

# Peneiras Moleculares:

## Selecionando as Moléculas por seu Tamanho

Artur J. Santos Mascarenhas, Erica C. Oliveira e Heloíse O. Pastore

Peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. Neste artigo, são discutidos a origem destes materiais na natureza e o desenvolvimento de peneiras moleculares em laboratório; suas propriedades e reatividade em função de sua composição química e de sua estrutura cristalina, bem como o desenvolvimento das peneiras moleculares mesoporosas. Diversos exemplos de aplicações usando zeólitos e peneiras moleculares em geral são discutidos, a fim de ilustrar a importância e o potencial tecnológico destes materiais.

► zeólitos, aluminofosfatos, materiais mesoporosos ◀

**P**ode ser que o leitor nunca tenha se dado conta, mas a porosidade em materiais sólidos é abundante na natureza. O que parece ao olho humano como compacto e denso, com uma superfície lisa e contínua, pode ser na realidade uma superfície constituída de poros extremamente pequenos, perceptíveis somente com o auxílio de equipamentos especiais.

O reino mineral é abundante em exemplos de materiais porosos. A pedra-pomes é um ótimo exemplar de material poroso porque sua porosidade é evidente, mesmo sem o auxílio de nenhum equipamento (Figura 1).

O desenvolvimento de porosidade em minerais depende de uma série de fatores que controlam a solidificação do magma. Durante a cristalização do magma em regiões de média a grande profundidade, os compostos anidros cristalizam-se primeiramente. Isto faz com que os componentes voláteis, principalmente a água, se acumulem em zonas de cristalização subterrâneas. Essa acumulação de componentes voláteis já foi considerada uma das causas do vulcanismo e da expulsão de lava (Baur, 1911).

A precipitação de materiais anidros e a acumulação de água torna o mag-

ma mais fluido, por causa do aumento do grau de dissolução de seus componentes. Além disso, ligações Si-O-Si e Si-O-Al são hidrolisadas e reformadas. As temperaturas e pressões envolvidas são altas, o que acelera os processos de cristalização e aumenta ainda mais o acúmulo de água.

Os minerais porosos formam-se nessas condições: altas temperaturas e pressões. Entretanto, é preciso estabilizar os canais e cavidades desses minerais, pois, de outra forma, a pressão acabaria por destruir a rede porosa em formação. Essa estabilização também é efetuada pela água, que se incorpora aos sólidos e preenche os canais, na maioria das vezes na forma de soluções salinas ou alcalinas (Barner, 1982).

A incorporação de água em minerais pode somente estabilizar uma estrutura porosa ou controlar as dimensões dos poros formados. Neste último caso, o sólido resultante apresenta uma variação muito pequena de diâmetros de poros, isto é, os poros são de dimensões homogêneas. Esses

materiais são conhecidos como zeólitos e têm, em sua composição, átomos de silício e alumínio, ligados por átomos de oxigênio, arranjados em uma estrutura cristalina. Os zeólitos apresentam poros com aberturas de até 20 Å e, por isso, são chamados microporosos.

O primeiro zeólito, a estilbita, foi descoberto pelo Barão Axel Cronsted, um mineralogista sueco, em 1756. Ele nomeou esses minerais como zeólitos, das palavras gregas, *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), porque eles liberavam vapor d'água quando suavemente aquecidos. Os zeólitos são formados por alteração hidrotérmica da lava depositada, isto é, sob a ação da água em altas temperaturas. As alterações geo-

**Materiais porosos formam-se a altas temperaturas e pressões e são abundantes na natureza. Um exemplo de material poroso é a pedra-pomes**



Figura 1: Pedra-pomes, encontrada em qualquer farmácia.

lógicas que originam os zeólitos são reações muito lentas, ocorrendo ao longo de milhares de anos, porque a cristalização desses materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em soluções salinas ou alcalinas, em altas temperaturas.

As primeiras sínteses em laboratório tentavam imitar as condições naturais, sendo realizadas em altas temperaturas e pressões, por longos períodos de tempo (meses). Em pouco tempo, essas condições drásticas foram substituídas por materiais de partida mais reativos, que produziam os materiais de interesse em pouco tempo, e em condições mais brandas.

### As estruturas dos zeólitos

Toda estrutura zeolítica é composta pelo encadeamento de unidades  $TO_4$ , onde T é um átomo de silício ou alumínio, coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica. A maneira de encadear os tetraedros  $TO_4$  gera as diferentes unidades secundárias de construção, USC, que são o nível seguinte de organização de uma estrutura zeolítica (Meier, 1968). A Figura 2 mostra as USC principais, encontradas na maioria dos zeólitos.

As USC agrupam-se em poliedros, alguns deles característicos de certas famílias de zeólitos. Esses poliedros são também conhecidos como cavida-

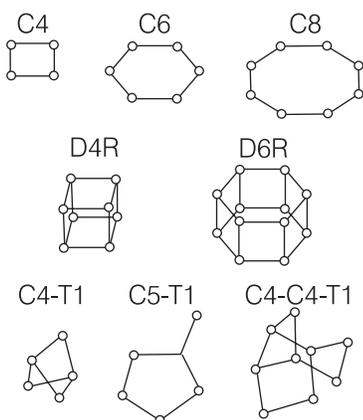


Figura 2: Unidades secundárias de construção, USC. As letras C designam ciclos, D significam anéis duplos, isto é, dois ciclos unidos, e as letras T significam um tetraedro isolado, como em C5-T1, ou que completa um outro ciclo, como em C4-T1. Adaptado de Giannetto, 1990.

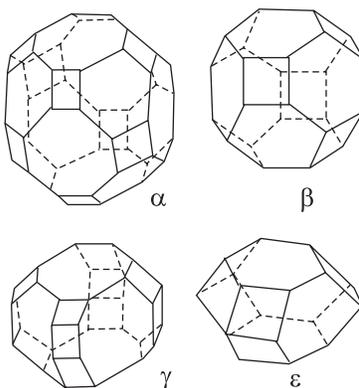


Figura 3: Algumas unidades poliédricas de construção. Adaptado de Giannetto, 1990.

des (Figura 3). A  $\alpha$ -cavidade é um cubo-octaedro truncado e a cavidade  $\beta$ , ou cavidade sodalita, é um octaedro truncado. A  $\gamma$ -cavidade tem também o nome de cavidade gmelinita e a cavidade  $\epsilon$  é também nomeada cavidade cancrinita. As denominações sodalita, gmelinita e cancrinita referem-se aos primeiros zeólitos conhecidos, cujas estruturas apresentam estas cavidades.

Nas Figuras 2 e 3 foi feita uma simplificação para melhor entendimento das estruturas: cada vértice dos polígonos ou poliedros tem um átomo de silício ou alumínio e aproximadamente no meio das arestas encontra-se um átomo de oxigênio.

A Figura 4a mostra a estrutura do zeólito natural faujasita. É possível observar a existência de anéis de quatro membros e de seis membros, de cavidades sodalita, além de prismas hexagonais. A conexão das cavidades sodalita através de suas faces hexagonais e por prismas permite o aparecimento de uma supercavidade, ou  $\alpha$ -

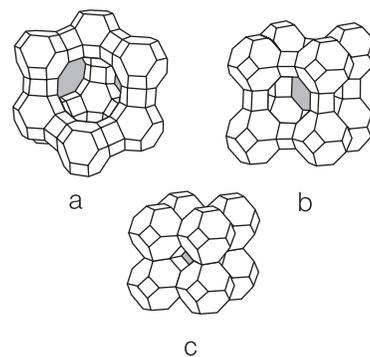


Figura 4: Estruturas de alguns zeólitos. a. a estrutura da faujasita natural ou dos zeólitos X e Y sintéticos; b. estrutura do zeólito A, sintético; c. a estrutura da sodalita. Adaptado de Giannetto, 1990.

cavidade, com 13 Å de diâmetro e uma janela de acesso de 8 Å.

Duas outras opções de conexão das cavidades sodalita são possíveis: pelas faces quadradas através de um prisma quadrado, ou diretamente pelas faces quadradas, sem o prisma. A primeira gera o zeólito A, sintético sem análogo natural, com janelas de 4 Å (Figura 4b), e a segunda produz o mineral sodalita (Figura 4c), que também pode ser preparado em laboratório. A Figura 5 mostra o mineral sodalita bruto, a sodalita natural polida e a sodalita sintética.

No final da década de 70, alguns laboratórios industriais colocaram-se à procura de uma nova geração de materiais porosos. A estratégia envolvia a exploração de novas composições estruturais além das já bastante conhecidas de silicatos e aluminossilicatos.

Os princípios da química de cristalização e da química de óxidos estendidos indicavam que os primeiros elementos a serem explorados como cá-



Figura 5: Sodalita: mineral bruto, à esquerda; no centro, sodalita polida e à direita uma amostra de sodalita sintética.

tions estruturais tetraédricos eram o alumínio e o fósforo. Os esforços iniciais resultaram nos aluminofosfatos,  $ALPO_4$  (Wilson *et al.*, 1982).

A adição de silício aos elementos estruturais resultou nos silicoaluminofosfatos, SAPO, descobertos dois anos depois (Lok *et al.*, 1984). As estruturas dos dois materiais mais estudados nessa família, as estruturas SAPO-5 e SAPO-11 estão na Figura 6.

É fácil perceber pelas Figuras 4 e 6 que o acesso de moléculas ao interior das supercavidades da faujasita, zeólito A, sodalita e aluminofosfatos 5 e 11 é controlado pelas dimensões e geometria das próprias moléculas. No caso da faujasita, qualquer molécula convidada deve ter pelo menos uma dimensão menor que 8 Å, ou de outra forma ela não conseguirá passar pela janela e ganhar acesso à supercavidade. Essa limitação cai a 4 Å no caso do zeólito A e nos  $ALPO_4$  - e SAPO-11, à aproximadamente 3 Å na sodalita e 7,3 Å nos  $ALPO_4$  - e SAPO-5.

Essa discriminação de moléculas baseada nas dimensões moleculares é o efeito de peneiramento molecular. Esta propriedade resulta tão somente da estrutura cristalina rígida desses materiais, com poros de dimensões homogêneas e periodicamente distribuídos. Por causa dessa relação estrutura-discriminação e do fato de que hoje são conhecidas várias estruturas sem análogos naturais e várias composições diferentes de aluminossilicatos e aluminofosfatos, os materiais sólidos porosos com uma estreita distribuição de dimensões de poros são atualmente conhecidos, coletivamente, como peneiras moleculares.

Note-se que é a ligação pelos vérti-

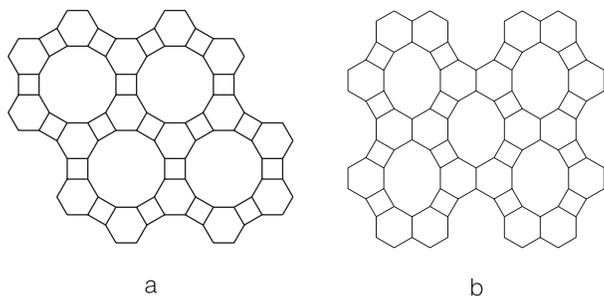


Figura 6: Estruturas de: a.  $ALPO_4$  e SAPO-5, b.  $ALPO_4$  e SAPO-11.

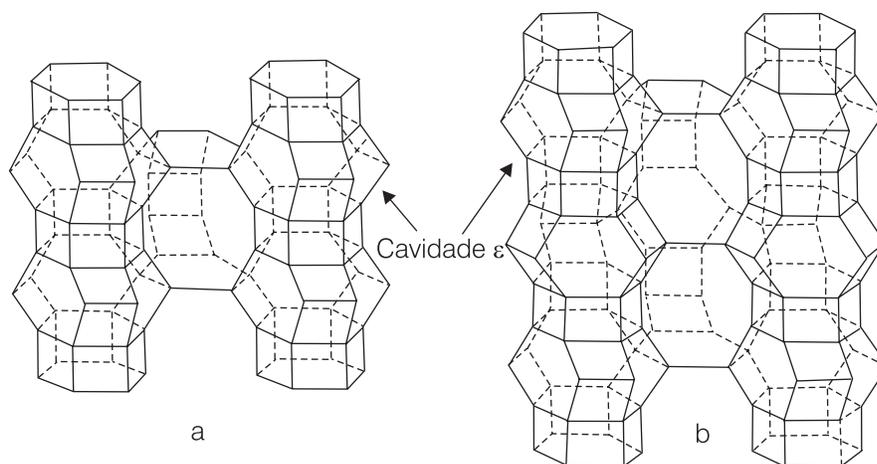


Figura 7: a. ofretita; b. erionita. Adaptado de Giannetto, 1990.

ces da unidade tetraédrica  $TO_4$ , que gera essa enorme quantidade de estruturas de materiais porosos. De fato, são conhecidas 130 estruturas diferentes de peneiras moleculares, naturais e sintéticas, que diferem, simplesmente, seja pela maneira como os tetraedros são conectados, seja como as USC ou os poliedros se empilham. Dois bons exemplos desses casos são os zeólitos naturais ofretita e erionita e os sintéticos ZSM-5 e ZSM-11 (*Zeolite Socony Mobil*).

A Figura 7 traz a estrutura da ofretita e da erionita. Na ofretita (Figura 7a), cada cavidade  $\epsilon$  é conectada a outra por um prisma hexagonal formando colunas. Nessa estrutura é possível observar que as cavidades  $\epsilon$  têm todas a mesma posição e orientação. A conexão dessas colunas é feita por anéis de seis membros (seis unidades  $TO_4$ ), permitindo a formação de cavidades maiores entre as colunas, às quais são acessadas por aberturas constituídas de anéis de oito membros.

No caso da erionita (Figura 7b), a seqüência de empacotamento é tal que existe uma rotação de 60° entre duas cavidades  $\epsilon$  sucessivas. Isto provoca uma obstrução periódica dos grandes canais e influencia fortemente o tipo de moléculas que poderão ter acesso aos canais. A erionita só permite o acesso de

moléculas de hidrocarbonetos lineares, que podem então se difundir. A ofretita, por outro lado, permite o ingresso nos canais não somente de moléculas lineares mas também de moléculas mono-, bi- e poli-ramificadas. Dizemos então que a erionita tem requisições de peneiramento molecular mais importantes que a ofretita (Giannetto, 1990).

Na família dos zeólitos ZSM-5 e ZSM-11, as estruturas são formadas por empilhamento de lâminas representadas pela Figura 8a. No caso do zeólito ZSM-5, de uma lâmina para outra existe uma rotação de 180°, resultando em uma estrutura tridimensional, formada de canais elípticos que se cruzam, e dois sistemas de poros: um reto e o outro sinusoidal (Figura 8b). O acesso a ambos canais ocorre por poros de aproximadamente 6 Å.

O ZSM-11 também é formado pelo empilhamento dessas lâminas, só que nesse caso cada uma delas é a imagem especular de sua vizinha. A estrutura produzida é também tridimensional, com dois sistemas de canais elípticos que se cruzam, com a diferença de que neste caso os dois sistemas de canais são retos (Figura 8c). Diferentemente do ZSM-5, no ZSM-11 não existe o canal sinusoidal. O acesso aos canais se faz através de poros de mesma abertura que os do ZSM-5.

Ambos os zeólitos são capazes de transformar metanol em gasolina, que é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos, destiláveis a partir do petróleo

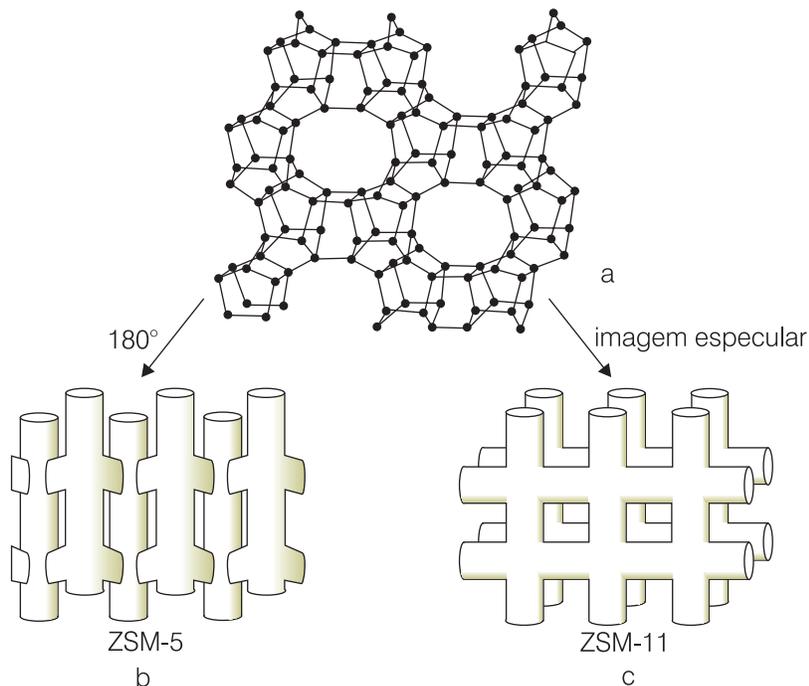


Figura 8: a. Lâmina de formação dos zeólitos ZSM-5 e b. ZSM-11. Adaptado de Giannetto, 1990.

entre 40 e 180 °C. A diferença é que o ZSM-5 produz uma gasolina com uma grande concentração de moléculas na faixa entre  $C_8$  e  $C_{10}$ , e portanto de muito melhor qualidade do que aquela produzida pelo ZSM-11 (Argauer e Landolt, 1972).

### E o que fazer com as moléculas maiores?

Na segunda metade da década de 40, o zeólito natural cabazita foi estudado quanto a sua potencial utilização na separação e purificação do ar. Rapidamente os pesquisadores começaram a visualizar processos de separação importantes baseados em uma seqüência de zeólitos de tamanhos de poros variados. Já em 1953 começaram os estudos da utilização dos sítios ácidos de zeólitos em reações de craqueamento de hidrocarbonetos de alta massa molecular, com o objetivo de substituir os catalisadores petroquímicos de craqueamento convencionais, que eram constituídos principalmente de sílica/alumina amorfas. Ficou evidente naquele momento que os esforços deviam ser devotados ao desenvolvimento e à compreensão dos métodos de síntese das peneiras moleculares, especialmente os zeólitos, por

que os depósitos naturais eram de pequenas dimensões e continham uma quantidade reduzida de material de interesse.

A procura por métodos de síntese que gerassem estruturas com funcionalidades diversas dos materiais naturais impôs novos enfoques à síntese em laboratório. Logo no início da pesquisa percebeu-se que não somente os cátions alcalinos e alcalinos terrosos eram espécies direcionadoras de estruturas, como ocorre nos zeólitos naturais, mas também aminas e cátions alquilamônio quaternários podem apresentar esta propriedade de direcionamento. Isso possibilitou a diminuição no teor de alumínio nas peneiras moleculares e favoreceu o aparecimento de diversas composições diferentes daquela de aluminossilicato. Hoje a família das peneiras moleculares abriga aluminofosfatos, metaaluminofosfatos, silicoa-

luminofosfatos, germanatos, estannatos, metalossilicatos, aluminogermanatos e muitas outras composições.

Em pouco tempo, foi reconhecido que os processos intrazeolíticos, altamente seletivos, deveriam estar disponíveis para espécies de maiores dimensões moleculares. Até então, final da década de 1940, início da década de 1950, o zeólito com maior diâmetro de janelas era o zeólito Y, análogo sintético da faujasita, portanto com limitação de 8 Å. Desde então, os esforços de pesquisa na área foram devotados à síntese de peneiras moleculares com maiores dimensões de poros. A existência desses materiais permitiria o maior aproveitamento do petróleo, uma vez que o chamado “fundo do barril”, isto é, a fração do óleo composta de moléculas mais longas e mais ramificadas, fica desperdiçado pela falta de um catalisador de craqueamento que o transforme em gasolina e outros produtos petroquímicos.

Outra aplicação evidente de uma peneira molecular com poros de maiores dimensões é a limpeza de rios contaminados com herbicidas e pesticidas. Essas moléculas têm dimensões maiores do que os poros dos zeólitos e peneiras moleculares conhecidos até a década de 1980 e portanto, para essa utilização, esses sólidos teriam que ser melhorados.

Em 1989 foi relatada a preparação do VPI-5 (*Virginia Polytechnic Institute number 5*, Davis *et al.* 1989). Ele é um aluminofosfato cristalino, microporoso,

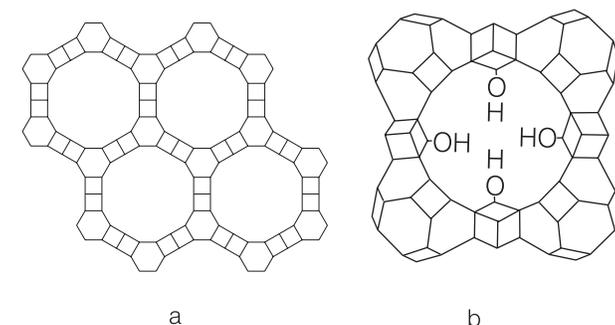


Figura 9: a. Aluminofosfato VPI-5; b. galoaluminofosfato cloverita. Nesse material, os grupos OH do poro conferem ao mesmo um formato de trevo de quatro folhas, *clover* em inglês, daí o nome da estrutura. Adaptado de Davis *et al.* 1989 e Esterman *et al.* 1991.

com poros monodimensionais, com um diâmetro de abertura de poros de 12 Å (Figura 9a). Infelizmente, esse material não tem aplicações muito importantes devido à sua baixa estabilidade térmica e acidez fraca.

Pouco depois, em 1991, foi sintetizada a cloverita, um galoaluminofosfato, com cavidades de 30 Å, muito acima do diâmetro de cavidades conhecido até então (Esterman *et al.* 1991). Porém, existem nos poros quatro grupos OH que se projetam em direção ao centro (Figura 9b), restringindo o diâmetro livre de passagem de moléculas para 13 Å. Outra desvantagem desse material é sua baixa estabilidade térmica e química devidas à ligação Ga-O.

Foi somente em 1992 que peneiras moleculares com poros realmente maiores foram sintetizadas (Beck *et al.*). Essa família de peneiras moleculares mesoporosas ficou conhecida como M41S (*Mobil 41: Synthesis*) e é composta por três membros.

O primeiro deles, e de síntese mais simples é um arranjo hexagonal de tubos paralelos (Figura 10a); esse membro é chamado MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*). Outro membro é formado por tubos organizados em um arranjo cúbico, MCM-48 (Figura 10b) e o terceiro componente dessa família é o sólido lamelar (Figura 10c).

Os canais do MCM-41, os poros do MCM-48 e o espaço interlamelar no material bidimensional podem ser modulados para ter de 15 a 100 Å, isto é,

cobrindo uma grande parte na faixa de mesoporosidade.

Essa foi uma descoberta espetacular na área de peneiras moleculares, sendo comparada inclusive à síntese dos aluminofosfatos no começo da década de 1980.

Uma diferença importante entre essas peneiras moleculares mesoporosas e as microporosas e zeólitos está na organização das paredes desses materiais. Nas estruturas da Figura 10 não é possível discernir as posições dos átomos T nem tampouco as arestas correspondentes às ligações T-O-T, como fizemos nas Figuras 4 e 6 a 9. Isto foi feito para mostrar que as paredes dos tubos e poros dos materiais mesoporosos não têm uma organização igual à dos microporosos, isto é, enquanto nos materiais microporosos era possível definir uma célula unitária e posições cristalográficas, nos materiais mesoporosos a única organização é a geometria tetraédrica dos átomos T.

A partir da unidade  $TO_4$ , não existe um arranjo definido de átomos. Esses materiais são ditos ter paredes amorfas. É importante mencionar, entretanto, que esse não é um material completamente não organizado: existe uma organização hexagonal entre os tubos, que define o MCM-41, e uma organização cúbica entre os poros, que define o MCM-48, por exemplo.

A Figura 11 mostra uma microscopia eletrônica de transmissão de um material Si-MCM-41, onde é possível

**Até o início da década de 1950, o zeólito com maior diâmetro de janelas era o zeólito Y, com limitação de 8 Å. Atualmente, peneiras moleculares podem ser preparadas com diâmetros de poros variando de 3 a 100 Å de diâmetro**

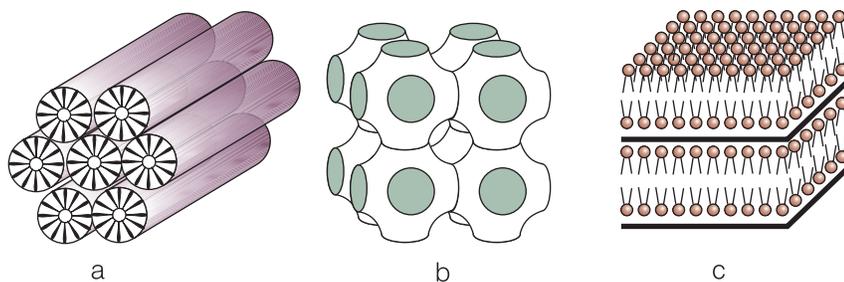


Figura 10: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas. a. hexagonal; b. cúbica; c. lamelar. As estruturas em preto em a e em cinza em b e c são as moléculas orgânicas que direcionam essas estruturas.

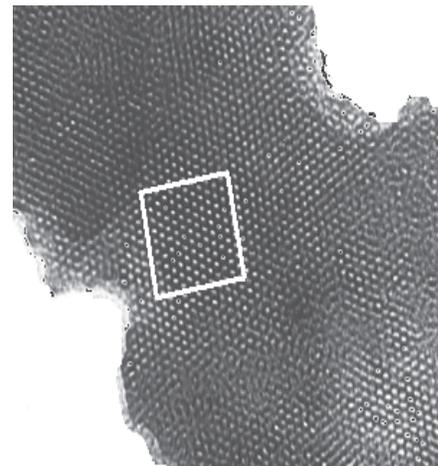


Figura 11: Detalhe de uma partícula de Si-MCM-41. Na região destacada é possível perceber, em branco, os poros em arranjo hexagonal, similares a uma colméia, cercados pela estrutura de silicato, em preto (Munsignatti e Pastore).

observar o arranjo hexagonal de poros. Compare a Figura 10a com Figura 11.

Quanto ao desenvolvimento de AIPOs mesoporosos, grande parte das rotas de síntese investigadas até o momento levaram à obtenção de AIPOs lamelares mesoporosos (Figura 10c), cuja estrutura colapsa durante os tratamentos térmicos (Froba e Tiemann, 1998). Algumas poucas estruturas hexagonais foram relatadas nos últimos anos, mas também não apresentam boa estabilidade perante os tratamentos pós-síntese (Kimura *et al.*, 1999 e Cabrera *et al.*, 1999).

Alguns estudos sugerem que a introdução de silício em AIPOs mesoporosos geram materiais de boa qualidade e mais ácidos que os análogos microporosos, intensificando o interesse de aplicação catalítica para estes SAPOs mesoporosos.

Em nosso grupo, desenvolvemos uma rota de tratamento pós-síntese do aluminofosfato hexagonal, que além de auxiliar a remoção do direcionador, promove uma maior polimerização da rede do aluminofosfato ou magnésio-aluminofosfato, evitando o colapso durante a calcinação (Masson e Pastore, 2000). Além disso, temos estudado uma rota alternativa de síntese que conduza a mesofases de AIPOs e MgAPOs mais estáveis e com propriedades ácidas úteis do ponto de vista da catálise.

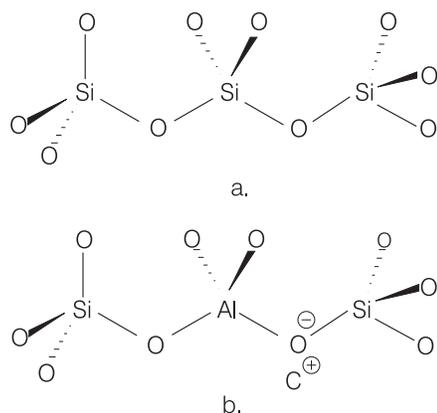
Atualmente, portanto, peneiras moleculares podem ser preparadas com diâmetros de poros variando de 3 a 100 Å de diâmetro, com as composições de rede mais diversas possível.

### A origem da química intrazeolítica

Além das propriedades de peneiramento molecular, esses materiais apresentam outras propriedades características, como alta capacidade de adsorção, troca iônica e acidez de Brønsted e de Lewis. Essas propriedades advêm justamente da substituição isomórfica de íons silício por alumínio, tal como mostrado no Esquema 1.

Na sílica (Esquema 1a), cada átomo de silício, tetravalente, está ligado a quatro átomos de oxigênio compartilhados. O sistema está eletricamente neutro. Quando um átomo de silício é trocado por um metal no estado de oxidação +3, alumínio por exemplo, em uma mesma posição reticular, com o mesmo tipo de ligação com os átomos de oxigênio (Esquema 1b), uma carga negativa é gerada na estrutura, por sítio de substituição. Essa carga deve ser compensada por um cátion. Por isso, os aluminossilicatos apresentam características de troca iônica. Se o metal substituinte no Esquema 1b estiver no estado de oxidação +4, como por exemplo o titânio nos titanossilicatos, nenhuma carga é gerada pela substituição e o sólido não é um trocador iônico.

Uma situação similar ocorre nos aluminofosfatos (Esquema 2). Em termos de ligação química, o átomo de alumínio no aluminofosfato encontra-se na mesma situação que os átomos de alumínio nos aluminossilicatos. Entre-



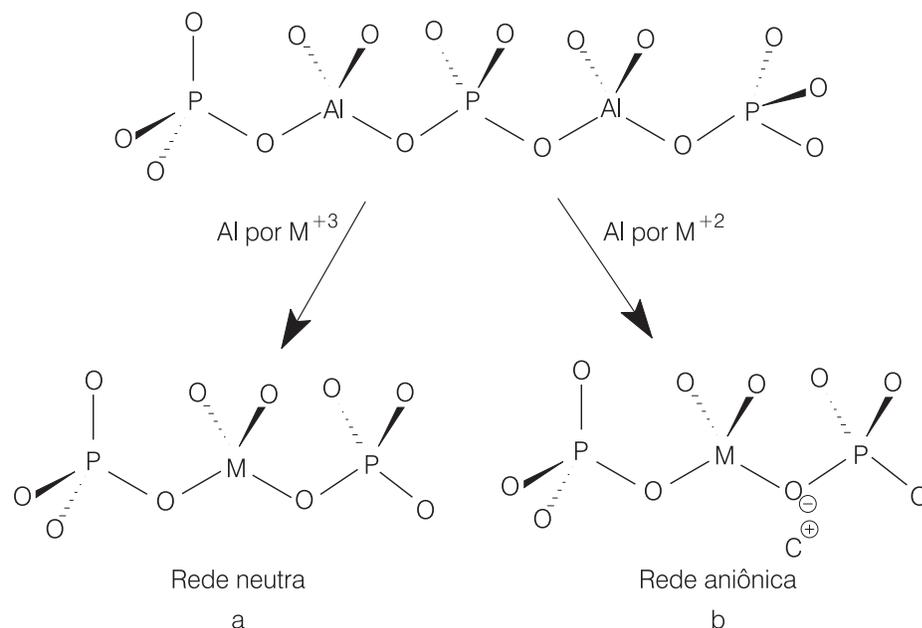
Esquema 1.

tanto, cada átomo de fósforo pentavalente é responsável por uma carga positiva na estrutura. Como a quantidade em mols de fósforo e de alumínio é igual nessas estruturas, a rede é neutra.

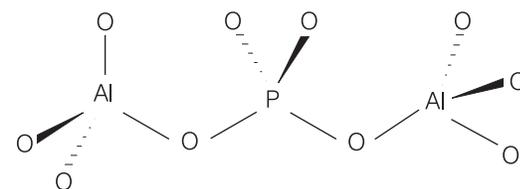
A diversidade de substituição nos aluminofosfatos é maior do que nos silicatos. Essa característica advém dos diversos mecanismos possíveis de substituição nesses sólidos (Esquema 3). Nos metaloaluminofosfatos (Esquema 3b), teremos também a propriedade de troca iônica.

Por apresentarem capacidade de troca iônica, a espécie  $C^+$  nos Esquemas 1b e 3b pode ser trocada por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, cátions de metais de transição ou complexos catiônicos. Uma aplicação importante dessa propriedade é a utilização do zeólito Na-A em detergentes em pó, para retirar íons cálcio e magnésio da água. Desta maneira, abandona-se o uso de polifosfatos, que causam um crescimento acelerado de algas nos rios.

A troca iônica de  $Na^+$  por  $Cd^{2+}$  em NaY, seguida da reação com  $H_2S$ , leva à formação de agregados de CdS na cavidade sodalita, deixando a  $\alpha$ -cavidade livre para a adsorção de outras moléculas, que podem reagir com CdS preso na cavidade vizinha (Figura 12) (Herron *et al.*, 1989 e Bein *et al.*, 1997).



Esquema 3.



Esquema 2.

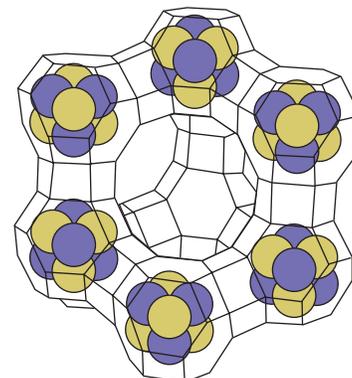
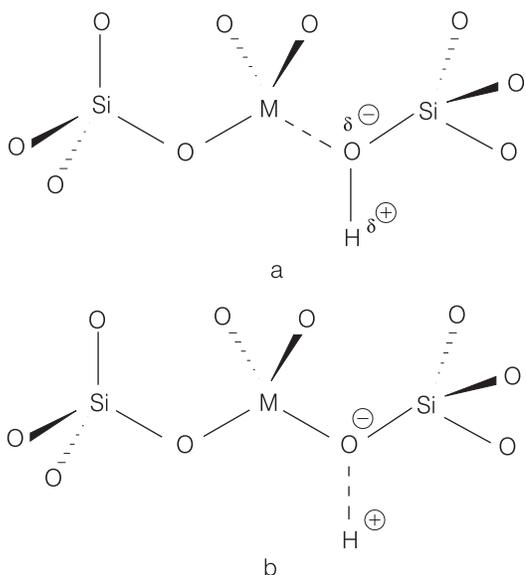


Figura 12: Localização de agregados de CdS no zeólito Y. Adaptados de Wang e Herron, 1987.

O sistema é ativo na foto-oxidação de olefinas.

Se  $C^+$  nas espécies 1b e 3b for o  $H^+$ , então o sólido terá acidez de Brønsted. A força dos sítios ácidos de Brønsted de uma peneira molecular pode ser modelada de acordo com a composição do sólido, como mostrado no Esquema 4.

Na estrutura do Esquema 4a é mos-



Esquema 4.

trado um sítio silanol, Si-OH, onde um par eletrônico do átomo de oxigênio ocupa um orbital vazio de M, enquanto na estrutura b do Esquema 4 o par eletrônico do oxigênio interage fracamente com o H<sup>+</sup>. Essas estruturas mostram também que a ligação O-H será mais fraca quanto mais forte for a ligação M-O, e portanto o zeólito será mais ácido quanto maior for a acidez de Lewis de M.

Os zeólitos, isto é, sólidos onde M = Al, são ácidos o suficiente para quebrar moléculas orgânicas e por isso são usados no craqueamento catalítico, isto é, a transformação do produto do craqueamento térmico do petróleo em gasolina e outros derivados.

O mesmo raciocínio, quanto à origem da acidez, vale para os aluminofosfatos substituídos, com a diferença de que no caso dessas peneiras moleculares, a presença dos átomos de fósforo, com seus orbitais 3d de baixa energia, imprime um caráter covalente mais pronunciado às ligações. Essa mudança afeta fortemente a acidez desses materiais, tornando-os ácidos de Brønsted mais fracos (Pastore, 1996), porém com acidez modulável.

Apesar de amplamente estudados para um sem número de reações catalíticas, até a década de 1990 somente dois processos industriais implementados utilizavam APOs como catalisadores (Thomas *et al.*, 1997):

1. a isomerização da oxima da ciclohexanona à  $\epsilon$ -caprolactama sobre

SAPO-11, Esquema 5. A caprolactama é a matéria-prima do Nylon-6;

2. a conversão de metanol a alcenos leves sobre SAPOs para produção de plásticos, ou seja, polímeros sintéticos (Esquema 6).

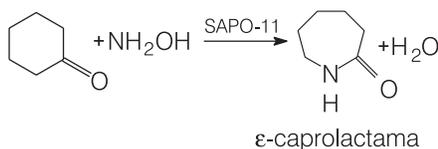
A fraca acidez dos APOs é às vezes bastante desejável! Uma situação assim é a da fotociclicação catalítica de azobenzeno, com formação de benzo(c)cinolina e benzidina (Esquema 7). Para que a reação fotoquímica tenha início, é preciso que a molécula de azobenzeno seja protonada e o  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  tem acidez suficiente para isso, apesar de sua estrutura neutra (Lei *et al.*, 1998). Catalisadores muito ácidos

não são desejados por levarem a reações paralelas indesejáveis.

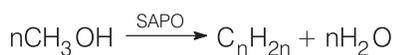
Nos Esquemas 3 e 4, **M** pode ser um metal de transição redox. A possibilidade de inserção de íons de metais de transição na estrutura de aluminofosfatos, via substituição isomórfica, abriu um enorme campo de aplicações destes materiais na catálise redox, em especial na oxidação de substratos orgânicos em fase líquida.

Dentre os metalossilicatos, apenas a titanossilicalita-1 (TS-1), que tem a mesma estrutura do ZSM-5 (Figura 8a), possui alta atividade na catálise de oxidação e não apresenta fenômenos de desativação.

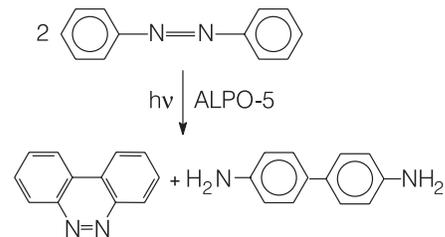
TiAPO-5, TiAPO-11 e TiAPO-36 apresentam atividades comparáveis à do TS-1 nas reações de oxifuncionalização de cicloexano, oxidação de cicloexanol e 2-hexanol às correspondentes cetonas e na epoxidação de 1-



Esquema 5.



Esquema 6.

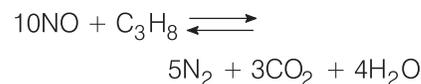


Esquema 7.

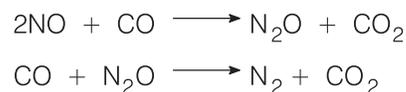
octeno à cicloexeno, usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluído como agente oxidante (Prakash *et al.*, 1999 e Zahedi-Niaki *et al.*, 1998). As propriedades catalíticas são atribuídas a cátions Ti(IV) tetraédricos isolados no retículo cristalino dos TiAPOs. A reação de oxidação de cicloexano com ar é especialmente importante, mas é o processo industrial de oxidação menos eficiente. Logo, o aumento da eficiência através do uso de catalisadores é altamente desejável. Os produtos, cicloexanol e cicloexanona, podem ser convertidos a ácido adípico usando ácido nítrico como oxidante. A reação do ácido adípico com hexametilendiamina produz o Nylon-6,6. A cicloexanona pode ser transformada em  $\epsilon$ -caprolactama usada na fabricação de Nylon-6, como no Esquema 5 (Sheldon e Kochi, 1981).

Os metaloaluminofosfatos e metalossilicoaluminofosfatos também podem atuar como catalisadores em reações redox em fase gasosa. Algumas aplicações deste tipo visam proteção ambiental pela eliminação de poluentes, tais como os óxidos de nitrogênio (N<sub>2</sub>O, NO e NO<sub>2</sub>, gases estufa e responsáveis por chuva ácida) e monóxido de carbono.

CuAPSOs têm se mostrado catali-



Esquema 8.



Esquema 9.

sadores ativos e termicamente estáveis na redução de  $\text{NO}_x$  com hidrocarbonetos, mostrado no Esquema 8 para NO e propano. CuAPSO-34 mostrou-se mais ativo que Cu-ZSM-5 (o catalisador mais ativo até então) acima de  $700^\circ\text{C}$ , ou seja, em uma região onde a atividade de Cu-ZSM-5 é comprometida pelo colapso da estrutura (Prakash *et al.*, 1998).

CuAPO-5 e CuAPSO-5 são catalisadores muito ativos na redução de NO com CO, mas, nessa temperatura o produto principal não é o  $\text{N}_2$ , mas o  $\text{N}_2\text{O}$ , que é um poluente (Panayotov *et al.*, 1995), Esquema 9. Essa é uma das reações envolvidas na eliminação de poluentes que ocorre em catalisadores automotivos.

### Compostos ocluídos em cavidades/poros de zeólitos

A possibilidade de peneiramento molecular, bem como a distribuição regular de poros e/ou cavidades dos zeólitos, permite o desenvolvimento de novos sistemas com compostos orgânicos ou inorgânicos ocluídos. Tais sistemas são de grande interesse na obtenção de novos materiais, onde o zeólito é utilizado como molde para a síntese destes, e no desenvolvimento de processos miméticos aos processos enzimáticos naturais (Bein e Enzel, 1989 e Herron, 1988).

A preparação de compostos ocluídos em zeólitos pode ser feita por vários métodos:

1. troca iônica com *clusters* metálicos ou compostos catiônicos;
2. introdução direta do composto por meio de sublimação;
3. impregnação a partir de uma solução do composto;
4. preparação de compostos diretamente nas cavidades zeolíticas, processo conhecido como *ship in a bottle*, que envolve troca iônica e/ou impregnação dos reagentes de interesse. Este método é utilizado, geralmente, quando o composto que se deseja ocluir é maior do que a janela de acesso da cavidade desta forma, o composto é construído pela organização de partes pequenas, que possam passar pela janela, diretamente dentro da cavidade (Figura 13).

Sistemas miméticos capazes de

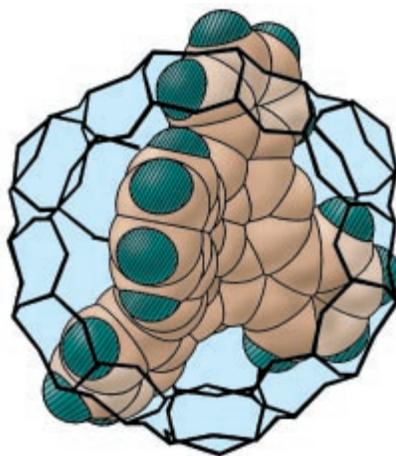
realizar fotossíntese artificial também são o alvo no estudo de oclusão de moléculas em zeólitos. Este processo consiste da separação espacial de espécies redutoras e oxidantes ao longo de uma cadeia molecular, na qual o transporte de elétrons é promovido pela ação de luz. Foi possível gerar hidrogênio a partir de soluções ácidas por meio de um arranjo de moléculas transportadoras de elétrons no zeólito L (Persaud *et al.*, 1987). Este sistema foi formado pela introdução de platina no zeólito L por troca iônica, seguida de redução do metal. Em segui-

da é realizada uma segunda troca iônica com metilviologênio ( $\text{MV}^{2+}$ ) e *tetrakis*(N-metil-4-piridil)porfirina-zinco(II) ( $\text{ZnTMPyP}^{4+}$ ). Enquanto o  $\text{MV}^{2+}$  penetra nos canais do zeólito L, o  $\text{ZnTMPyP}^{4+}$  permanece na superfície externa do zeólito, já que a janela não permite a sua entrada. O sistema é então equilibrado com EDTA, e se torna capaz de transportar elétrons e produzir  $\text{H}_2$  (Figura 14).

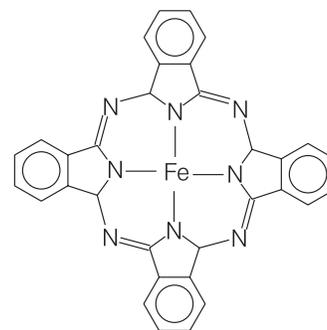
Os zeólitos podem também ser usados como molde na obtenção de polímeros condutores. Os materiais assim obtidos apresentam grande



a



b



c

Figura 13: Representação do produto de uma síntese *ship in a bottle* (barco na garrafa). Note que a molécula de ftalocianina de ferro (II) é mesmo maior do que a cavidade do zeólito Y. Adaptado de Herron, 1988.

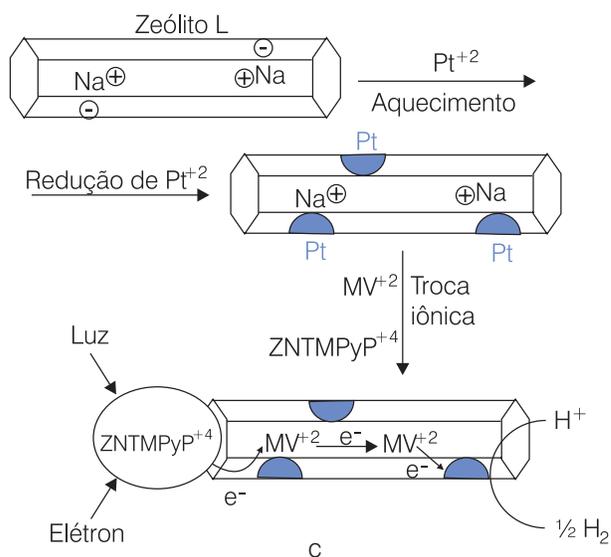
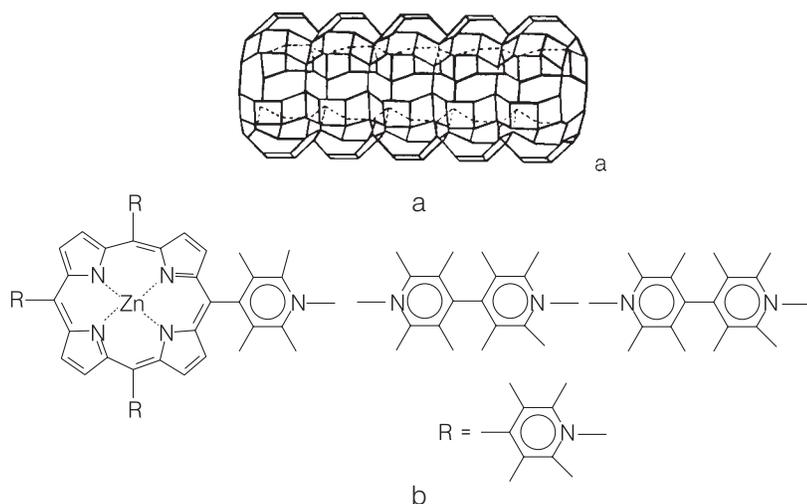


Figura 14: a. Zeólito L; b. os íons ZnTMPyP e MV<sup>2+</sup>; c. representação da produção fotoquímica de hidrogênio. Adaptado de Persaud *et al*, 1987.

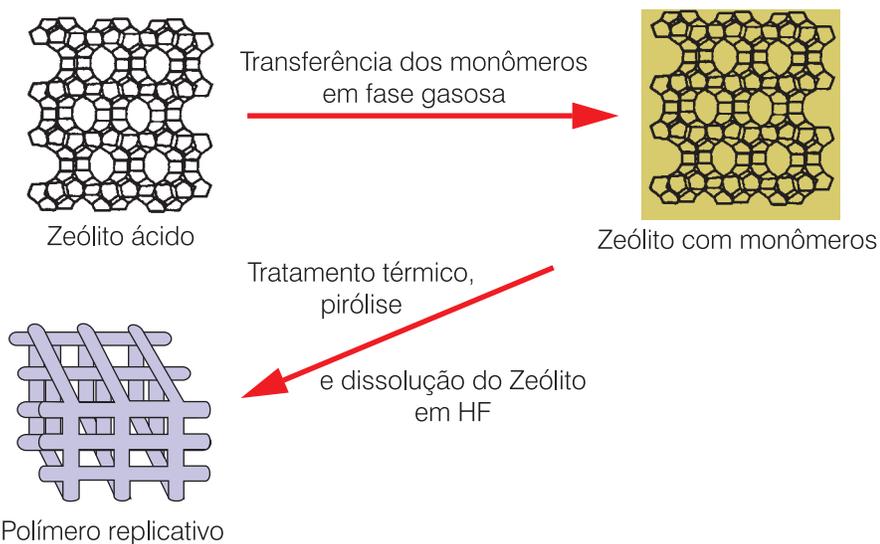


Figura 15: Representação da obtenção da resina fenol/formaldeídos em zeólitos. Adaptado de Johnson *et al*, 1997.

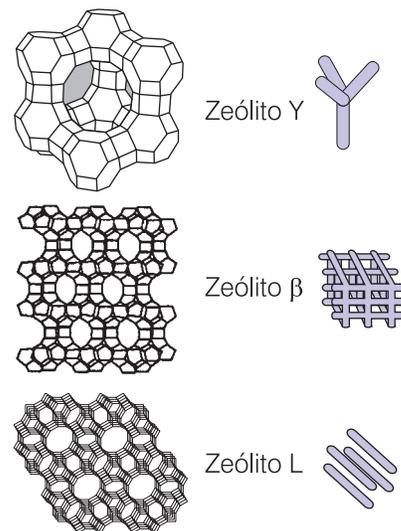


Figura 16: Representação da estrutura dos zeólitos Y,  $\beta$  e L e da resina replicante formada em cada estrutura. Adaptado de Johnson *et al*, 1997.

homogeneidade, baixa concentração de defeitos, cadeia polimérica estável e alto grau de incorporação de monômeros (Bein e Enzel, 1989 e Enzel e Bein, 1989).

A resina fenol/formaldeído foi obtida nas formas ácidas dos zeólitos Y,  $\beta$  e L (Johnson *et al.*, 1997). O processo envolve a sublimação das espécies monoméricas nos zeólitos e tratamento térmico a 125 °C, seguida de pirólise a 500 °C ou 900 °C sob argônio. Após este procedimento obtém-se o polímero replicante por dissolução do zeólito em ácido fluorídrico concentrado (Figura 15).

Devido às diferentes topologias dos zeólitos empregados, os polímeros replicantes dos zeólitos Y e  $\beta$  são microporosos, enquanto que o obtido do zeólito L é denso. As estruturas Y e  $\beta$  são tridimensionais e a estrutura L é monodimensional (Figura 16). Os materiais obtidos apresentaram condutividade eletrônica aumentando na seguinte razão: Y < L <  $\beta$ .

### Considerações finais

Peneiras moleculares são sólidos tão antigos quanto a própria crosta terrestre. Desde sua descoberta, as propriedades desses materiais têm sido copiadas e melhoradas em laboratório, para aproveitamento em processos já

estabelecidos ou para o uso destes materiais em processos totalmente novos.

A revisão apresentada aqui não teve a intenção de ser completa, mas de mostrar os aspectos químicos e estruturais básicos para o entendimento da função das peneiras moleculares no

mundo atual e para que o potencial desses materiais fascinantes pudesse ser apreciado. A realização desse potencial depende agora tão somente da nossa criatividade e imaginação.

**Artur J. Santos Mascarenhas**, graduado e mestre pelo Instituto de Química da Universidade Federal

da Bahia, é, desde 1998, doutorando em química, junto ao IQ-UNICAMP. **Erica C. Oliveira**, graduada e mestre na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP-Ribeirão Preto, desenvolve, desde 1998, seu doutorado em ciências no IQ-UNICAMP. **Heloise O. Pastore** (gpmmm@iqm.uncamp.br), professora livre-docente, é coordenadora do Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesopórosas no IQ-UNICAMP.

## Referências bibliográficas

ARGAUER, R.J. e LANDOLT, G.R. Patente americana, Mobil Oil, nº. 3 702 886, 1972.

BARRER, R.M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. Londres: Academic Press, 1982.

BAUR, E. Z. *Anorg. Chem.* v. 72, p. 119, 1911, *apud* Barrer, R.M. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Londres: Academic Press, 1982.

BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRISGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.-W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B. and SCHLENKER, J.L. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834-10840, 1992.

BEIN, T. and ENZEL, P. Encapsulation of polypyrrole chains in zeolite channels, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 28, p. 1962, 1989.

BEIN, T.; CHRISTIAN, H.; MOLLER, K.; WU, C.-G. and XU, L. Methyltrioxorhenium encapsulated in zeolite Y: Tunable olefin metathesis catalyst, *Chem. Mater.*, v. 9, p. 2252-2254, 1997.

CABRERA, S.; HASKOURI, J.E.; GUILLEM, C.; BELTRÁN-PORTER, A.; BELTRÁN-PORTER, D.; MENDIOROZ, S.; MARCOS, M.D. and AMORÓS, P. Tuning the pore size from micro- to meso-porous in thermally stable aluminophosphates, *Chem. Commun.*, p. 333-334, 1999.

CRONSTED A.F. *Akad. Handl. stockholm* 1756, 17, 120, *apud* F. A. Mumpton, *Natural zeolites: A new industrial commodity, in natural zeolites: Occurrence, properties and uses*, L.B. Sand and F.A. Mumpton, eds., Londres: Pergamon Press, p. 3, 1978.

DAVIS, M.E.; MONTES, C. and GARCÉS, J.M. *Zeolite synthesis*, M. Occelli e H. Robson, eds., Los Angeles: American Chemical Society, p. 291, 1989.

ENZEL, P. and BEIN, T. Inclusion of polyaniline filaments in zeolite molecular-sieves *J. Phys. Chem.*, v. 93, p. 6270-6272, 1989.

ESTERMANN, M.; MCCUSKER, L.B.; BAERLOCHER, C.; MERROUCHE, A. and KESSLER, H. A Synthetic gallophosphate molecular-sieve with a 20-tetrahedral-atom

pore opening, *Nature*, v. 352, p. 320-323, 1991.

FROBA, M. and TIEMANN, M. A new role of the surfactant in the synthesis of meso-structured phases: Dodecylphosphate as template and reactant for aluminophosphates, *Chem. Mater.*, v. 10, p. 3475-4383, 1998.

GIANNETTO, G. *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, Caracas: Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

HERRON, N. The selective partial oxidation of alkanes using zeolite based catalysts - Phthalocyanine (Pc) ship-in-bottle species, *J. Coord. Chem.*, v. 19, p. 25-38, 1988.

HERRON, N.; WANG, Y.; STUCKY, G.D.; EDDY, M.M.; COX, D.E.; BEIN, T. and MOLLER, K. Structure and optical-properties of CdS superclusters in zeolite hosts, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 111, p. 530-540, 1989.

JOHNSON, S.A.; BRIGHAM, E.S.; OLLIVIER, P.J. and MALLOUK, T.E. Effect of micropore topology on the structure and properties of zeolite polymer replicas, *Chem. Mater.*, v. 9, p. 2448-2458, 1997.

KAWI, S.; CHANG, J.R. and GATES, B.C. Characterization of NaY zeolite-encaged tetrairidium clusters by infrared and X-Ray-absorption spectroscopies, *J. Phys. Chem.*, v. 97, p. 10599-10606, 1993.

KIMURA, T.; SUGAHARA, Y. and KUROMA, K. Synthesis and characterization of lamellar and hexagonal mesostructured aluminophosphates using alkyltrimethylammonium cations as structure-directing agents, *Chem. Mater.*, v. 11, p. 508-518, 1999.

LEI, Z.H.; VAIDYALINGAM, A. and DUTTA, P.K. Photochemistry of azobenzene in microporous aluminophosphate  $AlPO_4-5$ , *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 8557-8562, 1998.

LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; PATTON, R.L.; CAJEK, R.T.; CANNAN, T.R. and FLANIGEN, E.M. Silicoaluminophosphate molecular-sieves - Another new class of microporous crystalline inorganic solids *J. Am. Chem. Soc.* v. 106, p. 6092-6093, 1984.

MASSON, N.C. and PASTORE, H.O. Synthesis and characterization of aluminophosphate mesoporous material containing framework magnesium, *Microporous Mesoporous Mater.*, no prelo, 2001.

MEIER, W.M. *Molecular Sieves*. Londres: Soc. Chem. Ind., p. 10, 1968.

MUNSIGNATTI, M. Pastore, H. O., resultados não publicados.

PANAYOTOV, D.; DIMITROV, L.; KHRISTOVA, M.; PETROV, L. and MEHANDJIEV, D. Reduction of nitric-oxide with carbon-monoxide on the surface of copper-containing catalysts based on aluminophosphates, silicoaluminosulphates and ZSM-5 zeolite, *Appl. Catal. B*, v. 6, p. 61-78, 1995.

PASTORE, H.O. A lógica da substituição isomórfica em peneiras moleculares, *Quím. Nova*, v. 19, p. 372, 1996.

PERSAUD, L.; BARD, A.J.; CAMPION, A.; FOX, M.A.; MALLOUK, T.E.; WEBBER, S.E. and WHITE, J.M. Photochemical hydrogen evolution via singlet-state electron-transfer quenching of zinc tetra(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin cations in a zeolite L based system. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 109, p. 7309-7314, 1987.

PRAKASH, A.M.; HARTMANN, M. and KEVAN, L. SAPO-35 molecular sieve: Synthesis, characterization, and adsorbate interactions of Cu(II) in CuH-SAPO-35. *Chem. Mater.*, v. 10, p. 932-941, 1998.

PRAKASH, A.M.; KEVAN, L.; ZAHEDI-NAKI, M.H. and KALIAGUINE, S. Electron spin resonance and electron spin-echo modulation evidence for the isomorphous substitution of titanium in titanium aluminophosphate molecular sieves. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 831-837, 1999.

SHELDON R.A. and KOCHI, J.K. *Metal-catalyzed oxidations of organic compounds*, Nova Iorque: Academic Press, 1981.

THOMAS, J.M.; BELL, R.G. and CATTLOW, C.R.A. A synoptic guide to the structure of zeolitic and related solid catalysts. In: *Handbook of heterogeneous catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, eds., Germany: Wiley-VCH, p. 286, 1997.

WILSON, S.T.; LOK, B.M.; MESSINA, C.A.; CANNAN, T.R. and FLANIGEN, E.M. Aluminophosphate molecular-sieves - A new class of microporous crystalline inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 104, p. 1146-1147, 1982.

ZAHEDI-NAKI, M.H.; KAPOOR, M.P. and KALIAGUINE, S.  $H_2O_2$  Oxidation and epoxidation of hydrocarbons and alcohols over titanium aluminophosphates TAPO-5, TAPO-11, and TAPO-36. *J. Catal.*, v. 177, p. 231-239, 1998.