

# ZEÓLITOS: O FASCÍNIO DA NATUREZA E DA CIÊNCIA<sup>1</sup>

M. Filipa Ribeiro, Auguste Fernandes

Catalysis and Reaction Engineering Group, CRERG  
Centro de Engenharia Biológica e Química  
Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa  
filipa.ribeiro@tecnico.ulisboa.pt

**Zeolites: the fascinating world of nature and science** – *Zeolites early fascinated mineralogists and lovers of gemstones. Their ability for hydrocarbons transformation, adsorption and separation, have stimulated the interest from scientific community and industrials from oil refining, petrochemistry, fine chemistry and other areas such as wastewater treatments, soils, agriculture, or even medicine. Recently, automobile manufacturers began incorporating zeolites in catalysts for exhaust gases treatment and many other applications will emerge for environmental protection and for the production of renewable fuels derived from biomass.*

*Behind such interest, there is a constant search in discovering new zeolite structures, with pre-defined properties, and re-design of the existing ones (changes in chemical composition, crystals size and shape, new textures, new zeolites production processes, zeolite membranes and others). The creativity simultaneously with the help of advanced preparation and characterization techniques, supported by molecular modeling and combinatorial and high throughput methods will be able to continue to obtain new zeolitic materials and new applications.*

*Only the imagination can limit the advancement of science in the field of zeolites!*

Os zeólitos, que começaram por fascinar os mineralogistas e os admiradores de pedras “preciosas”, têm vindo a despertar cada vez mais interesse por parte da comunidade científica e de muitos industriais da área da refinação de petróleos, petroquímica, química fina e todos os que se apercebem das potencialidades de aplicação de zeólitos noutras áreas como no tratamento de efluentes e solos, na agricultura, na produção animal e veterinária ou mesmo na medicina. Recentemente a indústria automóvel começou a incorporar zeólitos nos catalisadores de tratamento de gases de escapes de carros a diesel e muitas outras aplicações poderão emergir para a protecção ambiental e para a produção de combustíveis renováveis derivados da biomassa.

Por detrás deste interesse, está uma busca permanente de novas estruturas de zeólitos com propriedades pré-definidas e re-engenharia das estruturas existentes (alterações da composição química, tamanho de cristal, morfologia e textura, novos processos de síntese menos poluentes e mais eficientes, membranas zeolíticas, e outros). A criatividade em simultâneo com a ajuda das técnicas avançadas de preparação e caracterização, apoiadas por modelação molecular e métodos combinatoriais de planeamento e realização de experiências, irão permitir continuar a obter novos materiais zeolíticos e novas aplicações.

Só a imaginação pode limitar o avanço da ciência no campo dos zeólitos !!

## 1. INTRODUÇÃO

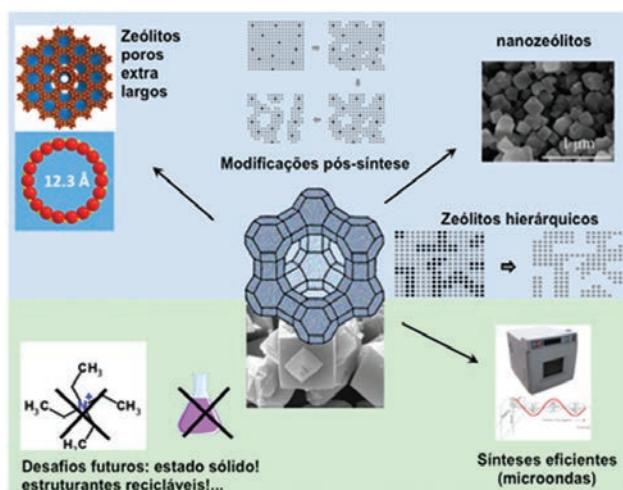
Os zeólitos naturais são minerais cristalinos, também designados por peneiros moleculares ou “pedras que fervem” como as denominou Cronstedt em 1756, quando descobriu um mineral que intumescia quando aquecido por uma chama [1]. Este mineral tem sido apontado como sendo a estilbite mas o primeiro registo, em 1792, é do zeólito chabazite. Esta “estranha” propriedade destes minerais libertarem vapor de água começou a despertar o interesse dos mineralogistas que desde muito cedo começaram a investigar as propriedades físico-químicas dos zeólitos naturais que foram sendo descobertos. Em 1850, segundo os livros de mineralogia da época, eram conhecidos vinte zeólitos [2]. Alfredo Bensaúde, criador do Instituto Superior Técnico em 1911, foi um dos mineralogistas que se dedicou ao

estudo do zeólito analcime [3] como o demonstra o título da sua dissertação “*Ueber den analcim*” apresentada em 1881 (Figura 1). Têm sido descobertas em várias regiões do globo algumas formações de zeólitos naturais de origem hidrotérmica (cristais euédricos com alguns centímetros) e de origem sedimentar (micro cristais normalmente <10 µm) que aparecem em zonas de rochas vulcano-elásticas e sob a forma de grandes depósitos (*tuff*) nalgumas regiões [2]. Em Portugal não existem registos de bacias sedimentares, mas existem algumas regiões onde ocorreu zeolitização (*i.e.* processo de transformação de precursores minerais em zeólitos) [4] e podem encontrar-se algumas formações rochosas, nomeadamente no complexo vulcânico da zona de Lisboa que se estende a Sintra, Mafra, Runa numa extensão com cerca de 200 km<sup>2</sup> e no maciço eruptivo de Monchique.

A figura 2 apresenta fotografias de cristais de natrolite do Alto da Ajuda e Rincovo pertencentes à colecção do Museu Alfredo Bensaúde do IST.

<sup>1</sup> Este artigo é dedicado ao Professor F. Ramôa Ribeiro, grande impulsor do estudo dos Zeólitos em Portugal.





Esquema 1 – Estratégias actuais para a obtenção de novos materiais zeolíticos

Os zeólitos naturais são aluminossilicatos cristalinos hidratados com uma estrutura microporosa organizada e composta de cavidades e poros com dimensões equivalentes ao diâmetro cinético das moléculas ( $< 2 \text{ \AA}$ ). Podem acomodar uma grande variedade de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ...) e foram usados em joalheria durante mais de 200 anos devido à beleza dos seus cristais. Contudo, à medida que se foram descobrindo as propriedades que estes sólidos exibem para a adsorção física de gases, para além de vapor de água, e o facto de serem capazes de adsorver selectivamente as moléculas de acordo com as suas dimensões, em conjunto com a possibilidade de realizarem a permuta iónica de cátions, fez com que os zeólitos naturais comesçassem a ser valorizados e utilizados em vários sectores de relevância ambiental, nomeadamente no tratamento de águas residuais, na remediação de solos e tratamento de resíduos nucleares.



Figura 1 – Capa da tese de Doutoramento de Alfredo Bensaúde

Em 1938, R. M. Barrer confirmou as propriedades de adsorção e peneiração molecular deste tipo de materiais e nos anos 40 e 50, os investigadores da *Union Carbide* (Milton, Breck e Flanigen) prepararam os primeiros zeólitos sintéticos (X, Y e A) que rapidamente começaram a ser comercializados e utilizados em três grandes domínios: adsorção, catálise e permuta iónica [5]. Os trabalhos de investigação continuaram e muitos outros zeólitos sintéticos foram obtidos com sucesso. Em 1980, Edith Flanigen, investigadora da *Union Carbide* e pioneira da síntese de zeólitos, escreveu num artigo de revisão [6] dos primeiros 25 anos da tecnologia de peneiros moleculares a seguinte frase: “the zeolite future looks bright”. Passados mais de trinta anos esta frase continua válida, pois o número de novos zeólitos sintéticos (réplicas de zeólitos naturais ou não) e outros materiais análogos (AlPOs, SAPOs, MeAPOs, etc.) tem vindo a crescer assim como as suas aplicações. Estes materiais microporosos análogos aos zeólitos, também designados por zeotipos, apresentam diferente composição química e podem também apresentar estruturas diferentes das encontradas nos aluminossilicatos (zeólitos).



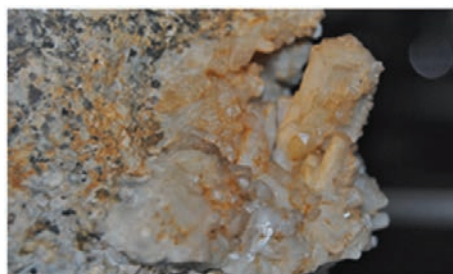
A)



C)



B)

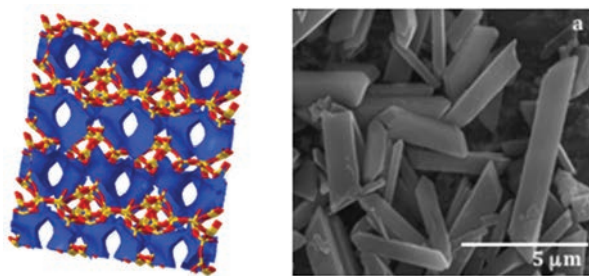


D)

Figura 2 – Fotografias de natrolite do Alto da Ajuda (A e B) e Rincovo (C e D)

No portal web da *International Zeolite Association* (<http://www.iza-structure.org/databases/>), que publica regularmente as novas estruturas zeolíticas, figuram actualmente 218 tipos estruturais. Esta base de dados engloba um aluminofosfato sintetizado no Instituto Superior Técnico em 2003, designado por IST-1, ao qual a IZA atribuiu o código PON[7] (Figura 3).





**Figura 3** – Sistema poroso e imagem SEM dos cristais do aluminofosfato IST-1 (estrutura PON)

Mais recentemente, tem-se assistido à descoberta de novas famílias de materiais porosos com novas estruturas, cristais de dimensões menores (nanométricos) e maiores dimensões de poros designados por zeólitos de poros extra-largos, zeólitos hierárquicos ou mesoporosos. A síntese de zeólitos de poros extra-largos requer a presença de outros cátions, tais como  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Ge}^{4+}$  [8], os quais conferem aos materiais propriedades distintas das apresentadas pelos aluminossilicatos convencionais, nomeadamente no que respeita à acidez. Como muitas das aplicações dos zeólitos como catalisadores são exigentes em termos de acidez e facilidade de acesso e difusão das moléculas no interior dos cristais, tem havido um interesse crescente em preparar zeólitos em que as limitações difusionais são reduzidas pela presença de mesoporos no seio da estrutura micropo-

rosa convencional. Existem duas abordagens distintas com esta finalidade que têm sido designadas por “*bottom up*” e “*top down*”, consoante são aplicadas durante o processo de síntese dos zeólitos ou por tratamentos pós-síntese. O primeiro método exige normalmente reagentes orgânicos bastante dispendiosos e pouco amigos do ambiente, enquanto os processos de desaluminação e dessilicação utilizados para criar mesoporosidade e macroporosidade após síntese, utilizam reagentes inorgânicos mais baratos e com maior facilidade de utilização industrial e prevenção de poluição ambiental.

## 2. APLICAÇÕES DE ZEÓLITOS NATURAIS E SINTÉTICOS

Actualmente são conhecidos 67 zeólitos naturais [9] e existem mais de duzentos materiais microporosos com estruturas zeolíticas comprovadas e aceites pela IZA, mas somente cerca de 10% dos zeólitos são produzidos e comercializados industrialmente, e os zeólitos que do ponto de vista comercial dominam o mercado são os com estruturas FAU (X e Y) BEA, MOR, MFI e FER [5] (Tabela 1). Isto não quer dizer que as aplicações dos zeólitos estejam a estagnar, muito pelo contrário, tem-se verificado nos últimos anos que a utilização dos zeólitos na área da catálise e separação tem continuado a ter grande impacto na indústria da refinação de petróleo, petroquímica e química fina [10].

**Tabela 1** – Zeólitos comerciais: propriedades estruturais e aplicações (adaptado das referências 5 e 10)

Zeólito	Código IZA	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Diâmetro poro (Å)	Aplicações (exemplos)
A	LTA	2	3-5	Separação de $\text{O}_2$ ; gás natural; desidratação de etanol
X	FAU	2-2,5	7,4	Purificação de ar; recuperação de <i>p</i> -xileno; separação $\text{CO}/\text{H}_2$
Y	FAU	3-1000	7,4	<i>Cracking</i> catalítico (FCC); <i>hydrocracking</i> ; separação de HCs
P	GIS	2	3	Detergentes
Mordenite	MOR	12-200	6-7	Isomerização de parafinas; isomerização de xilenos; separação de HCs
ZSM-5	MFI	25 – 1000	5-5,5	Isomerização de xilenos; MTG; oligomerização de olefinas
Beta	BEA	25 – 200	5,5-6,5	<i>Hydrocracking</i> ; alquilação; DeNOx
Zeólito L	LTL	6	7	Aromatização de parafinas leves
Ferrierite	FER	18	4-5	Isomerização do <i>n</i> -buteno
MCM-22	MWW	20-30	4,1-5,5	Alquilação do benzeno com propileno ou etileno
SAPO-34	CHA	**	3,8	Processo MTO
SAPO-11	AEL	**	3,9x6,4	Hidroisomerização de parafinas longas
Clinoptinolite*	HEU	5,5 – 11	4,0x5,5 4,4x7,2	Remoção de $\text{N}_2\text{O}$ ; tratamento de águas

\* zeólito natural; \*\* silicoaluminofosfato

HCs=hidrocarbonetos; MTO = metanol a olefinas (etileno e propileno); MTG = metanol a gasolina; DeNOx = redução catalítica selectiva de NOx em presença de excesso de oxigénio



Para além disso, em muitas aplicações tradicionais como é o caso do catalisador do processo de FCC para produção de gasolinas, tem-se assistido a alterações de *performance* do zeólito por incorporação de porosidade secundária [11]. Muitas outras aplicações estão a emergir, nomeadamente: (1) processamento de matérias renováveis (biomassa) [12,13] e sintéticas (derivados do gás de síntese) para a produção de combustíveis mais “limpos”; (2) pós-tratamento de poluentes gerados pelas fontes móveis e fixas; (3) utilizações não convencionais para economia energética através da utilização de membranas zeolíticas e sensores.

Nos últimos anos, têm sido publicados anualmente muitos artigos/patentes sobre as aplicações de zeólitos no campo do controlo da protecção ambiental, pois as exigências crescentes da legislação de controlo das emissões de gases de escape de carros a *diesel* despoletou um interesse sobre zeólitos permutados com metais (Cu, Fe, Ag, Co, etc.) para a redução catalítica selectiva (RCS) dos óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) com hidrocarbonetos [14,15] e com NH<sub>3</sub> [16]. Os produtores de catalisadores de automóveis e camiões a *diesel* estão actualmente a desenvolver catalisadores industriais (catalisadores DeNO<sub>x</sub>) com zeólito Beta e materiais com estrutura CHA permutados com Fe ou Cu [5] para reduzir os NO<sub>x</sub> através do processo de RCS com NH<sub>3</sub> (ou solução de ureia designada por AdBlue). O controlo da qualidade do ar de algumas chaminés ou em espaços interiores e as regulamentações impostas para os teores mínimos de compostos orgânicos voláteis (COVs) é um outro campo onde os zeólitos também podem desempenhar um papel importante quer como adsorventes quer como catalisadores da combustão catalítica de COVs [17].

Com o avanço na síntese de zeólitos com novas estruturas, com diferentes dimensões e topologias de cristal ou sob a forma de membranas, está a emergir um número razoável de novas aplicações fotovoltaicas, aplicações médicas e antimicrobianas.

Para além das que utilizam zeólitos sintéticos, existe uma diversidade enorme de aplicações de zeólitos naturais que incluem o tratamento de águas residuais, remediação de solos, resíduos radioactivos, agricultura, rações para animais, indústria do papel (usados como *filler* em vez do caulino). A utilização em medicamentos e como suplemento dietético é outro campo que tem estado a ser explorado. O único sector de aplicação que tem sofrido redução de mercado é o dos detergentes, devido às tendências crescentes de utilização de detergentes líquidos.

### 3. MÉTODO CONVENCIONAL DE SÍNTESE DE ZEÓLITOS

Os zeólitos e outros materiais similares são usualmente preparados por síntese hidrotérmica, que envolve o aquecimento de uma mistura reaccional aquosa (ou gel) [18] contendo os vários ingredientes (compostos de Si e Al ou outros elementos estruturais (átomos T), catiões alcalinos ou moléculas orgânicas e água). Este tratamento é geralmente efectuado num recipiente fechado (autoclave) onde irá decorrer a cristalização do zeólito sob pressão auto-

-gerada, a qual favorece a dissolução e a reactividade dos vários reagentes presentes e acelera o processo de cristalização. O tempo e temperatura de cristalização são os parâmetros físicos mais importantes na síntese dos zeólitos, embora outros como o envelhecimento do gel inicial e agitação possam ter alguma relevância. Dentro dos parâmetros químicos que influenciam a síntese do zeólito (aluminossilicato), podem referir-se: a preparação e composição química do gel, a natureza das fontes de silício e alumínio ou outros catiões e a alcalinidade da solução (pH) [18]. O agente estruturante ou direccionador de estrutura (*template*) é igualmente um parâmetro-chave a ter em conta pois permite a edificação tridimensional do zeólito e a definição da sua topologia. De facto, durante o processo de cristalização, silicatos e aluminatos (unidades primárias de construção) vão condensar em redor das moléculas do agente estruturante, obtendo-se após cristalização uma estrutura polimérica de fórmula geral TO<sub>2</sub> (T= Si, Al, etc.) tridimensional cujos poros estão preenchidos com o estruturante. Este pode ser um catião inorgânico solvatado ou um catião orgânico (geralmente um amónio quaternário NR<sub>4</sub><sup>+</sup>). São raros os casos em que existe um único agente estruturante que permite um ajuste exacto a uma determinada rede cristalina de um dado zeólito. Existem muitos casos em que a mesma topologia de zeólito pode ser obtida com o uso de vários agentes estruturantes diferentes, e a maioria das moléculas de estruturante pode ser utilizada para síntese de mais de uma estrutura. Após a síntese, o agente estruturante deve ser removido para que o zeólito possa ser usado como catalisador em reacções químicas, como adsorvente ou como permutador iónico. A calcinação em presença de ar e a permuta iónica são as técnicas utilizadas para a remoção das moléculas orgânicas ou catiões inorgânicos presentes no interior da estrutura porosa.

Embora a síntese hidrotérmica seja o método mais utilizado para preparar zeólitos, a água não é um solvente exclusivo. Têm sido também utilizados solventes orgânicos (síntese solvotérmica), nomeadamente álcoois, o que permite variar a natureza das espécies presentes no gel de síntese consoante a polaridade do solvente orgânico utilizado. Mais recentemente, a utilização de líquidos iónicos como solvente na preparação de zeólitos (síntese ionotérmica) tem despertado um interesse particular no mundo científico [19]. Os líquidos iónicos são sais em que o catião é uma espécie orgânica (imidazólio, piridínio, amónio quaternário, etc.) enquanto que o anião pode ser orgânico ou inorgânico (halogeneto, nitrato, acetato, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.). Possuem propriedades muito interessantes, nomeadamente uma baixa toxicidade, baixa pressão de vapor, baixo ponto de fusão (< 100°C), o que permite sintetizar zeólitos à pressão atmosférica e em condições mais seguras.

### 4. SÍNTESE DE MATERIAIS POROSOS POR SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA DE AL E/OU SI

Embora um zeólito seja considerado, por definição, um aluminossilicato, no entanto esta terminologia tem sido estendida a materiais porosos em que estão presentes em posição tetraédrica outros átomos para além de Si ou Al, como é o caso dos aluminofosfatos (AlPO<sub>4</sub>) cuja síntese foi



anunciada pela primeira vez em 1982 por investigadores da *Union Carbide* [20]. Estes materiais, designados genericamente por AlPOs, possuem também um sistema microporoso organizado mas, ao contrário dos zeólitos, não apresentam acidez nem possibilidade de permuta iónica, devido ao facto da rede  $\text{AlPO}_4$  ser electricamente neutra. Contudo, existem inúmeras possibilidades de substituição isomórfica dentro de uma rede  $\text{AlPO}_4$ , podendo ser substituído quer o Al, quer o P. A substituição com Si permite gerar centros ácidos nos materiais (designados por SAPOs), conferindo-lhes propriedades muito importantes para algumas aplicações catalíticas, como é o caso do SAPO-34 com estrutura equivalente à do zeólito chabazite. Para além dos materiais com Si, foram sintetizados outros materiais com pelo menos 17 elementos químicos (Li, Be, B, Mg, Ti, Mn, Fe, Co, V, Zn, Ga, etc.) [21] e com estruturas que nalguns casos são análogas às dos zeólitos (das 53 estruturas registadas na IZA, 18 são análogas às dos zeólitos). A introdução de catiões de metais de transição é uma estratégia bastante aliciante, uma vez que o catião incorporado pode gerar um centro ácido ou até actuar como um centro “redox”, com possibilidade de variar o seu estado de oxidação, e participar em reacções de oxidação/redução. O cobalto, por exemplo, pode ser facilmente introduzido nos AlPOs, na forma de espécies  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ , conferindo ao material final propriedades muito interessantes [22]. Por outro lado, apesar de o cobre ser considerado muito importante do ponto de vista catalítico (reacção DeNOx), a sua introdução em redes  $\text{AlPO}_4$ , em posição tetraédrica, revela-se um exercício difícil, pois o catião prefere assumir uma coordenação octaédrica. No entanto, alguns autores têm conseguido, com sucesso, demonstrar a presença de cobre na rede cristalina de aluminofosfatos [23]. Como a introdução (por substituição isomórfica) de outros elementos numa rede aluminossilicato pode conduzir a propriedades físico-químicas importantes, ou até mesmo à obtenção de novas estruturas, também se tem verificado, no caso dos zeólitos, a introdução de vários elementos químicos, nomeadamente B, Ga, Ge, Ti, Zn, Mg, etc. A introdução de outros elementos químicos poderá ser conseguida desde que sejam contemplados alguns critérios, como por exemplo o estado de oxidação, o tamanho do catião, etc. A introdução do B e Ga em substituição do Al (mesmo grupo na classificação periódica) permite, por exemplo, atenuar a força dos centros ácidos de Brønsted dos zeólitos correspondentes. Por outro lado, os zeólitos sintetizados com Ti têm demonstrado grande potencial em reacções de oxidação [10].

## 5. MÉTODOS MODERNOS E OS DESAFIOS ACTUAIS DA “CIÊNCIA” DE PREPARAÇÃO DE ZEÓLITOS

Embora sejam utilizados em numerosas aplicações industriais, os zeólitos não deixam de ter algumas limitações que podem condicionar o interesse para novas utilizações ou a eficiência de processos existentes [24]. De facto, o sistema de microporos, característico dos zeólitos tradicionais, pode acarretar problemas de limitações difusionais com implicações na actividade catalítica e selectividade para algumas reacções químicas. Por outro lado, a transformação catalítica de moléculas cada vez mais volumosas (resíduos petrolíferos e derivados de biomassa) torna necessária

a procura de novas alternativas, as quais têm estado a ser dirigidas para a produção de materiais com: 1) poros de maiores dimensões (poros extra largos); 2) tamanhos de cristal de dimensões nanométricas; 3) introdução de mesoporos e macroporos nos cristais de zeólito microporoso.

### 5.1. ZEÓLITOS DE POROS EXTRA-LARGOS

A primeira estratégia consiste “simplesmente” em sintetizar materiais zeolíticos com poros extra largos, que apresentam poros com diâmetro superior a 1 nm (abertura de poro rodeado por 14 átomos de oxigénio ou mais). Embora do ponto de vista termodinâmico, não existam limitações que impeçam a formação de materiais com poros tão largos, na prática, a realidade é bem diferente. A síntese deste tipo de zeólitos [25] tem sido conseguida recorrendo a um trabalho exaustivo de compreensão do papel das diferentes variáveis de síntese, nomeadamente a natureza do *template*, a composição do gel, tempo, temperatura, tamanho e carga do *template*. Para servir de *template* têm sido sintetizadas moléculas orgânicas específicas, mais volumosas, e capazes de encaixar perfeitamente no interior da rede do zeólito de forma a maximizar as interacções de van der Waals com as paredes dos poros. Para além destas questões, a síntese deste tipo de zeólitos requer a presença de catiões como  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  e  $\text{Ge}^{4+}$ , que têm como função orientar estruturalmente a edificação tridimensional da rede cristalina. São exemplos deste tipo de zeólitos os materiais ITQ-33 e ITQ-37 sintetizados pela equipa do Prof. A. Corma no Instituto de Tecnologia Química da Universidade de Valência em Espanha. O ITQ-33 é considerado um dos materiais mais espectaculares e intrigantes que foram descobertos aquando da síntese em presença de Ge e utilizando hexametónio como agente estruturante [26]. Este zeólito apresenta uma estrutura porosa única que é formada por combinação de sistema de poros com aberturas de 18 átomos de oxigénio (18-MR) interligados a um outro sistema de poros com aberturas de 10 átomos de oxigénio (10-MR). Como este zeólito apresenta características ácidas semelhantes às apresentadas pelos zeólitos microporosos com 12 MR (ex. zeólito Y), mas tem a vantagem de ter um sistema poroso que promove a difusão de moléculas de hidrocarbonetos de grandes dimensões, pode ser utilizado no processo de *cracking* catalítico (FCC) de fracções petrolíferas obtendo maior rendimento em fracções de gasóleo e propileno que são actualmente os produtos com maior procura no mercado. Outro exemplo de aplicação do zeólito ITQ-33 é como catalisador na alquilação de aromáticos (ex. alquilação de benzeno com propileno ou etileno para a produção de cumeno ou etilbenzeno).

### 5.2. ZEÓLITOS NANOMÉTRICOS

Uma segunda estratégia para mitigar possíveis limitações difusionais no interior dos cristais, consiste em encurtar o trajecto difusional dos reagentes e/ou produtos, sintetizando zeólitos com cristais de tamanho muito reduzido, ou seja inferior a 1  $\mu\text{m}$  (tipicamente 50-500 nm). Nos últimos anos têm sido desenvolvidos métodos para alcançar este objectivo. Um destes métodos consiste em otimizar os



parâmetros de síntese de maneira a favorecer o processo de nucleação e obter a formação de um elevado número de núcleos. Tipicamente, este objectivo pode ser alcançado utilizando quantidade de agente estruturante elevada de forma a assegurar a alcalinidade e a sobressaturação adequada para a formação de núcleos abundantes, e temperaturas de cristalização geralmente mais baixas [27]. Através da adição de um *co-template* (ex. aminas diversas) em conjunto com o *template* principal (hidróxidos de tetraalquilamónio) tem sido igualmente possível direccionar a síntese de nanozeólitos. Por outro lado, alguns autores têm conseguido com sucesso a síntese de zeólitos em espaços confinados, obrigando assim os cristais a crescerem dentro de uma matriz inerte que limita o seu crescimento [27]. Este exemplo corresponde a um caso particular de uma estratégia mais geral que visa sintetizar zeólitos hierárquicos com auxílio de partículas sólidas que desempenham o papel de estruturante mesoporoso (ver parágrafo 5.3). Finalmente, a síntese de zeólitos com aquecimento efectuado por micro-ondas tem demonstrado ser uma excelente alternativa ao aquecimento convencional, pois nem só a eficiência da cristalização é melhorada como também os nanozeólitos obtidos apresentam uma excelente homogeneidade quer em tamanho quer em forma [28]. Para além das vantagens que oferecem para algumas aplicações catalíticas devido às razões já anteriormente referidas, os zeólitos nanométricos com as suas propriedades de superfície melhoradas, apresentam, após funcionalização, características que os tornam muito promissores para aplicações médicas e biomédicas, nomeadamente no campo da imagiologia, na libertação controlada de medicamentos (*drug delivery*) ou como bio-sensores [29].

### 5.3. ZEÓLITOS MESOPOROSOS OU HIERARQUICAMENTE MODIFICADOS

Por último, a estratégia que tem sido mais utilizada é a preparação de zeólitos que possuam, para além da microporosidade intrínseca, uma porosidade secundária (adicional) com poros de maiores dimensões na gama dos meso ou macroporos. A ideia consiste normalmente em obter um material com um sistema poroso bimodal, de maneira a poder melhorar a acessibilidade aos centros activos presentes nos microporos interligados por um sistema mesoporoso secundário. Existem várias abordagens para sintetizar estes zeólitos mesoporosos (também designados por materiais porosos hierárquicos) que podem ser agrupadas em duas grandes estratégias [30]. A primeira, designada por “*top-*

*down approach*”, consiste em criar mesoporosidade num zeólito comercial, através de modificações (pós-síntese) que promovam uma dissolução ou extracção controlada de átomos de Al ou Si da rede cristalina, utilizando condições ácidas ou vapor de água (desaluminação) ou utilizando condições alcalinas (dessilicação). A figura 4 ilustra o efeito da dessilicação num material zeolítico (NU-10, estrutura TON) utilizado na hidroisomerização de alcanos de cadeia longa [31].

A segunda estratégia, denominada “*bottom-up approach*” baseia-se na criação simultânea dos dois sistemas porosos (micro e meso) durante o processo de síntese utilizando ao mesmo tempo agentes estruturantes micro e mesoporosos. Neste caso a ideia é sintetizar um zeólito através de um método clássico, mas incorporando em simultâneo um *template* adicional que vai criar a mesoporosidade secundária desejada. Este agente estruturante extra pode ser um composto sólido (carvão, poliestireno, resinas, etc.) com tamanho de cristais da mesma ordem de grandeza do tamanho dos mesoporos pretendidos no zeólito final. O *template* sólido é directamente incorporado no interior dos cristais do zeólito durante a etapa de cristalização, seguindo-se um tratamento térmico em presença de ar (combustão) de forma a remover os dois *templates* responsáveis pela criação dos micro e dos mesoporos (sistema poroso bimodal). Existe uma outra opção em que o agente estruturante extra, responsável pela criação de mesoporosidade, em vez de ser uma partícula sólida, rígida, é um produto químico maleável. Geralmente usam-se moléculas orgânicas de agentes tensioactivos capazes de adoptar um sistema organizado (supramolecular) quando dispersas em solução (micelas). Estas moléculas tensioactivas apresentam uma parte inorgânica, que por sua vez pode reagir com as espécies inorgânicas precursoras dos cristais zeolíticos. Estas micelas são incorporadas aos núcleos durante o processo de cristalização, permanecendo retidas no interior ou na superfície externa durante o crescimento dos mesmos. Após a etapa de síntese, segue-se a calcinação em presença de ar, a qual permite obter o material hierárquico final.

### 6. DESAFIOS FUTUROS PARA A SÍNTESE DE ZEÓLITOS

Como foi referido ao longo deste artigo, os zeólitos têm demonstrado um papel fundamental na separação e transformação catalítica de hidrocarbonetos, tanto na área da petroquímica como na indústria da química fina. Mostrou-se quão flexíveis e versáteis são estes materiais, podendo

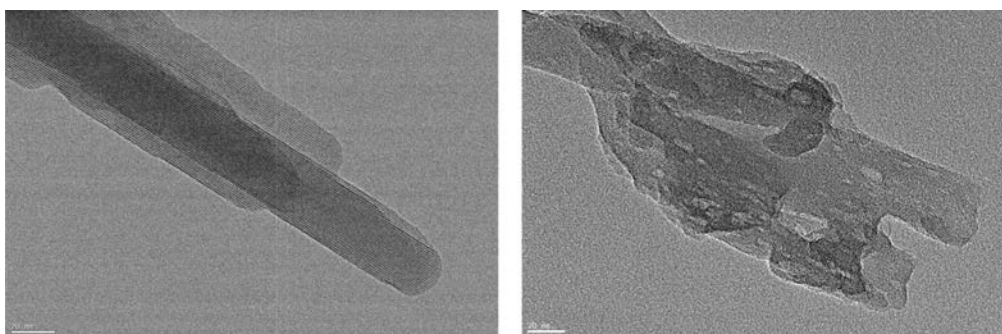


Figura 4 – Imagens SEM do zeólito NU-10 antes (esquerda) e após dessilicação (direita)



ser adaptados ou “projectados/sintetizados” à medida para corresponderem aos requisitos exigidos pelos processos industriais onde são aplicados. Por outro lado, com o problema crescente dos gases com efeito de estufa e o consequente aquecimento global, a sociedade tem vindo cada vez mais a preocupar-se com questões ambientais tentando encontrar soluções que atenuem o contributo do ser humano no aumento da poluição ambiental. Na área da preparação dos catalisadores sólidos, e em particular da síntese dos zeólitos, vários processos têm vindo a ser desenvolvidos com base essencialmente na substituição de alguns reagentes (agentes estruturantes, solventes) e na procura de métodos mais eficientes de preparação de zeólitos [32]. Relativamente aos agentes estruturantes orgânicos, como estes apresentam normalmente elevada toxicidade que provoca grande impacto ambiental (resíduos, gases tóxicos provenientes da calcinação dos materiais) além do preço também ser elevado, a tendência tem sido para reduzir ou mesmo erradicar o uso deste tipo de compostos na síntese dos zeólitos. Tem-se recorrido à procura de agentes orgânicos menos tóxicos e mais baratos, à reciclagem dos compostos orgânicos utilizados e ao desenvolvimento de métodos preparativos sem adição de agentes estruturantes (ajustes da composição química do gel, utilização de sementes, etc.). Pode, por exemplo, citar-se o caso do zeólito Beta, um material microporoso com poros largos ( $6,6 \times 6,7$  Å) e muito utilizado como catalisador industrial. De facto, verificou-se que este material apresenta um análogo natural, sintetizado sem ajuda de agente estruturante. Esta descoberta despertou o interesse científico e vários investigadores estudaram a preparação deste zeólito com adição exclusiva de sementes. Esta estratégia revelou-se muito proveitosa, uma vez que se verificou a possibilidade de produzir cristais com excelente cristalinidade, rendimento muito elevado e ausência de *templates* dispendiosos, o que permite evitar a etapa de calcinação [33]. Imaginar métodos sintéticos envolvendo reacção em estado sólido, isto é, sem solvente, pode ser igualmente um bom caminho para diminuir o impacto ambiental, uma vez que, além da poupança directa do solvente, evita-se também a reciclagem do mesmo após preparação dos zeólitos. O recurso a líquidos iónicos em vez dos compostos orgânicos tradicionais pode também ser uma boa escolha.

Finalmente, há que tentar aumentar os rendimentos e a eficiência da preparação do material, pois normalmente as soluções sobrenadantes que são recuperadas após síntese de zeólitos ainda contêm uma quantidade não desprezável

de resíduos orgânicos e inorgânicos, sinónimo de um processo de produção incompleto, geralmente devido a uma baixa eficiência (gradientes de aquecimento, problemas de homogeneização) no processo de transformação dos vários reagentes no material final. A utilização de energia micro-ondas durante o processo de cristalização do gel de síntese (que contém os precursores) parece ser uma óptima opção para responder a este problema de eficiência. Como se viu anteriormente, a síntese de zeólitos assistida por micro-ondas origina cristais pequenos (nanométricos) e homogêneos, como consequência directa da radiação micro-ondas que permite um aquecimento instantâneo e homogêneo do gel de síntese e uma melhor dissolução (reactividade) dos vários ingredientes presentes na solução. Como resultado, observa-se que a velocidade de aquecimento do sistema e as velocidades de nucleação e de cristalização aumentam. Na prática, a síntese de zeólitos com recurso a micro-ondas pode ser efectuada em apenas algumas horas em vez de dias, com uma eficiência global muito elevada e bons rendimentos. Na figura 5 são apresentadas imagens de microscopia electrónica de varrimento (SEM) de um silicoaluminofosfato (SAPO-11) sintetizado com aquecimento em forno de micro-ondas [34]. Podem observar-se agregados esféricos compostos por nanocristais. A amostra foi sintetizada em 40 minutos, com excelente rendimento e boa homogeneidade (forma e tamanho de cristais), quando é necessário dois dias para a cristalização do mesmo gel de síntese, utilizando um aquecimento convencional (forno eléctrico).

## REFERÊNCIAS

- [1] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, “Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004
- [2] C. Colella, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **157** (2005) 13-40
- [3] <http://alfredobensaude.ist.utl.pt/nucleos/nucleo/id/4/paginaid/34> (acedido a 05-07-2014)
- [4] <http://www.mindat.org/article.php/1608/Zeolites@Portugal> (acedido a 05-07-2014)
- [5] S.I. Zones, *Micropor. Mesopor. Mat.* **144** (2011) 1-8
- [6] E.M. Flanigen, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2191-2211
- [7] J. L. Jordá, L.B. McCusker, C. Baerlocher, C.M. Morais, J. Rocha, C. Fernandez, C. Borges, J.P. Lourenço, M.F. Ribeiro, Z. Gabelica, *Micropor. Mesopor. Mat.* **65** (2003) 43-57

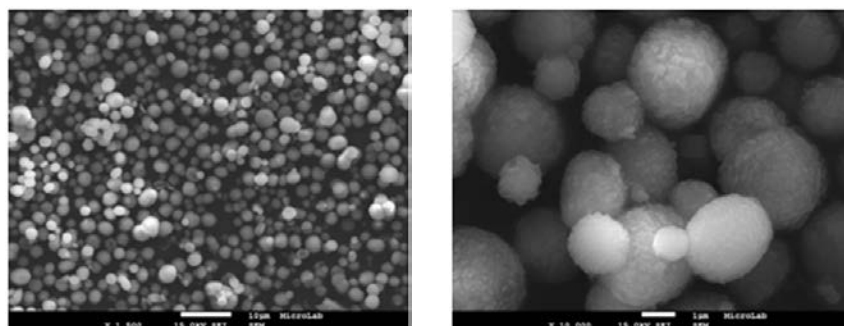
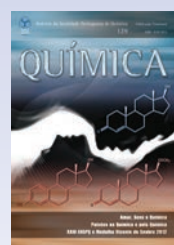
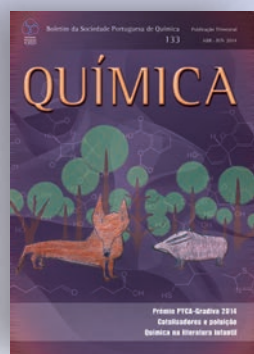


Figura 5 – Imagens SEM de SAPO-11 sintetizado com ajuda de microondas [34]



- [8] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 3120-3145
- [9] W.S- Wise, "Handbook of Natural Zeolites", C. Colella (ed.), De Frede Editore, 2013
- [10] C. Martinez, J. Pérez-Pariente, "Zeolites and ordered porous solids: fundamental and applications", Ed. Univ. Pol. de Valência, 2011
- [11] J. García-Martínez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J.Y. Ying, *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 987-994
- [12] I. Graça, J.M. Lopes, H.S. Cerqueira, M.F. Ribeiro, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 275-287
- [13] S. Lima, A. Fernandes, M.M. Antunes, M. Pillinger, F. Ribeiro, A.A. Valente, *Catal. Lett.* **135** (2010) 41-47
- [14] C. Torre-Abreu, C. Henriques, F.R. Ribeiro, G. Delahay, M.F. Ribeiro, *Catal. Today* **54** (1999) 407-418
- [15] R. Bartolomeu, B. Azambre, A. Westermann, A. Fernandes, R. Bértolo, H. Issa Hamoud, C. Henriques, P. Da Costa, F. Ribeiro, *Appl. Catal. B-Environ.* **150-151** (2014) 204-217
- [16] P. Forzatti, L. Lietti, E. Tronconi, "Nitrogen Oxides Removal - E (Industrial Processes and Relevant Engineering Issues)", in *Encyclopedia of Catalysis*, I.T Horvath (ed.), Wiley, New York, 5 (2003) 298-343
- [17] M.F. Ribeiro, J.M. Silva, E. Silva, M.F. Vaz, F.A.C. Oliveira, *Catal. Today* **176** (2011) 93-96
- [18] J.L. Figueiredo, F. Ramôa Ribeiro, "Catálise Heterogênea", 2.<sup>a</sup> edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007
- [19] J. Yu, *Synthesis of zeolites*, in "Introduction to Zeolites Science and Practice" J. Cejka, H. Van Bekkum, A. Corma, F. Schütz (eds.) Elsevier, 2007
- [20] S.T. Wilson, B.M. Lock, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1146-1147
- [21] H.O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.* **35** (2005) 351-395
- [22] C. Borges, M.F. Ribeiro, C. Henriques, J.P. Lourenço, D.M. Murphy, A. Louati, Z. Gabelica, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 8344-8354
- [23] Z. Gabelica, A. Fernandes, M.F. Ribeiro, J.P. Lourenço, S. Valange, A. Louati, D.M. Murphy, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **170** (2007) 185-192
- [24] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCat Chem* **3** (2011) 67-81
- [25] J. Jiang, J. Yu, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 3120-3145
- [26] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **443** (2006) 842-845
- [27] L. Tosheva, V.P. Valtchev, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2494-2513
- [28] G.A. Tompsett, W.C. Conner, K.S. Yngvesson, *ChemPhys Chem* **7** (2006) 296-319
- [29] S. Mintova, J.-P. Gilson, V. Valtchev, *Nanoscale* **5** (2013) 6693-6703
- [30] K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, *ChemCatChem* **6** (2014) 46-66
- [31] C. Sá Couto, P. Matias, E.T. Santos, A. Fernandes, I. Graça, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **26** (2012) 4190-4199
- [32] X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Rev.* **114** (2014) 1521-1543
- [33] B. Xie, J. Song, L. Ren, Y. Ji, J. Li, F.-S. Xiao, *Chem. Mater.* **20** (2008) 4533-4535
- [34] Raquel Bértolo, "Aplicação de catalisadores bifuncionais à base de silicoaluminofosfatos na transformação de parafinas de cadeia longa", Tese de Doutorado, Instituto Superior Técnico, em progresso.



Publique no boletim QUÍMICA  
(bquimica@quimica.uminho.pt)

