redução dos custos operacionais e substituição de petróleos leves importados por óleos brasileiros mais pesados<sup>8</sup>.

Faça à importância da obtenção de zeólitos específicos, o controle durante a síntese deve considerar propriedades como: aspectos estruturais; razão Si/Al; tamanho do poro e, densidade da rede (número de átomos por cela unitária).

Tamanho do poro é a abertura bidimensional do zeólito e é determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em sequência. As interações tridimensionais complexas levam às mais diferentes geometrias, formando desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessam todo o zeólito. Além das características obtidas diretamente da forma como são construídas as redes zeolíticas, existem várias técnicas de modificação quanto à atividade catalítica e de adsorção que ocorrem pós-síntese. A flexibilidade na geração de zeólitos segundo a aplicação de interesse, promovendo-se o controle seletivo da passagem de certas moléculas de acordo com suas formas, polaridades, etc, origina um vasto campo de interesse comercial na aplicação destas “peneiras moleculares”. Pode-se dividir os zeólitos em três gerações<sup>9</sup> (todos os termos apresentados serão discutidos nas seções seguintes): primeira – A, X, Y e mordenita. Baixa razão Si/Al, o que leva a uma alta capacidade de troca iônica. Devido à polarização de suas várias pontes Si-O-Al tem-se um acentuado efeito higroscópico, sendo bastante utilizados como dessecantes e em processos de separação e purificação; segunda – ZSM-5 e sicalita. Através da aplicação de íons quaternários de amônio e cátions alcalinos durante a síntese, criam-se novas estruturas e diferentes composições químicas com alta razão silício/alumínio. Estes materiais são efetivos para adsorver moléculas orgânicas, mesmo em baixas concentrações, alta umidade e altas temperaturas e, terceira – AlPO<sub>4</sub>, SAPO (“Silico-Aluminophosphate”) e MeAlPO. Fosfatos aluminossilicato-metálicos são sintetizados sem cátions alcalinos presentes, usando-se aminas orgânicas e compostos de amônio quaternário como agentes direcionadores. Resultam em materiais com diferenças bastante acentuadas, levando a propriedades próprias.

Quanto à cela unitária, os zeólitos podem ser representados pela fórmula:

$$M_n^x [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (1)$$

sendo  $n$  a valência do cátion  $M$ ,  $w$  o número de moléculas de água e  $x$  e  $y$  o número total de tetraedros. A estrutura básica primária tetraédrica pode levar a redes tridimensionais bastante diversificadas, com várias lacunas e espaços vazios, que tornam os zeólitos importantes em processos de purificação, adsorção, catálise, entre outros.

Por ex., cada AlO<sub>4</sub> na rede acarreta o surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion. Os cátions são móveis, freqüentemente envolvidos em trocas iônicas. As moléculas de água, presentes em lacunas da estrutura cristalina, são removidas reversivelmente por aquecimento, sem alterações significativas na estrutura básica, mesmo considerando que tais espaços podem representar 50% do volume dos cristais<sup>10</sup>.

## ESTRUTURA E TAMANHO DE PORO

Como mencionado, a natureza microporosa dos zeólitos (< 2 nm de diâmetro) permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros, Figura 1. Cada tipo de zeólito possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de tamanhos específicos. A Tabela 1 exemplifica tamanhos de poros característicos para alguns dos zeólitos mais citados<sup>11</sup>, assim como o número de átomos de Si ou Al que constituem o perímetro das aberturas.

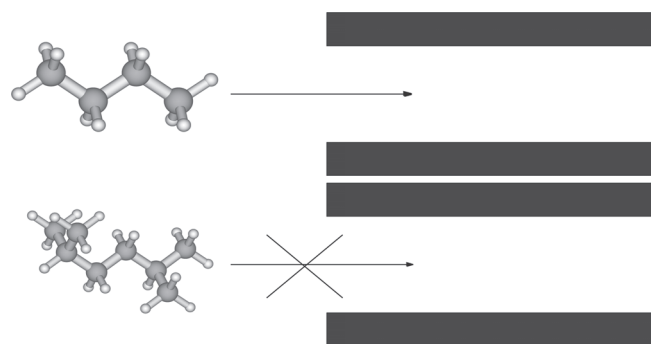


Figura 1. Princípio básico de uma peneira molecular

Tabela 1. Diâmetro (nm) e átomos constituintes de poros característicos de alguns zeólitos<sup>a</sup>

Zeólito	Diâmetro (nm)	Nº(Si + Al)
A	0,41	8
Y	0,74	12
Mordenita	0,65 x 0,70 0,26 x 0,57	128
ZSM-5	0,53 x 0,56 0,51 x 0,55	10

<sup>a</sup>Duas dimensões referem-se a aberturas não circulares.

## COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A maioria das estruturas zeolíticas pode ser sintetizada dentro de uma faixa bastante extensa de razão silício/alumínio. Por ex., para ZSM-5 ela é igual ou maior que 10 e menor que infinito. Mesmo após a síntese pode-se agir sobre o zeólito, alterando-se sua composição química e, conseqüentemente, suas propriedades. Entre os principais meios citam-se os tratamentos térmicos e hidrotérmicos, e a extração de alumínio por via ácida, recompondo a rede com Si proveniente de haletos ou hexafluorsilicatos (outros elementos, como Ti, Va e Fe também podem entrar na composição da rede).

A proporção de alumínio é uma propriedade extremamente importante, afetando a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos ácidos de Brønsted, assim como a estabilidade térmica, a hidrofobicidade/hidrofobicidade das superfícies interna e externa, e as dimensões da cela unitária<sup>6</sup>.

## TROCA IÔNICA

A presença de Al cria densidades de carga negativa sobre o O ligado, assim a necessidade de cátions, os quais podem ser facilmente trocados sobre condições adequadas. Quanto maior o número de alumínio, maior a capacidade de trocador iônico para o zeólito. Um exemplo clássico de rede polarizada vem do zeólito A, onde a razão Si/Al é unitária. Basicamente, para ocorrer a troca iônica usa-se uma solução aquosa contendo um sal do cátion de interesse, facilitando o processo com aumento da temperatura e agitação. Entretanto, se a esfera de hidratação do cátion de troca é grande demais para o poro, ou o sal não se solubiliza com facilidade, pode-se fazer a troca iônica em estado sólido<sup>6</sup>.

## INTERESSE AMBIENTAL

As características seletivas dos zeólitos podem ser direcionadas para controle de poluentes, bem como no tratamento de efluentes, por ex.<sup>9</sup>, redução de óxido nítrico ( $\text{NO}_x$ ) na atmosfera, atingindo ótimos rendimentos a altas temperaturas, onde as catálises usuais (com platina e vanádio) não são eficientes; controle da emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs, "Volatile Organic Compounds"), prejudiciais à camada de ozônio (assim como o  $\text{NO}_x$ ), com a liberação de gases menos agressivos e em menores quantidades com uma diminuição em até 70% da emissão<sup>1,12</sup>; aperfeiçoamento de processos químicos industriais (CPI, "Chemical Process Industries"), substituindo ácidos como HF, HCl e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nos processos catalíticos, além de reduzir a produção de resíduos e o gasto de energia com a diminuição do número de passos intermediários; tripolifosfato ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) foi usado em detergentes para lavar roupa durante muito tempo, principalmente na Europa (cerca de 15 a 30% em peso total do detergente) onde a água normalmente é "dura". Entretanto, o lançamento destes fosfatos em afluentes leva a um crescimento exagerado de algas, o que acaba prejudicando o equilíbrio ecológico com a crescente escassez de oxigênio na água. Introduziu-se, então, a forma sódica do zeólito A como alternativa, que vem sendo muito utilizada.

## CATÁLISE

A química de superfície tem grande aplicação industrial e os zeólitos têm uma participação significativa nestes processos, visto sua grande capacidade catalítica. Sua atividade depende da estrutura da rede (topologia e forma dos poros), assim como da densidade e força dos sítios ácidos. Experimentos clássicos com H-ZSM-5 (forma protonada do ZSM-5)<sup>13</sup> demonstram que a quantidade de sítios ácidos é diretamente proporcional à atividade catalítica. Tais resultados devem ser interpretados com cuidado; no caso de espécies com razão Si/Al baixa (zeólito Y, por ex.) é importante levar-se em consideração a competição entre os sítios ácidos<sup>14</sup>. Abaixo de um valor de razão limite, a saturação com excesso de Al prejudica a força ácida dos sítios de Brønsted. Existe um número muito grande de estudos tentando relacionar força ácida com catálise, localizar os sítios ácidos<sup>15-20</sup> e sugerir mecanismos de reação para os processos (pela formação de carbocátion solvatado livre ou de carbocátion penta-coordenado, dependendo da força dos sítios e do espaço interno disponível para a catálise), tanto experimental como teoricamente<sup>6,21-25</sup>.

Procurando identificar as rotas de reação, ampliando o controle sobre processos de interesse, determinadas características devem ser analisadas: seletividade quanto à forma do(s) reagente(s), seletividade quanto à forma do(s) produto(s), e restrição quanto à formação do(s) estado(s) de transição.

Nos dois primeiros casos a qualidade e o tamanho dos cristais podem ser importantes. Por ex., considere-se uma reação com um reagente (ou produto) mais volumoso. Quanto maior o caminho a ser percorrido pelos canais/cavidades, maior o direcionamento preferencial da reação (formação) de reagentes (produtos) menores.

A obtenção de compostos com características específicas e por processos químicos otimizados, desperta grande interesse em indústrias químicas e petroquímicas. Entre os processos que foram, e vêm sendo, altamente influenciados pelos avanços das técnicas catalíticas, estão as reações de processamento do petróleo cru até espécies que sejam de interesse direto em nosso cotidiano, como combustíveis ou derivados. Em meados dos anos 20, com os trabalhos de Eugene Houdry, introduziram-se as técnicas de "cracking" catalítico, onde grandes hidrocarbonetos podem ser quebrados em moléculas menores. Hoje ainda, a indústria do petróleo procura sempre se aperfeiçoar, com o desafio de tornar o refino cada vez mais atraente do ponto de vista econômico, buscando também ser ecologicamente correto<sup>26,27</sup>.

O petróleo cru contém uma variedade de contaminantes indesejáveis, sendo necessária uma prévia purificação antes de seu processamento. Ao chegar em uma refinaria, o petróleo tem, em primeiro lugar, removidos a maioria dos contaminantes solúveis em meio aquoso. Então, é destilado em dois estágios, por fracionamento em uma torre de destilação atmosférica e em uma torre de vácuo. O resultado destes processos é depositado em reservatórios ou processado novamente, buscando a obtenção de derivados. Em dois estágios principais a catálise é aplicada: no tratamento de resíduos da destilação, que ainda possuem quantidades significativas de óleo combustível, e no beneficiamento das frações constituídas de hidrocarbonetos leves, que são facilmente obtidos. Necessita-se, contudo, passar por uma seqüência de processos secundários para serem transformados de olefinas gasosas de cadeias curtas para grandes cadeias de olefinas líquidas. No "coração" da refinaria está o FCC ("Fluid Catalytic Cracker") que é o responsável pela introdução dos processos catalíticos no refinamento do petróleo<sup>26</sup>. O FCC consiste basicamente de duas partes principais: o zeólito e a matriz. O zeólito tem estrutura cristalina bem definida e um sistema discreto de poros; e a matriz, ao contrário, é um material amorfo, responsável por facilitar o contato com grandes moléculas, controlando metais contaminantes e contribuindo para a quebra de grandes espécies<sup>26,27</sup>.

Além da presença no processo de refinamento do petróleo, existem várias outras aplicações catalíticas para os zeólitos, como por ex., o desenvolvimento de processos alternativos para conversão do metanol, obtido a partir do gás natural, até espécies que sejam mais rentáveis, como as olefinas (etileno, propileno e buteno), de forma a aproveitar economicamente a grande disponibilidade de gás natural, cerca de 2.500 bilhões de  $\text{m}^3$  por ano. Estão presentes também na obtenção de parafinas lineares, como o dodecil, para produção de surfactantes usados em detergentes, que sejam tanto biodegradáveis como baratos; na produção de oxigênio puro (90 a 95%) usado em hospitais por pacientes com enfisema ou doenças de obstrução pulmonar crônica; como purificadores, retirando água e ácidos, produzidos pela quebra do fluido refrigerante em ar condicionado automotivos, contribuindo para um aumento de sua vida útil de duas a três vezes.; também em janelas isolantes existem zeólitos entre as camadas de vidro, os quais removem umidade e traços de outros produtos, como solventes, presentes no processo de confecção. O uso de tais janelas isolantes resulta em economia, no aquecimento durante o inverno e resfriamento no verão, por volta de 450 milhões de barris de petróleo por ano. Mesmo já com tantas aplicações práticas, o uso de zeólitos deve se expandir bastante, principalmente no campo da química fina<sup>1</sup>.

Como apresentado, o desenvolvimento científico e as aplicações práticas dos processos catalíticos envolvendo zeólitos são bastante extensos e atuais. A ciência dos materiais vem sendo freqüentemente confrontada com a necessidade de um controle específico das propriedades finais de determinado material. Com os zeólitos não é diferente e uma possibilidade é o uso de modelos teóricos.

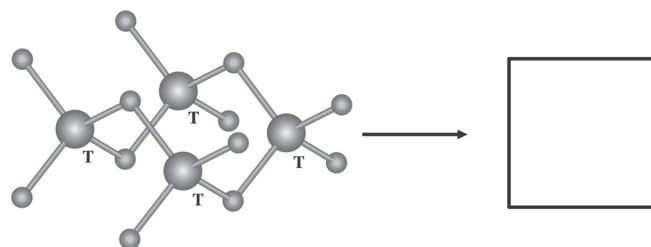
A mecânica quântica proporciona uma forma de se entender e prever interações em escala microscópica, que podem ser interpretadas em escalas meso ou macroscópicas através de metodologias como a mecânica estatística. Modelos teóricos podem utilizar muito bem as leis que governam o comportamento de elétrons e íons em um sólido, um fluido ou em determinada molécula. Os cálculos teóricos devem ser precisos o bastante para obtenção tanto de propriedades magnéticas, como estimativas de calores de reação e de barreiras de reação envolvidas em processos catalíticos como os dos zeólitos<sup>28</sup>. Bons estudos teóricos poupam tempo, dinheiro e, ainda, podem prever novas espécies. Reações catalíticas com zeólitos, voltadas para petroquímica, envolvem a presença de grandes conjuntos de espécies, exigindo métodos que sejam capazes de apontarem quantitativamente os passos das reações, avaliando efeitos eletrônicos, estéricos e conformacionais. A acidez e a restrição espacial dos zeólitos são responsáveis pelas propriedades catalíticas dos zeólitos, e o entendimento detalhado do comportamento intrínseco durante a catálise não é muito bem caracterizado por técnicas experimentais. Por ex., a identificação precisa dos sítios ativos não pode ser obtida por métodos empíricos, visto que a distribuição Al/Si é parcialmente aleatória. Assim, surge a extensa aplicação de mecânica quântica, permitindo que se otimizem as estruturas cristalinas dos zeólitos, obtendo-se a caracterização teórica dos sítios ácidos, necessária aos estudos dos mecanismos de reação envolvidos<sup>28</sup>.

## AS UNIDADES CONSTRUTORAS

Algumas disposições básicas dos tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  geralmente são agrupadas em subestruturas que, por simplicidade, são representadas por arestas e vértices, onde os átomos Si, Al e O não são explicitamente mostrados (Figura 2). Em cada vértice estão os átomos T (Si,Al); as arestas representam as pontes T—O—T, onde o O está aproximadamente a 0,3-0,7 Å da mediana. Cada vértice possui quatro ligações, conhecidos como vértices 4-conectados, enquanto os oxigênios são 2-conectados. Segundo Smith<sup>29</sup>, citando T. Zoltai, (4;2) representa uma clara forma matemática que especifica este tipo de conexão, diferenciando de outros aluminossilicatos onde um átomo de oxigênio é quimicamente ligado a um ou três átomos T e de espécies em que átomos de Si e Al têm cinco ou seis oxigênios vizinhos. Alguns cuidados com as denominações devem ser tomados, por ex. espécies isoestruturais, mas com composição química diferente, ou materiais que apresentam propriedades características, como troca iônica ou desidratação reversível, são tratados na literatura como zeólitos, com o que a comunidade mineralógica mais rigorosa não concorda completamente<sup>29</sup>. Buscando evitar a necessidade de várias denominações análogas para materiais correlacionados, apenas o termo zeólito será usado neste trabalho, baseando-se na definição da IZA (“International Zeolite Association”), onde zeólito “é entendido em seu sentido mais amplo, onde incluem-se materiais naturais e sintéticos, bem como pe-neiras moleculares e outros materiais (com microporos e mesoporos) que possuam propriedades e/ou estruturas relacionadas”<sup>30,31</sup>.

A descrição precisa das propriedades que possam resultar do tamanho e forma dos poros, cavidades e canais, levou à necessidade do desenvolvimento de estratégias sistemáticas para estudos das redes tridimensionais (3D) (4;2) presentes nas estruturas cristalinas dos zeólitos. Tais estudos podem ser úteis tanto na determina-

ção das estruturas dos zeólitos, como na sugestão de possíveis precursores a serem aplicados em determinada síntese<sup>32-36</sup>.



**Figura 2.** Rede tridimensional (4;2)-conectada e sua representação em uma subunidade 2D. Os átomos de oxigênio situam-se nas arestas, entre os dois átomos T(Si,Al) de cada vértice

Existe um número infinito de possíveis redes 3D; como forma de classificação foram sugeridas subunidades comuns a vários zeólitos. Entre os principais tipos de subunidades propostas tem-se anéis, poliedros, cadeias coplanares e não-coplanares e redes 2D<sup>29,37</sup>.

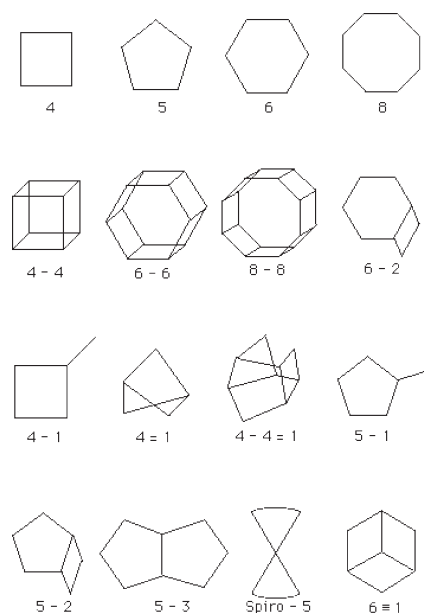
Mas como construir estruturas geometricamente diversas com as mesmas subunidades em modelos teóricos? Afinal, as ligações e os ângulos, dependendo do processo e do ambiente ao qual o zeólito está exposto, podem se alterar criando distorções. Uma possível argumentação vem da magnitude desta variação. Os zeólitos apresentam distâncias de ligação T—O entre 1,58 e 1,78 Å, ângulos O—T—O em torno de 109,46°, com variação em torno de 5°. A maior diferença fica por conta do ângulo entre T—O—T que pode estar entre 130 e 160°, mesmo assim, a aresta resultante para T—T, que será usada na construção das subunidades, varia pouco, em torno de 3,1 Å (esta aproximação não funciona muito bem com silicatos de vanádio, como cavansita e pentagonita, onde o vanádio se aproxima de um quadrado planar em coordenação com os oxigênios<sup>29</sup>). Assim, modelos físicos são construídos<sup>38</sup> e com algoritmos de computação adequados e com ajuste por mínimos quadrados pode-se gerar esquemas cristalinos idealizados<sup>29</sup>. Um exemplo é o programa DLS-76 usado por Meier e colaboradores nos anos 80<sup>39</sup>.

## SBU

Zeólitos têm estruturas tão diversas que foram criadas, para a descrição e classificação estrutural, unidades finitas de construção secundária (SBU, “Secondary Building Units”), Figura 3, visto que as unidades primárias são os tetraedros  $\text{TO}_4$ . Na maioria das vezes, uma única unidade secundária com menos de 16 vértices é suficiente para representar as redes cristalinas, mas em alguns casos uma combinação de SBU’s pode ser encontrada. SBU’s são unidades teóricas usadas na descrição estrutural, não podendo ser confundidas com espécies precursoras presentes no processo de cristalização dos zeólitos (sabe-se que é possível encontrar e isolar alguns SBU’s durante determinados processos reacionais). São usadas SBU’s não quirais, de modo que cada estrutura seja formada apenas por um tipo de unidade secundária (sem ambiguidades enantioméricas)<sup>40,41</sup>.

Além da descrição de estruturas zeolíticas, SBU’s também vêm sendo aplicadas em estudos de redes de cristais metal-orgânicos (MOFs, “Metal-Organics Frameworks”), onde representam espécies altamente porosas e estáveis como  $\text{Tb}_2(\text{ADB})_3[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]_4 \cdot 16[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$ , conhecida por MOF-9, com ADB simbolizando o 4,4’-azodibenzoato ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$ ), onde octaedros são usados como SBU’s. Vêm sendo também propostas SBU’s alternativas, menos simétricas, algumas sendo quirais, com crescente complexidade<sup>42-44</sup>.



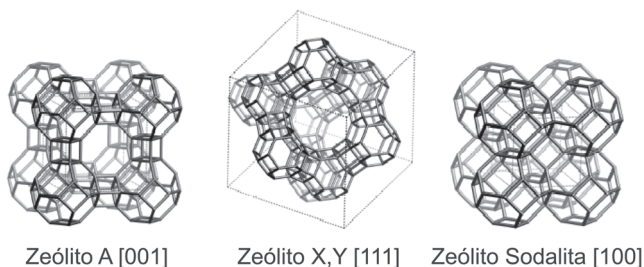


**Figura 3.** Unidades Secundárias de Construção (SBU's) encontradas em zeólitos

As estruturas também podem ser descritas por outras unidades de construção. Por ex., usando subunidades estruturais (SSU, "Structural SubUnits"), que possuem a grande virtude de fornecer possíveis precursores para o crescimento dos cristais no meio reacional<sup>41</sup>.

### SSU

Diferentes combinações das SBU's no espaço permitem a construção de unidades "terciárias", mais complexas. Várias formas de combinações são possíveis, envolvendo unidades finitas e infinitas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas 2D e poliedros. Por ex., a cavidade- $\beta$ , um octaedro truncado, dá origem a vários zeólitos, como apresentado na Figura 4.



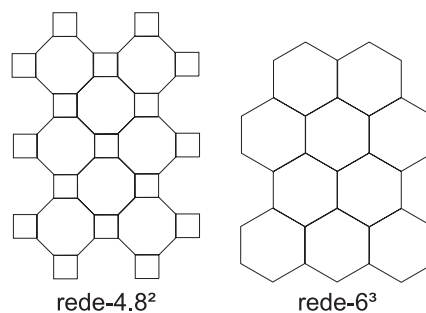
**Figura 4.** Zeólitos correlacionados a cavidades- $\beta$  comuns (entre colchetes as vistas segundo os eixos xyz)

Existem várias razões para investimento no estudo das unidades de construção do tipo SSU<sup>29</sup>: como mencionado, qualquer subunidade pode tornar-se uma possível candidata a precursora durante uma síntese; um poliedro (cavidade ou canal) pode servir como recipiente, que envolva uma espécie que seja um modelo diretor do crescimento dos cristais; o diâmetro dos canais, dos anéis e das aberturas (poliedros) limitam o tamanho das moléculas adsorvidas; a localização dos cátions como contraíons depende da superfície interna da rede; a combinação das subunidades pode resultar em novas estruturas que possam ser sintetizadas; são importantes, também, na classificação topológica das estruturas zeolíticas.

SSU's diferenciam-se também das SBU's com relação à necessidade das primeiras em se adaptarem, com quebra/compartilhamento de arestas, vértices ou faces, ao produzirem toda a estrutura cristalina<sup>40</sup>. Alguns conceitos básicos são necessários para se compreender melhor o uso das SSU's.

### REDES 3-CONECTADOS 2D

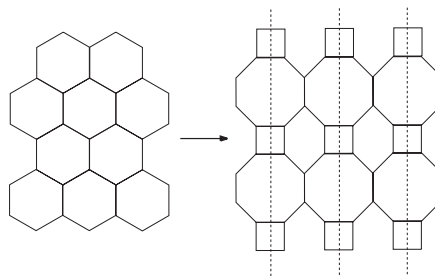
Redes 4-conectados 3D podem derivar de redes bi-dimensionais mais simples. Um nó da rede 2D é descrito pelos polígonos vizinhos e o número de polígonos iguais é registrado como um valor superescrito à direita. Toda a rede é, então, descrita listando-se todos os nós de natureza diferente com suas relativas frequências como um subescrito à direita. Para maior compreensão deve-se observar a Figura 5.



**Figura 5.** Exemplos de redes 3-conectados 2D

### TRANSFORMAÇÃO $\sigma$

O conceito de uma transformação  $\sigma$ , proposto em 1973 por Shoemaker *et. al.*<sup>45</sup>, permite expandir ainda mais as possíveis estruturas geradas desde uma rede 3-conectados 2D. Este tipo de transformação pode ser melhor entendido a partir da observação de um caso muito simples. Imagine-se uma aresta, formada por uma ligação T-O-T. Ao passar um plano imaginário ao longo desta ligação uma expansão  $\sigma$  duplicaria a aresta. A nova ponte T-O-T é gerada em uma posição paralela à aresta original. Ambas se mantêm ligadas por meio de dois novos átomos de oxigênio que ligam os respectivos átomos T, gerando duas novas arestas perpendiculares. Em outras palavras, uma simples expansão  $\sigma$  ao longo de uma única aresta dá origem a três novas arestas, que se organizam formando um "quadrado" de pontes T-O-T. Exemplo mais complexo pode ser observado na Figura 6, uma rede  $6^3$ , que através de expansões  $\sigma$  (linhas descontínuas), origina uma nova rede  $(6.4.8)_2(6.8^2)_1$ .

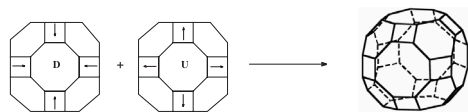


**Figura 6.** Exemplo de expansão  $\sigma$

### 4-CONECTADOS 3D PARTINDO DE REDES 3-CONECTADOS 2D

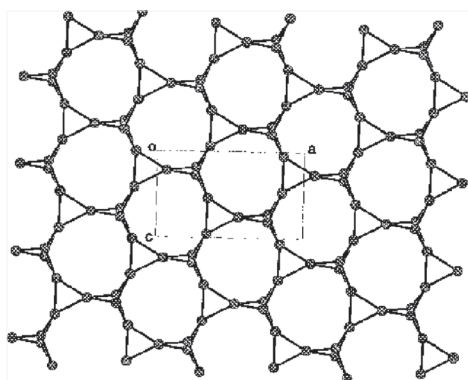
A descrição de todas as estruturas através da combinação de SSU's finitas e infinitas foi amplamente estudada<sup>5,29,41,46</sup>, apresen-

tando combinações complexas na geração das estruturas cristalinas dos zeólitos, bem como de unidades SSU's mais complexas. Como exemplo, cita-se a geração de uma cavidade  $\alpha$ <sup>41</sup> (Figura 7). Uma parte finita da rede 4.8<sup>2</sup> (Figura 5) é associada a “alças” nos anéis de quatro membros. Duas entidades destas podem ser condensadas (Figura 7), levando à formação de anéis de seis membros que, ao serem ligadas às partes, originam a cavidade  $\alpha$  que pode ser tomada como SSU de vários zeólitos<sup>41</sup>.



**Figura 7.** Exemplo de condensação produzindo a cavidade  $\alpha$ . As flechas indicam que os quadrados estão se voltando para o eixo z (saindo do plano do papel). A letra D significa Downward (descendente) e U Upwards (ascendente)

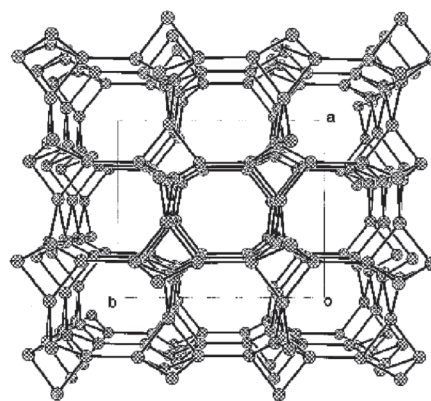
Existem publicações recentes da aplicação de conceitos teóricos de redes SSU na sugestão e explicação de novas estruturas. Por ex., a ocorrência de estruturas formadas por redes de anéis de 3 membros (espécies porosas e leves) é rara, como a lovdarita (natural) e alguns zincossilicatos. Uma das razões apontadas para a pouca frequência destas espécies é a curta extensão da ligação Si-O, associada com ângulos T-O-T largos, o que provoca grande tensão nos anéis. Uma alternativa a estas restrições é a inclusão de elementos que aumentem a ligação T-O, de modo a favorecer o surgimento de ângulos T-O-T menores. A partir destas previsões matemáticas um grupo da Universidade da Califórnia sugeriu a inclusão de germânio na síntese de novos zeólitos. Foram obtidos então o UCSB-9 e o UCSB-11, com a inclusão de átomos T diferentes e com novas geometrias tridimensionais. Por ex. as Figuras 8 e 9 representam, respectivamente, as redes 2D e 3D do zeólito UCSB-9<sup>47</sup>. A estrutura da espécie UCSB-9 é constituída por anéis de 9 membros formando canais em “zigzag” segundo a vista [010]; perpendiculares a estes existem mais três canais com anéis de 8 membros ao longo das direções [100], [001] e [101], Figura 9.



**Figura 8.** Rede 2D do zeólito UCSB-9. Os cinco átomos T ligados a três anéis de 3 membros podem ser identificados como unidades secundárias de construção 4=1

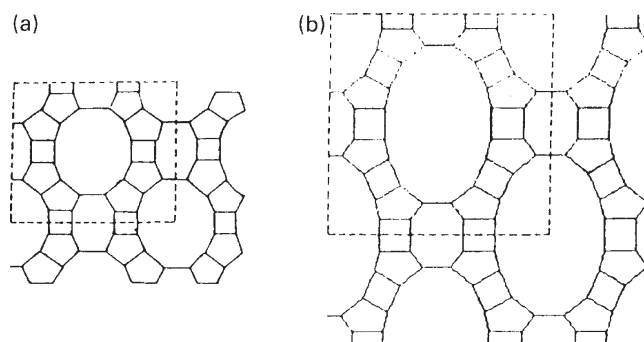
Outro exemplo da aplicação do formalismo matemático na sugestão de novas estruturas é a proposta teórica de uma nova estrutura, ainda não obtida experimentalmente, a partir de redes produzidas por expansões  $\sigma$ <sup>48</sup>.

A Figura 10 representa a obtenção de um novo zeólito, chamado MCR-16 (Figura 10b), a partir de uma expansão  $\sigma$  da rede 2D que forma a mordenita (Figura 10a). Foram feitos cálculos teóricos de modo a justificar a sugestão desta estrutura. Assumindo-se que o MCR-16 pertença ao mesmo grupo espacial da



**Figura 9.** Rede 3D do zeólito UCSB-9 ao longo da vista [001] mostrando os canais com anéis de 8 membros

mordenita (Cmcm) determinou-se sua geometria, obtendo valores dentro de uma faixa razoável. Além disto foram feitas estimativas do calor de formação ( $\Delta_f H$ ), que se aproximaram bastante do  $\Delta_f H$  da mordenita. Pela similaridade nas estruturas, a previsão dos autores pode estar próxima de uma espécie possível<sup>48</sup>.



**Figura 10.** a) Rede 2D da mordenita segundo a vista [001]. b) Rede 2D do MCR-16 segundo a vista [001]

Seguindo as sugestões da IZA<sup>40</sup>, que norteiam o formalismo da representação de cada estrutura zeolítica, introduzimos a idéia das Unidades Periódicas de Construção.

## PBU

“Periodic Building Units” (PBU's) são simplesmente unidades infinitas (cadeias, tubos, malhas) e unidades finitas (anéis simples e duplos, por ex.) que são usadas juntas, através do menor número de conexões e operações de simetria como translação, rotação e reflexão, para descrever todas as 98 geometrias diferentes de redes TO4, onde T pode ser Si, Al, P, Ga, B, Be, etc. Todas as descrições de zeólitos específicos farão uso desta sistemática. Para cada estrutura segue também seu grupo de simetria espacial. A seguir, faremos uma pequena apresentação do significado desta simbologia, que pode confundir o químico mais acostumado à teoria de grupo.

## GRUPOS ESPACIAIS

Grupos espaciais compreendem dois tipos de operações de simetria<sup>49</sup> (alguns termos serão discutidos na seqüência): operação puramente translacional, expressa pela rede de Bravais, que corresponde às letras maiúsculas nos símbolos dos grupos, e operações com elementos pontuais de simetria, planos “deslizantes” e/ou eixos “eixos parafusos”.

Operações de simetria como eixos de rotação (2, 3, 4, 6), planos de reflexão, centros de inversão e eixos de rotação inversão que foram detalhadamente combinadas por Johann Hessel (1830), encontrou matematicamente 32 grupos pontuais possíveis<sup>50</sup>. Estes grupos envolvem sete diferentes tipos de simetrias de rede, compreendendo os **7 sistemas cristalinos**: Triclínico, Monoclínico, Ortorrômbico, Tetragonal, Cúbico, Trigonal e Hexagonal<sup>51</sup>.

A cela unitária primitiva (P) é a mais simples possível, onde todos os pontos da rede são necessários para especificar a simetria da cela. Pontos adicionais podem estar presentes no centro (I) (derivado do termo alemão *Innenzentrierte*<sup>50</sup>), no centro de cada face (C, A ou B), ou no centro de todas as faces (F). August Bravais (1849) mostrou que existem 14 maneiras diferentes em que os pontos de rede podem ser arranjados, de maneira que cada ponto tenha o mesmo número de vizinhos, à mesma distância e na mesma direção<sup>50</sup>. A Figura 11 mostra as 14 redes de Bravais, como ficaram conhecidas, representando a combinação dos sete sistemas cristalinos e dos quatro tipos de arranjo das redes. Salienta-se a alteração na simbologia envolvida nas operações de simetria. Frequentemente nos livros texto (não sobre cristalografia) os símbolos de “Schoenflies” são usados. Para tratar de cristalografia faz-se uso da simbologia conhecida como “Hermann-Mauguin”. A Tabela 2 apresenta alguns exemplos desta correspondência<sup>50</sup>.

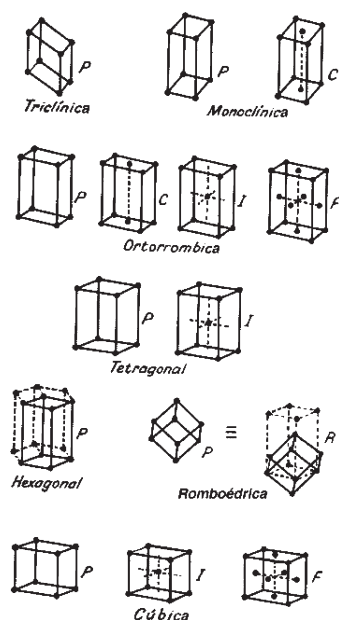


Figura 11. Representação das 14 redes de Bravais

Translação combinada a qualquer elemento de simetria não pode ser considerada uma operação de simetria pertencente a um grupo pontual. Mas, considerando cristais, esta combinação de elementos é aplicada na representação da periodicidade interna de uma rede cristalina. Adicionando-se então duas operações adicionais, que incluem translação<sup>50,51</sup>, tem-se: “Screw axes” (Eixos “parafusos”): rotação de 360/n graus (onde  $n = 2, 3, 4, 6$ ) seguida de  $z$  translações (onde  $z = 1, 2, \dots, n - 1$ ) de  $(1/n)x$ , onde  $x$  é um vetor da rede, paralelo ao eixo de rotação. Por ex., com  $n = 2$  tem-se  $z = 1$ , originando a única translação de  $(1/2)x$ , chamada  $2_1$ , para  $n = 4$ ,  $z = 1, 2$  e  $3$ , com translações de  $z/n$ , ou seja,  $(1/4)x$ ,  $(2/4)x$  e  $(3/4)x$ , chamadas de  $4_1$ ,  $4_2$  e  $4_3$ . “Glide planes” (Planos “deslizantes”): combinação de um plano de reflexão e uma operação de translação paralela a este. Geralmente esta operação é construída com uma reflexão seguida de uma translação ao longo dos eixos  $a/2$ ,  $b/2$ ,  $c/2$ , ou uma translação ao longo da diagonal da face por

Tabela 2. Símbolos de Schoenflies e Hermann-Mauguin

Schoenflies	Hermann-Mauguin
$C_1$	1
$C_2$	2
$C_3$	m
$C_2^{2h}$	2/m
$C_{2v}$	mm2
$C_{3v}$	3m
$C_i$	$\bar{1}$
$S_4$	$\bar{4}$
$T_d$	$\bar{4}3m$
$O_h$	m3m

$(a + b)/2$ ,  $(a + c)/2$ ,  $(b + c)/2$ , chamada de  $n$ , ou ainda por  $(a + b)/4$ ,  $(a + c)/4$ ,  $(b + c)/4$ , conhecida como  $d$ .

Assim, com a combinação de todas as operações de simetria, incluindo-se aquelas que envolvem translações, mais as redes de Bravais, tem-se um total de 230 Grupos Espaciais possíveis.

## ESTRUTURAS CRISTALINAS ZEOLÍTICAS

Nesta parte serão apresentados alguns exemplos de zeólitos e sua estrutura cristalina. Serão usadas PBU's como unidades construtoras e esquemas reconhecidos pela IZA. Os exemplos foram escolhidos procurando-se representar o maior número de geometrias zeolíticas presentes na indústria e no meio acadêmico.

### ZEÓLITO A

A unidade de construção (PBU) é uma cavidade- $\beta$ , também conhecida como cavidade sodalita, com 24 átomos T, seis anéis de 4 membros e oito anéis de 6. As cavidades sodalita são “fundidas” por anéis de 4, formando eixos de conexão cúbicos. A estrutura resulta em uma supercavidade com 11,4 Å, cortada por canais tridimensionais que se ligam por poros (aproximadamente) esféricos com oito oxigênios de 4,1 Å. Na Figura 12a observa-se o zeólito A segundo a vista [001]<sup>52,53</sup>.

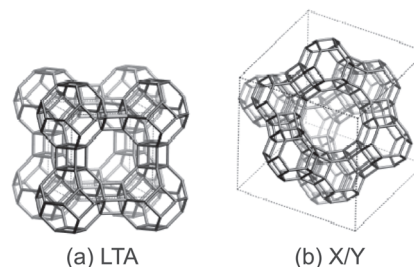


Figura 12. a) Zeólito A (LTA) em perspectiva, vista [001]. b) Zeólito X/Y (faujasita) em perspectiva, vista [111]

Existem várias SBU's possíveis, podendo ser anéis de 8 membros, ou anéis duplos de 4 membros, ou subunidade 6-2 ou 4-2 ou ainda, anéis de 4 membros. O zeólito A apresenta simetria cúbica, com simetria espacial  $Pm\bar{3}m$  e constante  $a = 11,9 \text{ \AA}$ <sup>52</sup>.

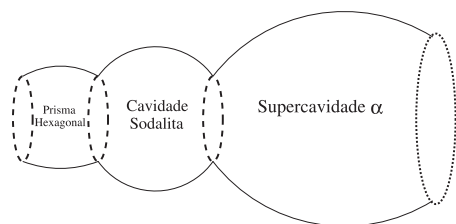
### ZEÓLITOS X E Y

Também conhecidos como Linde X e Linde Y, são estruturalmente idênticos. O que os diferenciam são suas razões Si/Al. Enquanto o zeólito X apresenta uma relação Si/Al entre 1 e 1,5, o

zeólito Y caracteriza-se por apresentar maior proporção de silícia, com razão acima de 2,5. Sua unidade de construção também é uma cavidade sodalita (ou  $\beta$ ), assim como o Zeólito A. Mas estas cavidades são ligadas de modo distinto, pelas faces hexagonais com anéis duplos de 6 membros. Com relação a unidades secundárias de construção existem 4 possibilidades: anéis 6-6, ou 6-2 ou anel simples de 6 membros ou anel de 4. Pertencem à simetria espacial  $Fd\bar{3}m$  de uma rede cúbica, ou seja, possuem face centrada, sendo  $a = 11,9 \text{ \AA}$ , com todos os átomos T idênticos<sup>10,52,53</sup>.

Este arranjo das unidades sodalitas leva à formação de uma cavidade maior, conhecida também como supercavidade  $\alpha$ , apresentando diâmetro interno de  $11,8 \text{ \AA}$  (encontrando-se também com  $12,4 \text{ \AA}$ <sup>53</sup>), formando entre as celas unitárias um sistema tridimensional de canais. A comunicação é feita por meio de anéis de 12 átomos de oxigênio, com diâmetro de  $7,4 \text{ \AA}$ <sup>52,53</sup>.

A combinação da supercavidade com as unidades sodalitas e os anéis de 6 membros cria uma estrutura de canais secundários (Figura 13) com um poro de cerca de  $2,2 \text{ \AA}$ , o que restringe, ao canal principal, o acesso de moléculas orgânicas e inorgânicas que estariam participando de um processo catalítico ou de purificação<sup>52</sup>. Recentemente estes zeólitos vêm sendo bastante aplicados como membranas separadoras de grandes espécies. Por ex., em misturas de hidrocarbonetos insaturados/saturados, como o par benzeno/cicloexano, onde os pontos de fusão são próximos (dificultando métodos convencionais como a destilação) e as seções transversais são bastante parecidas (0,585/0,6). Usando membranas formadas por Na-X, a força de adsorção diferenciada permite um fator de separação próximo a 160<sup>54</sup>.

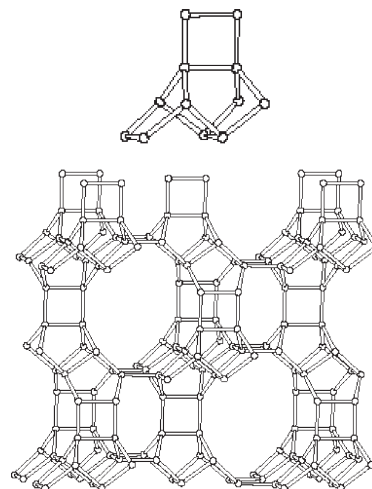


**Figura 13.** Corte da comunicação entre supercavidade  $\alpha$ , cavidade sodalita e um prisma hexagonal, ligados por anéis de 6 e 12 oxigênios

## MORDENITA

A unidade periódica de construção é composta de 12 átomos T, formada por duas cadeias em “zigzag” ligadas a um anel de 4 membros. Estas PBU's são organizadas em c por translação. Em b, primeiramente, a unidade sofre uma rotação de  $180^\circ$  e é transladada por  $c/2$ . A conexão ao longo do eixo A é feita pelos anéis de 4, da unidade inferior, com a cadeia “zigzag”, formando dois anéis de 5 e dois poros com 8 átomos de oxigênio<sup>10,52</sup>. Sua razão Si/Al é altamente silícia, com valores entre 5 e 20. Esta característica permite à mordenita uma grande resistência a tratamentos térmicos e químicos. A mordenita, com razão Si/Al por volta de 5, é caracterizada por uma simetria ortorrômbica, com quatro átomos T diferentes, do tipo Cmc com  $a = 18,3 \text{ \AA}$ ,  $b = 29,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,5 \text{ \AA}$ . Pode ser construída por unidades secundárias 5-1, que caracterizam o grupo pentasil<sup>52</sup>. Possui canais elípticos bidimensionais (que se propagam em duas direções). Na direção [001] existem canais retos com poros de 12 oxigênios, com dimensões de  $7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$  e canais com anéis de 8 e dimensões  $5,7 \times 2,6 \text{ \AA}$ . Segundo a direção [010] podem ser ainda identificados canais com poros de 8 oxigênios com dimensões  $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$ . Este tipo de sistema de diferentes poros favorece a difusão bidimensional para moléculas pequenas ( $N_2$ ,  $O_2$ , etc.), mas se restringe a uma difusão monodimensional de moléculas de

maior tamanho, como as moléculas orgânicas. Assim, em um processo catalítico dependente dos canais monodimensionais, onde ocorre a formação de coque mesmo que em quantidades mínimas, sua atividade diminuirá de maneira acentuada. Diferentemente das espécies anteriores, não existem grandes cavidades, mas sim um extenso sistema de canais<sup>10,53</sup>.



**Figura 14.** PBU com T12 e estrutura da mordenita em perspectiva

Nos últimos anos a mordenita e as peneiras moleculares mesoporosas vêm sendo usadas como matrizes para crescimento de clusters semicondutores, por ex., formados por CdS. Este é um campo aparentemente promissor e que está ainda se desenvolvendo. As propriedades óticas foram apenas recentemente medidas para este sistema, demonstrando um comportamento ótico não linear que pode ser tecnologicamente útil no futuro<sup>55</sup>.

## ZSM-5 e ZSM-11

Alta razão silícia, com  $Si/Al > 15$ , caracteriza esta classe de zeólitos. A PBU para ambos zeólitos é a mesma (em negrito na Figura 15c). A geometria é caracterizada por PBU's transladadas na direção c, com rotação de  $180^\circ$ . A cadeia resultante da conexão de unidades adjacentes em c é refletida por um plano perpendicular a b, o que cria uma rede ao longo do plano bc<sup>53</sup>.

A estrutura conhecida como MFI (“Mobil-five”), característica do zeólito ZSM-5, é obtida com a conexão ao longo do eixo a, apresentando duas cadeias pentasil adjacentes (vista [010] da malha anterior) rodadas em  $180^\circ$ . Em outras palavras, a conexão é feita segundo um centro de inversão<sup>52</sup>.

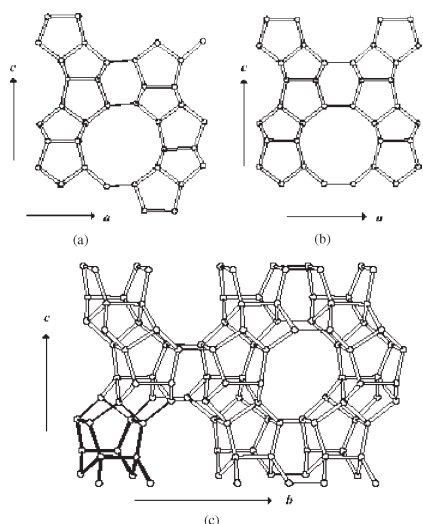
Para o ZSM-11, com geometria conhecida como MEL (“Mobil-eleven”), a única diferença está na conexão ao longo do eixo a. Enquanto o MFI depende de um centro de inversão, a conexão para MEL ocorre após as cadeias, ao longo do eixo c, estarem relacionadas entre si por um plano de reflexão<sup>52</sup>, como ilustrado na Figura 15.

A variação da maneira como ocorrem as conexões diferencia a natureza dos canais observada para MFI (ZSM-5) e MEL (ZSM-11). Enquanto para MFI existe um sistema de canais retos e outro senoidal, na geometria característica das estruturas do tipo MEL os canais são todos retos. Assim como na mordenita, não existem grandes cavidades nestas estruturas.

## MFI

O ZSM-5 apresenta-se em um sistema ortorrômbico, pertencendo ao grupo Pnma, com  $a = 20,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,7 \text{ \AA}$  e  $c = 13,1 \text{ \AA}$ . Sua





**Figura 15.** a) Estrutura MFI, com PBU's conectadas segundo um centro de inversão. b) Estrutura MEL, a conexão ocorre com plano de reflexão, e c) MFI em perspectiva segundo a vista [100]

estrutura pode ser construída a partir de unidades secundárias 5-1, com 12 átomos T diferentes<sup>52</sup>. Possui poros formados por anéis de 10 membros, divididos em dois sistemas de canais. O primeiro, formado por canais retos, paralelo à vista [100], é ligeiramente elíptico, com dimensões 5,1x5,5 Å. O segundo sistema possui canais senoidais (vista [010]), é também elíptico, com poros de dimensões 5,3x5,6 Å. Estes canais se cruzam, formando cavidades com cerca de 9 Å<sup>52,53</sup>.

Simetria monoclínica também é relatada como possibilidade de transição a partir da ortorrômbica, principalmente após calcinação ou com composição química e condições físico-químicas específicas<sup>29,56</sup>. A síntese clássica do ZSM-5 faz uso do TPA (tetrapropilamônio) como gabarito, o que poderia criar uma distorção na estrutura idealizada como ortorrômbica, visto que na análise por Raios-X a molécula orgânica continua no interior do cristal, localizada na intersecção entre os canais retos e senoidais. Entretanto, a simetria Pnma já foi repetidamente comprovada como o grupo espacial estável do ZSM-5<sup>29,56-58</sup>.

As principais propriedades catalíticas deste zeólito estão relacionadas à sua estrutura característica. Com um tamanho de canal intermediário entre anéis de 8 e 12 átomos T, ZSM-5 possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas. Por ex., o ZSM-5 é capaz de adsorver moléculas como 1,2,4-trimetilbenzeno, mas exclui moléculas com diâmetro em torno de 1 Å maior, como 1,3,5-trimetilbenzeno. A dimensão dos canais também é importante durante a ação do ZSM-5 como catalisador. Por ex., a difusão do benzeno e do p-xileno chega a ser 1.000 vezes mais rápida que a do o-xileno e 100.000 vezes mais rápida que a difusão do pentametilbenzeno. O efeito estérico da estrutura do ZSM-5, que restringe a formação de grandes moléculas, pode ser ilustrado pela distribuição dos produtos no processo metanol-gasolina. Catalisado pelo ZSM-5, menos que 1% do produto é mais pesado que C<sub>10</sub>. No entanto, usando a mordenita este percentual sobe para 70%. Estes são alguns exemplos da aplicação de zeólitos em escala industrial. É um mercado que movimentava bilhões de dólares e tem despertado, mais de 20 anos depois de sua descoberta, o interesse acadêmico em processos ainda hoje pouco esclarecidos<sup>59</sup>.

Estudos de alterações na estrutura, de modo a aumentar ainda mais sua eficiência, vêm sendo recentemente relatados. Um exemplo é o tratamento alcalino (NaOH) que pode alterar as partes amorfas do zeólito, criando mesoporos de tamanho uniforme, me-

lhorando o desempenho catalítico, principalmente devido ao aumento da capacidade de adsorção e difusão da nova estrutura "híbrida"<sup>60</sup>. Outro tratamento sugerido para aumentar a eficiência catalítica do ZSM-5 é diminuir a concorrência da superfície externa. Estudos feitos com amostras em órbita mostram que a menor gravidade faz com que a rugosidade da face externa do zeólito, responsável por uma alta área superficial, diminua. Estes estudos são principalmente importantes quando se considera a produção industrial, onde os cristais não são grandes e a atividade paralela da superfície externa torna-se mais importante<sup>61</sup>.

## MEL

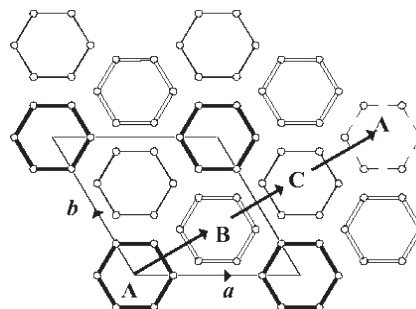
Pelo arranjo diferente, a topologia idealizada da MEL pertence a um sistema cristalino do tipo tetragonal, com simetria  $\bar{1}4m2$  e constantes de cela  $a = 20,3$  Å e  $c = 13,5$  Å. As unidades secundárias são também do grupo pentasil (5-1). Com maior simetria, o número de átomos T diferentes cai para 7. Os canais são também formados por poros de 10 membros, com dimensões semelhantes às dos canais no ZSM-5, 5,3x5,4 Å. Os canais são todos retos<sup>10,52,53</sup>. Estes sistemas (ZSM-5 e ZSM-11) são casos extremos, existem infinitas possibilidades intermediárias. Segundo a literatura os poucos átomos de alumínio, responsáveis pela geração de um sítio ácido de Brønsted, assim como no ZSM-5, estão localizados exatamente na intersecção dos canais.

## ERIONITA E OFRETITA

A erionita e a ofretita pertencem, do ponto de vista estrutural, à família ABC-6. Este grupo engloba 15 zeólitos diferentes, como cancrinita, chabazita e sodalita. Esta última é mais adequadamente classificada como clatrato. Apresenta poros de comunicação formados por anéis de 6 membros, resultando em uma abertura muito pequena, não permitindo aplicações de grande interesse.

## FAMÍLIA ABC-6

A PBU usada neste sistema consiste de um arranjo hexagonal de anéis de 6 membros não conectados. Translações no eixo **a** e **b** relacionam as PBU's a partir da posição (0,0) no plano **ab**. Esta primeira posição é conhecida como ponto A, as sucessivas posições transladadas, discutidas a seguir, projetadas no plano **ab** (vista [001]), são chamadas de B e C<sup>52</sup>, descritas na Figura 16.



**Figura 16.** Representação das posições relativas dos anéis de 6 membros no arranjo hexagonal

As translações em relação à vista [001], partindo do ponto A, podem ocorrer de duas formas<sup>52</sup>: um deslocamento de  $+(2/3a + 1/3b)$ . Nesta situação as posições para B e C são, respectivamente  $(2/3, 1/3)$  e  $(4/3, 2/3)$  (ou  $1/3, 2/3$  se considerarmos cada cela unitária, ver Figura 16). A próxima translação geraria a posição A

novamente, fechando o ciclo. Com esta translação obtém-se as seqüências AB, BC e CA; a segunda forma é análoga à primeira, no entanto o deslocamento ocorre de  $-(2/3a + 1/3b)$ . Neste caso a seta indicando o caminho, apresentada na Figura 16, é invertida. Esta translação negativa é necessária para termos seqüências como AC, CB e BA.

Existem também as seqüências produzidas por anéis duplos (AA, BB e CC), obtidas por translação no eixo c, sem qualquer deslocamento no plano **ab**.

## EMPACOTAMENTOS

Os exemplos escolhidos para representar o grupo ABC-6 (citado também como grupo da chabazita) foram a erionita e a ofretita. No final da década de 60, estas estruturas provocaram controvérsia em estudos de caracterização<sup>53</sup>. Provou-se que existia correlação entre as espécies, mas suas estruturas e habilidades eram completamente distintas.

A ofretita possui canais segundo um empacotamento AAB(A) enquanto a erionita apresenta AABAAC(A), Figura 17. Ou seja, a periodicidade da ofretita permite a construção de canais grandes, de forma cilíndrica, com passagem livre por anéis de 12 membros. Estes canais estão em contato por cavidades chamadas de cancrinitas, comunicando-se por poros de 8 membros. Já a erionita apresenta uma constante de cela c maior, com um empacotamento que cria uma rotação das cavidades formadoras dos canais. Desta forma, periodicamente, o sistema de canais com poros de 12 é obstruído, com a comunicação passando por poros com anéis de 8, Figura 18. Observa-se que a comunicação entre as cavidades cancrinitas continua a mesma, também com anéis de 8 membros<sup>52,53</sup>.

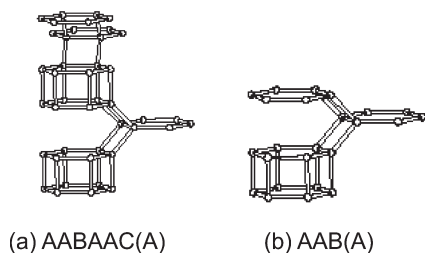


Figura 17. Erionita (a) e ofretita (b) em perspectiva, segundo a vista [010]

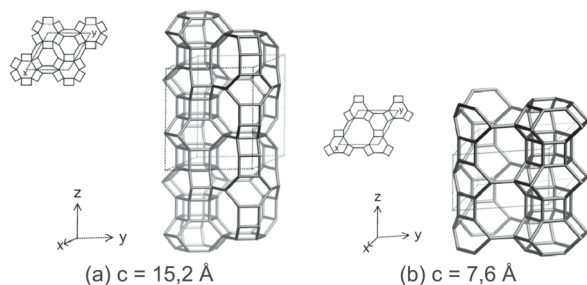


Figura 18. Canais da (a) erionita e da (b) ofretita, ao longo do eixo c, visão [001]

Tanto na ofretita como na erionita existem apenas dois átomos T diferentes, que se organizam segundo um arranjo hexagonal. A primeira espécie possui simetria espacial  $P\bar{6}m2$ , com  $a = 13,1 \text{ \AA}$  e  $c = 7,6 \text{ \AA}$ , SBU com anel simples de 6. E como já discutido, possuindo dois tipos de poros, um com 12 membros ( $6,7 \times 6,8$ ) e outro, elíptico, com 8 membros ( $3,6 \times 4,9 \text{ \AA}$ ). A erionita tem simetria  $P6_3/mmc$ , podendo ser construída por SBU's como anéis sim-

ples de 4 e 6 membros. Diferencia-se quanto às constantes de cela, apenas em relação ao parâmetro c, que é o dobro ( $15,2 \text{ \AA}$ ) da ofretita. Os canais, sem obstrução, possuem poros com anéis de 8 membros, resultando em uma abertura elíptica de  $3,6 \times 5,1 \text{ \AA}$ . Esta diferença estrutural provoca alterações significativas na atividade dos zeólitos. Por ex., a erionita limita o acesso a espécies lineares, de pequeno diâmetro (hidrocarbonetos) que possam passar pelas aberturas dos canais, fluindo tridimensionalmente (em três direções diferentes). Já a ofretita permite a entrada de moléculas mais volumosas, com difusão monodimensional, além de manter a movimentação tridimensional de moléculas lineares<sup>41,52,53</sup>.

## CONCLUSÕES

Desde suas definições mais abstratas, partindo de uma visão sistemática de possíveis unidades construtoras, até a caracterização experimental dos zeólitos, com a observação de comportamentos mensuráveis das redes cristalinas, o conhecimento das estruturas dos zeólitos é fundamental na formação de um modelo teórico, que auxilie tanto trabalhos computacionais como empíricos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) e à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por todo o suporte financeiro; A. A. C. Braga agradece em especial à FAPESP pela bolsa de doutorado (Proc. 00/04273-1). Os autores agradecem também as discussões, correções, comentários e sugestões dos Profs. Drs. Y. Hase, A. B. M. S. Bassi e H. de O. Pastore. E um agradecimento especial ao Prof. Dr. P. A. M. Vazquez pelo incentivo à realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Sherman, J. D.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1999**, *96*, 3471.
- Fujikawa, T.; Chiyouda, O.; Tsukagoshi, M.; Idei, K.; Takehara, S.; *Catal. Today* **1998**, *45*, 307.
- Park, D. W.; Hwang, E. Y.; Kim, J. R.; Choi, J. K.; Kim, Y. A.; Woo, H. C.; *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *65*, 193.
- Anunziata, O. A.; Eimer, G. A.; Pierella, L. B.; *Appl. Catal., A* **2000**, *190*, 169.
- Ribeiro, F. R.; Rodrigues, A. E.; Rollmann, L. D.; Naccache, C.; *Proceedings of the NATO Advanced Science Institutes Series. Series E, Applied sciences; no. 80 — Zeolites: Science and Technology (Alcabideche, Portugal)*; Martinus Nijhoff Publishers in cooperation with NATO Scientific Affairs Division: Amsterdam, Holanda, 1983.
- Weitkamp, J.; *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175.
- Menon, P. G.; *Appl. Catal., A* **1996**, *140*, N2.
- <http://www.ciencia.br/reportagens/framereport.htm>, acessada em Dezembro 2005.
- [www.zeolyst.com/](http://www.zeolyst.com/), acessada em Março 2005.
- Flanigen, E. M. *Em Introduction to Zeolite Science and Practice*; van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C., eds.; Elsevier: Amsterdam, 1991.
- Coker, E. N.; Davis, P. J.; Kerkstra, A.; van Bekkum, H.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1417.
- Pindoria, R. V.; Megaritis, A.; Herod, A. A.; Kandiyoti, R.; *Fuel* **1998**, *77*, 1715.
- Haag, W.; Lago, R.; Weisz, P. B.; *Nature* **1984**, *309*, 589.
- Silva, A. O. S.; Souza, M. J. B.; Aquino, J. M. F. B.; Fernandes, V. J.; Araujo, A. S. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, *76*, 783.
- Souza, M. J. B.; Silva, A. O. S.; Pedrosa, A. M. G.; Araujo, A. S.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **2005**, *84*, 287.
- Barcia, P. S.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *79*, 145.
- De Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; *Res. Chem. Intermed.* **2004**, *30*, 857.
- Sales, M. J. A.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; Pimentel, T. D.; *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *87*, 153.
- Nunes, M. H. D.; da Silva, V. T.; Schmal, M.; *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 1.

20. Dias, S. C. L.; de Macedo, J. L.; Dias, J. A.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5574.
21. Farneth, W. E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 615.
22. Stich, I.; Gale, J. D.; Terakura, K.; Payne, M. C.; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *283*, 402.
23. Haase, F.; Sauer, J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *35-36*, 379.
24. Rabo, J. A.; Gajda, G. J.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1990**, *31*, 385.
25. Rosenbach, N.; Mota, C. J. A.; *J. Mol. Struct.* **2005**, *731*, 157.
26. Lerner, B. A.; *Chem. Ind.* **1997**, *1*, 16.
27. <http://www.msi.com/materials/catalysis/zeolite.html>, acessada em Março 2005.
28. Hafner, J.; *Acta Mater.* **2000**, *48*, 71.
29. Smith, J. V.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
30. IZA, "Newsletter 1", International Zeolite Association, 1977, citado por Edith M. Flanigen, em *Introduction to Zeolite Science and Practice*.
31. <http://www.iza-online.org>, acessada em Março 2005.
32. <http://www.foresight.org/Conferences/MNT05/Papers/Gillett2>, acessada em Março 2005.
33. Mellot-Draznieks, C.; Girad, S.; Ferey, G.; *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 4103.
34. Rosi, N.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 284.
35. Draznieks, C. M.; Newsam, J. M.; Gorman, A. M.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2270.
36. Uzunova, E. L.; Nikolov, G. S.; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5302.
37. Zhang, J.; Li, Z. J.; Cheng, J. K.; *New J. Chem.* **2005**, *29*, 421.
38. Huang, Y.; *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 112.
39. <http://olivine.ethz.ch/LFK/software/xrs/dls76manual.html>, acessada em Março 2005.
40. <http://www.iza-structure.org/databases/>, acessada em Março 2005.
41. van Koningsveld, H. *Em ref. 10*.
42. Reineke, T. M.; Eddaoudi, M.; Moler, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4843.
43. Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
44. Guo, W. P.; Kong, L. D.; Ha, C. S.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *146*, 307.
45. Shoemaker, D. P.; Robson, H. E.; Broussard, L.; *Proceedings of the In Third International Conference on Molecular Sieves, Zurich*; American Chemical Society: Zurique, 1973.
46. Catlow, C. R. A., ed.; *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*; Academic Press: Londres, 1992.
47. Bu, X.; Feng, P.; Stucky, G. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11204.
48. Jin, Q.; Zhu, S.; Sun, P.; Li, B.; Guo, Z.; Ding, D.; *J. Mol. Struct.* **1998**, *470*, 277.
49. <http://www.iucr.org/iucr-top>, acessada em Março 2005.
50. Glusker, J. P.; Lewis, M.; Rossi, M.; *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH Publishers, Inc.: New York, 1994.
51. <http://www-structure.llnl.gov/>, acessada em Março 2005.
52. Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Framework Types, Fifth Revised Edition*, Elsevier: Amsterdam, 2001.
53. Giannetto, G.; *Zeolitas*, Edit - Editorial Innovación Tecnológica: Caracas, 1989.
54. Nikolakis, V.; Xomeritakis, G.; Abibi, A.; Dickson, M.; Tsapatsi, M.; Vlachos, D. G.; *J. Memb. Sci.* **2001**, *184*, 209.
55. Martín-Palma, R. J.; Hernández-Vélez, M.; Díaz, I.; H. Villavicencio-García, M. M. G.-P.; Martínez-Duart, J. M.; Pérez-Pariente, J.; *Mater. Sci. Eng., C* **2001**, *15*, 163.
56. Meier, W. M.; *Nature* **1978**, *272*, 437.
57. Chao, K.-J.; Lin, J.-C.; Wang, Y.; Lee, G. H.; *Zeolites* **1986**, *6*, 35.
58. Wang, X.; Jacobson, A. J.; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, *658*, GG8.1.1.
59. Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Meier, W. M. J.; *Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2238.
60. Ogura, M.; ya Shinomiya, S.; Tateno, J.; Nara, Y.; Nomura, M.; Kikuchi, E.; Matsukata, M.; *Appl. Catal., A* **2001**, *219*, 33.
61. Coker, E. N.; Jansen, J. C.; DiRenzo, F.; Fajula, F.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Jr., A. S.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *46*, 223.
62. <http://www.chemkeys.com>, acessada em Março 2005.