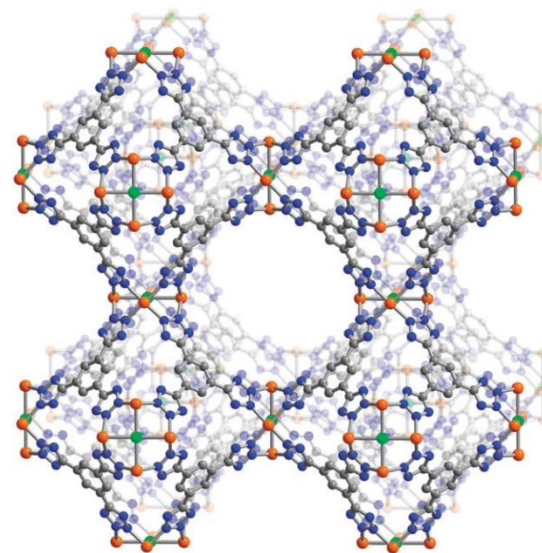
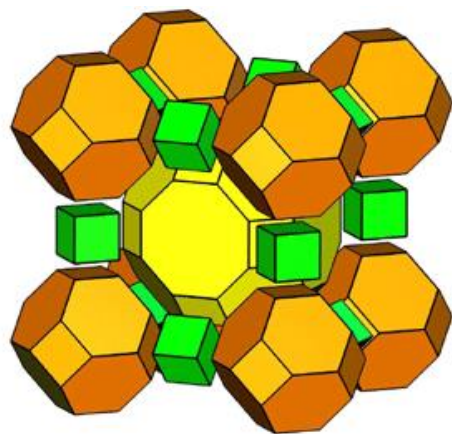
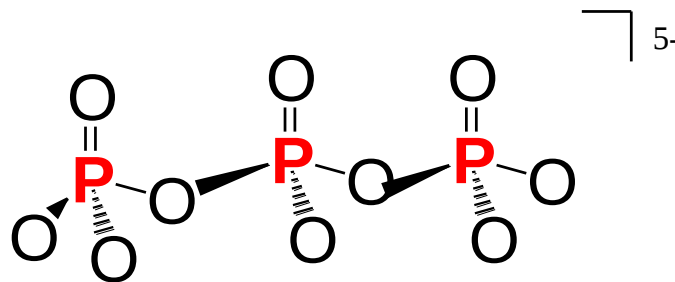


Aula 12 – Polímeros Inorgânicos Química Supramolecular Zeólitas



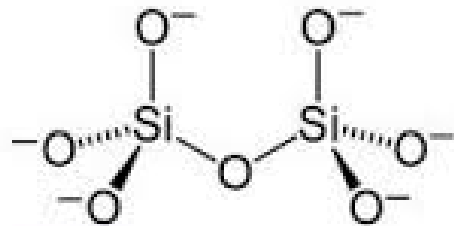
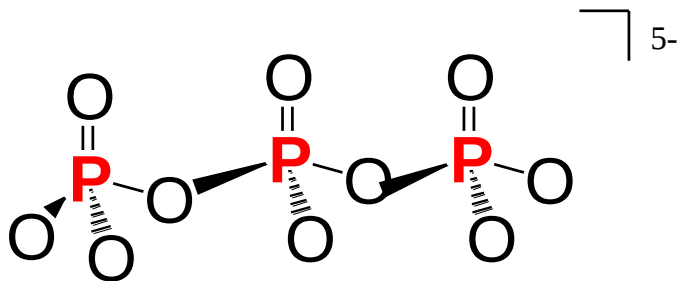
Embora seja mais usual pensar em compostos orgânicos, quando se fala em **polímeros**, há inúmeros **polímeros inorgânicos e compostos híbridos orgânico-inorgânicos** sendo desenvolvidos para os mais diversos usos e cuja importância industrial tem aumentado significativamente nas últimas décadas.

Estes **novos materiais** constituem atualmente exemplos importantes de catalisadores, materiais com propriedades ópticas ou magnéticas interessantes, materiais para separação de gases, agentes de adsorção e armazenamento de gases, trocadores de íons, agentes de liberação controlada de drogas, etc.

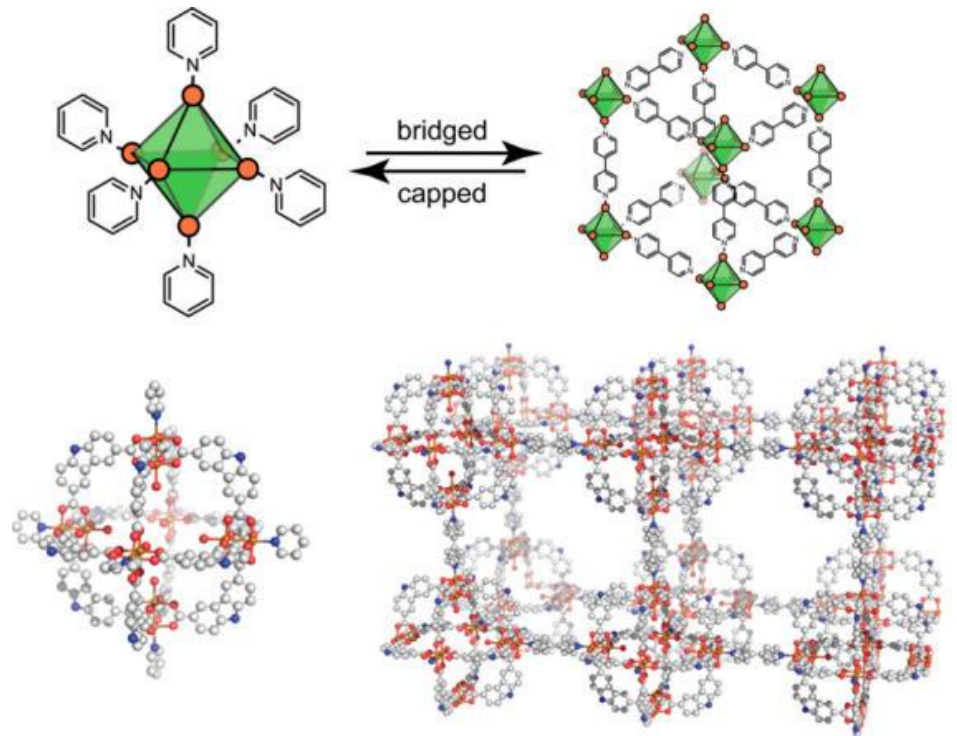
Dentre estes novos materiais, merecem destaque: **Sílica e silicatos**; **Alumina**; **Aluminossilicatos**, **Zeólitas**, **Argilas** e **MOFs** (*metal-organic frameworks*).

Conteúdo

1. **Polímeros Inorgânicos**: Fosfatos e polifosfatos, sílica, alumina, outros óxidos metálicos (vanadatos, niobatos, etc.).
2. **Aluminossilicatos / Zeólitas**: estrutura , reatividade e aplicações



Silicate ion



Materiais inorgânicos constituem uma área em franca expansão, focalizando compostos com **estruturas ordenadas** não convencionais, concebidos ou engendrados para desempenhar funções específicas, de interesse em diversas áreas.

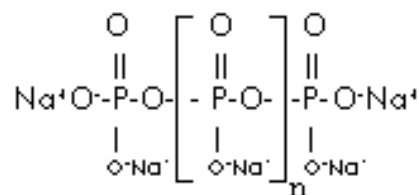
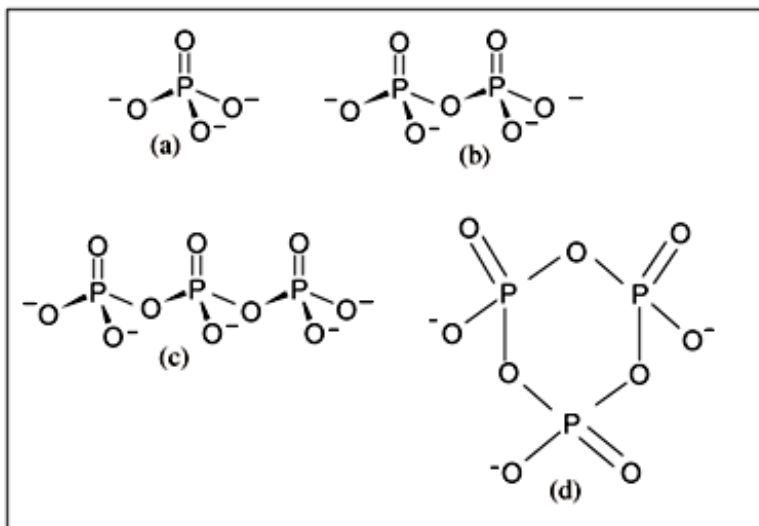
Dentre estes materiais destacam-se: compostos magnetos moleculares, aluminossilicatos (**zeólitas**, **argilas lamelares**), **materiais híbridos orgânicos-inorgânicos** e **MOFs** (*metal-organic frameworks*).

Suas **propriedades** decorrem de suas **estruturas altamente ordenadas**, apresentando canais, lamelas e/ou cavidades de dimensões bem definidas, onde se pode inserir (acomodar) moléculas ou íons, com a finalidade de seu armazenamento, separação de moléculas pela forma ou tamanho, ou ainda realização de reações em ambiente confinado para aumentar sua seletividade. Têm assim **grande valor e interesse tecnológico**.

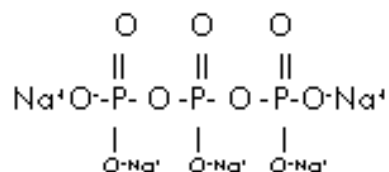
Na **área médica ou farmacológica** estes materiais podem atuar como agentes de liberação modificada (controlada) de drogas, previamente armazenadas em suas cavidades ou espaço interlamelar.

Polifosfatos

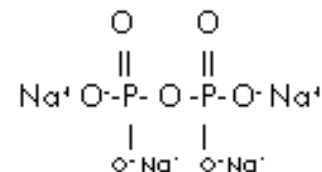
Tem-se cadeias lineares ou circulares de **tetraedros de íons fosfato**



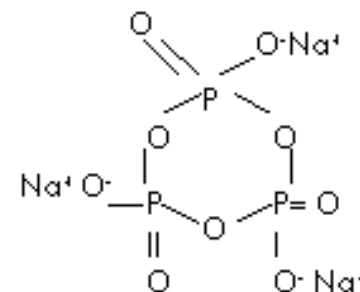
POLIFOSFATO DE SODIO



TRIPOLIFOSFATO DE SODIO



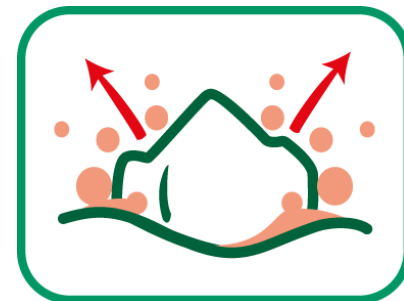
PIROFOSFATO DE SODIO

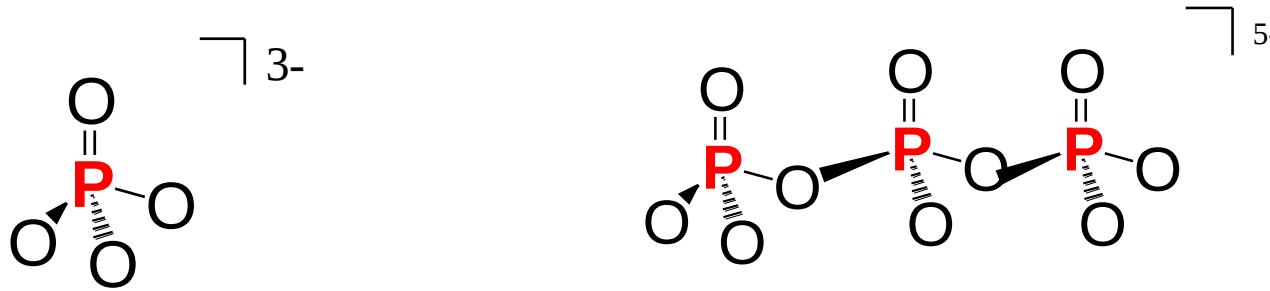


TRIMETAFOSFATO DE SODIO



Principais usos: como estabilizante de requeijão, **quelante de cálcio ou magnésio** (agente desencrustante/**coordenante**) em rações de animais e detergentes para uso com água “dura”.

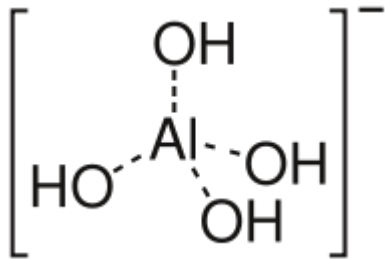




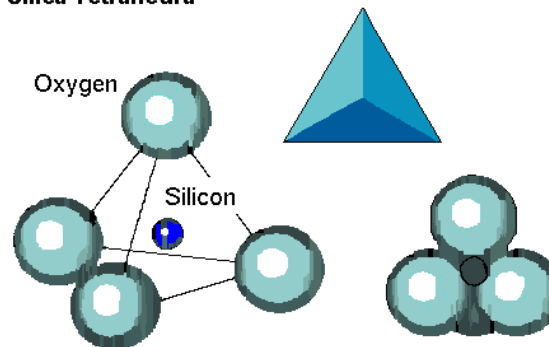
O ânion fosfato tem estrutura tetraédrica, com o átomo de **P** ocupando o centro do íon e com os átomos de **O** nos vértices do tetraedro.

A união de vários destes tetraedros constitui os **polifosfatos**.

Analogamente, existem **aluminatos, silicatos, vanadatos, niobatos, tungstatos**, etc.

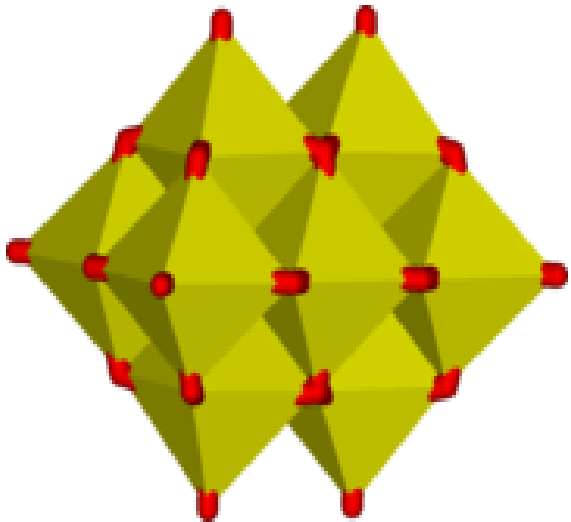


Silica Tetrahedra

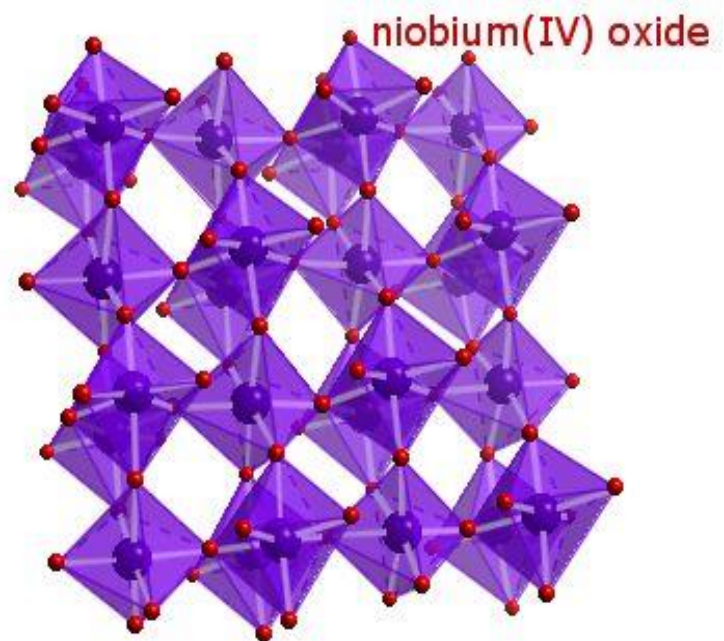


Outros óxidos metálicos também formam **Polioxometalatos** com estrutura tetraédrica ou octaédrica.

Íons metálicos interligados através de íons óxido
(pelos vértices do octaedro)

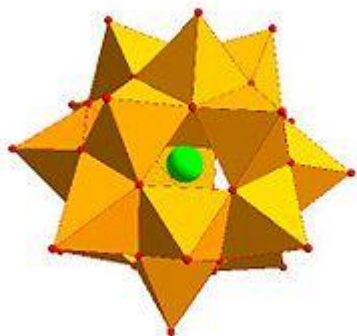


Íon Decavanadato, $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$



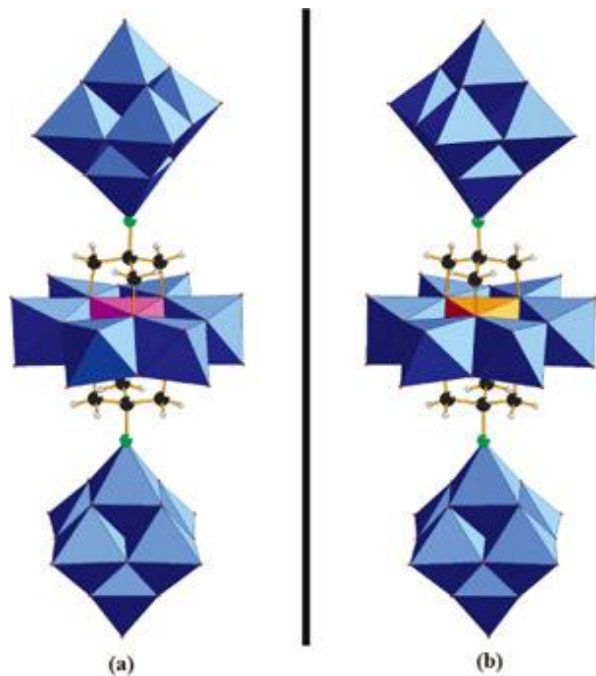
Dióxido de nióbio, NbO_2





Podem formar **gaiolas** (*cages*) ou **lamelas**

$\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}$ cage containing a Cl^- ion.



Podem se interligar por **pontes** (*linkers*)

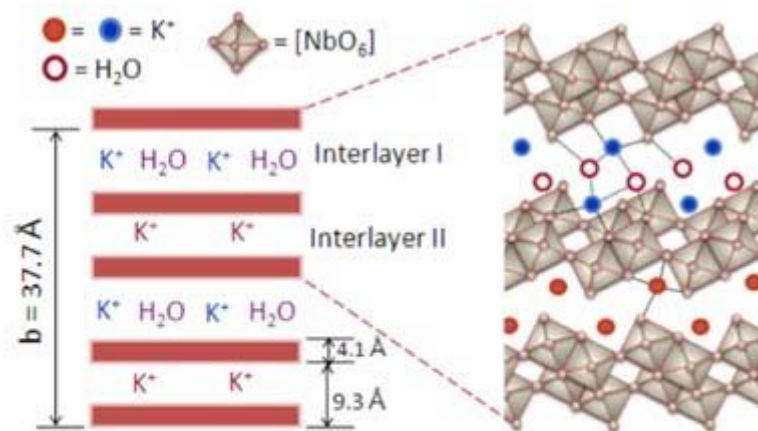
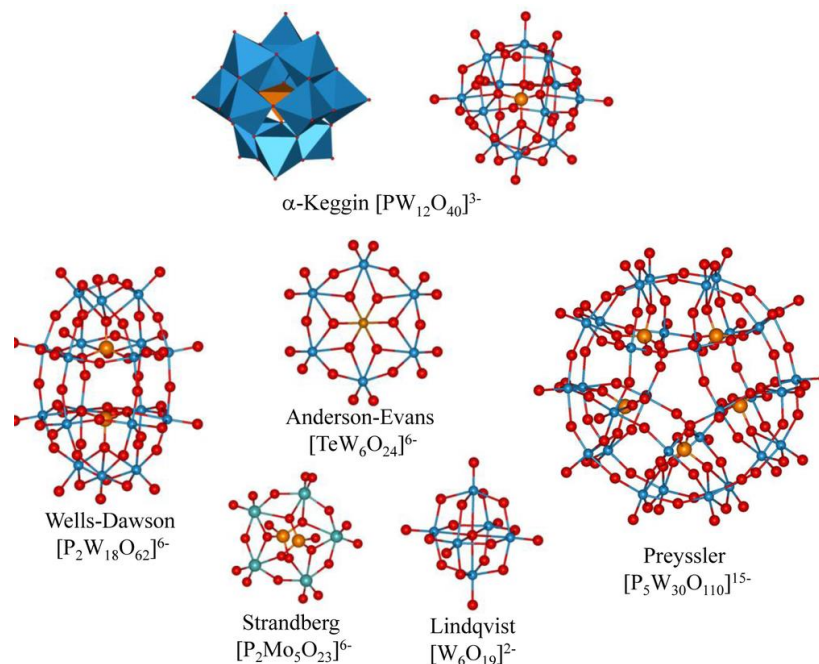
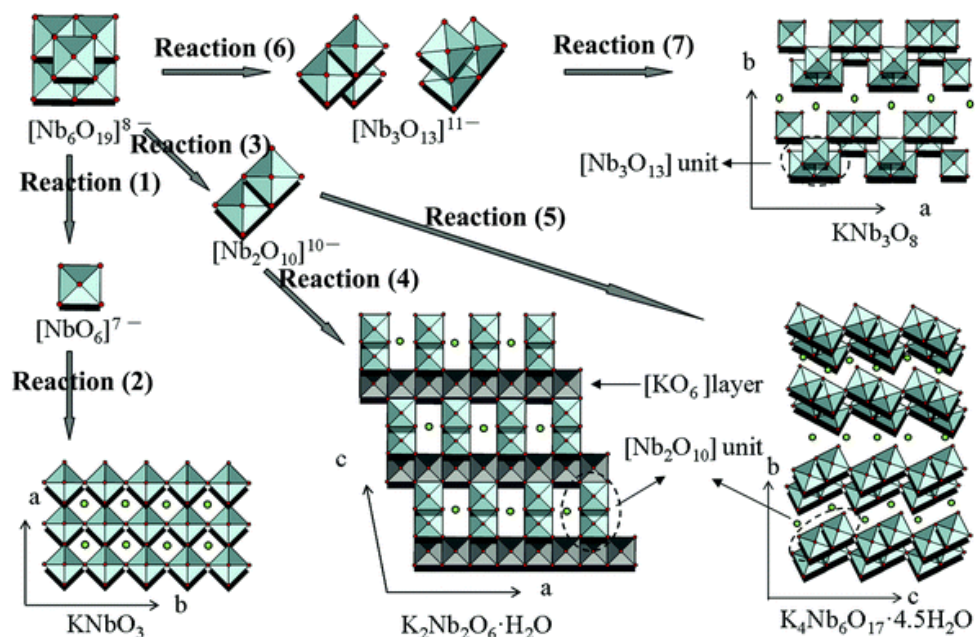


Figure 1. Representation of the $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ structure. In the right hand side, solid and dashed lines among the interlayer species and the NbO_6 units represent the ionic interactions and hydrogen bonds.



Transformation of potassium Lindquist hexaniobate to various potassium niobates

Dalton Trans. (2013)



J. Braz. Chem. Soc. (2010)

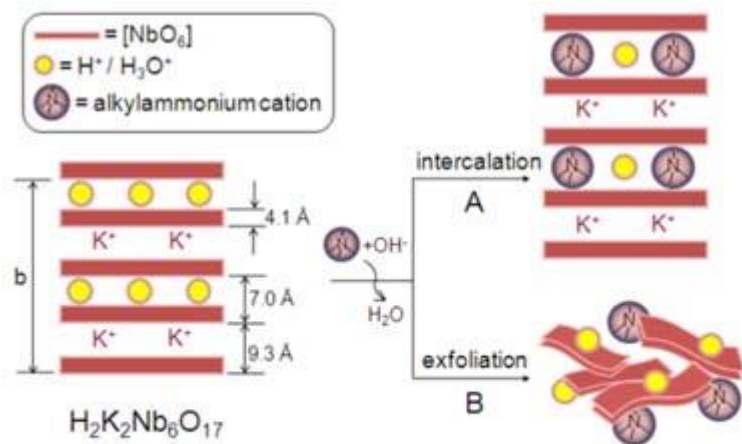
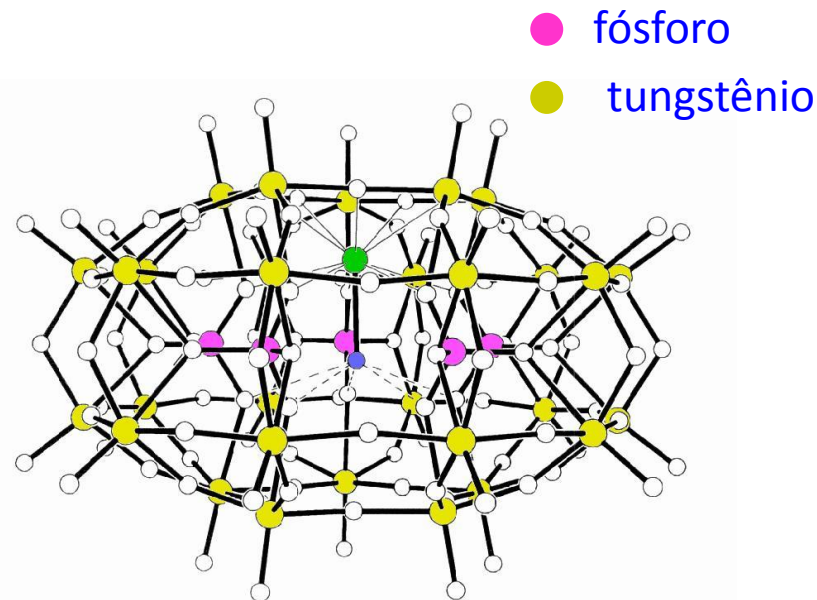
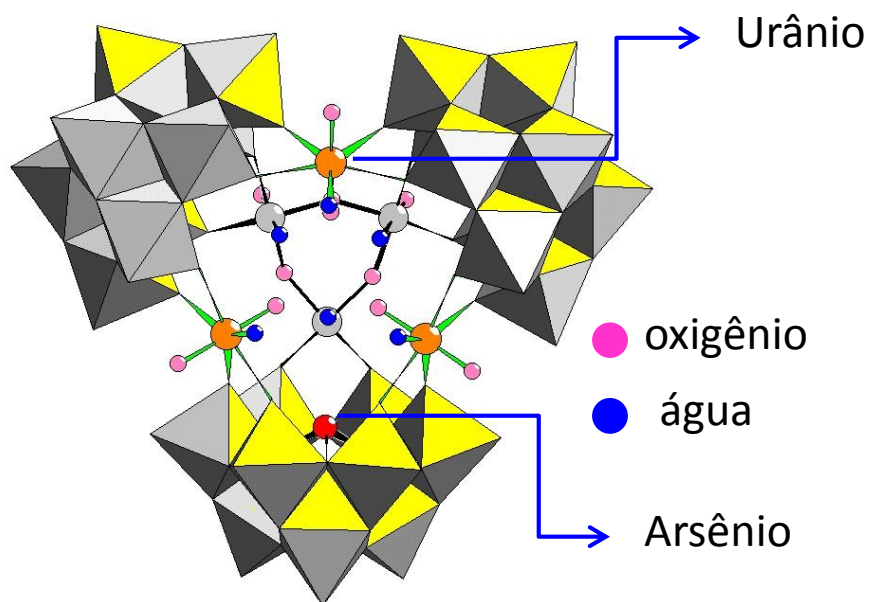


Figure 4. Schematic representation of the acid-base reaction between the hexaniobate acidic form and tetraalkylammonium hydroxide solutions.

Possibilidade de uso em troca iônica

Na captação, por exemplo, de **isótopos radioativos** em efluentes de reatores nucleares

Polioxometalatos podem incorporar vários cátions Ln^{3+} ou UO_2^{2+} .



ânion tungstofosfato
 $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$



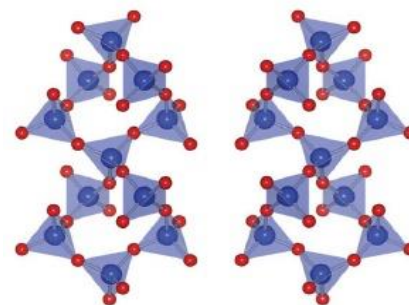
Sílica - refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO_2 , nas suas várias formas incluindo **sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas**. Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga e componente catalisador. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e como componentes óticos

A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta terrestre.



Principais Usos:

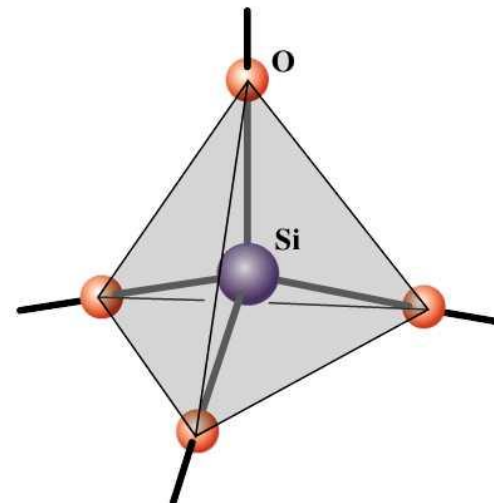
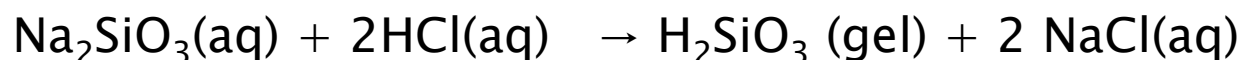
Agricultura (solo), fabricação de aço e ferro, Lavra/extração e operações relacionadas com o beneficiamento do minério, Construção, indústria do vidro, cerâmica, cimento, abrasivos, tintas, Sabões e cosméticos, Material dental, joalheria (corte, polimento), etc.



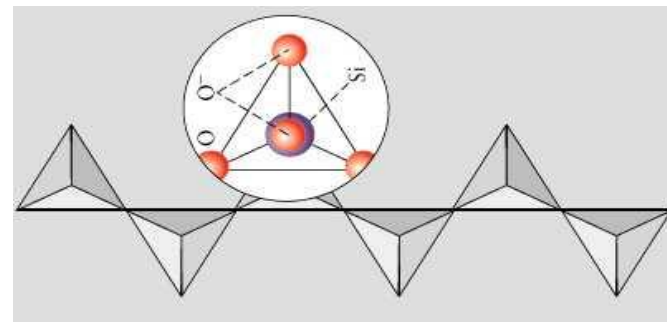
α - e β -sílica

Sílica é um exemplo representativo dos polímeros inorgânicos, com estrutura representada esquematicamente por uma rede tridimensional, consistindo de unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{2-}$, unidas pelos átomos de **O**, $(-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-)_n$, como mostrado na Figura ao lado.

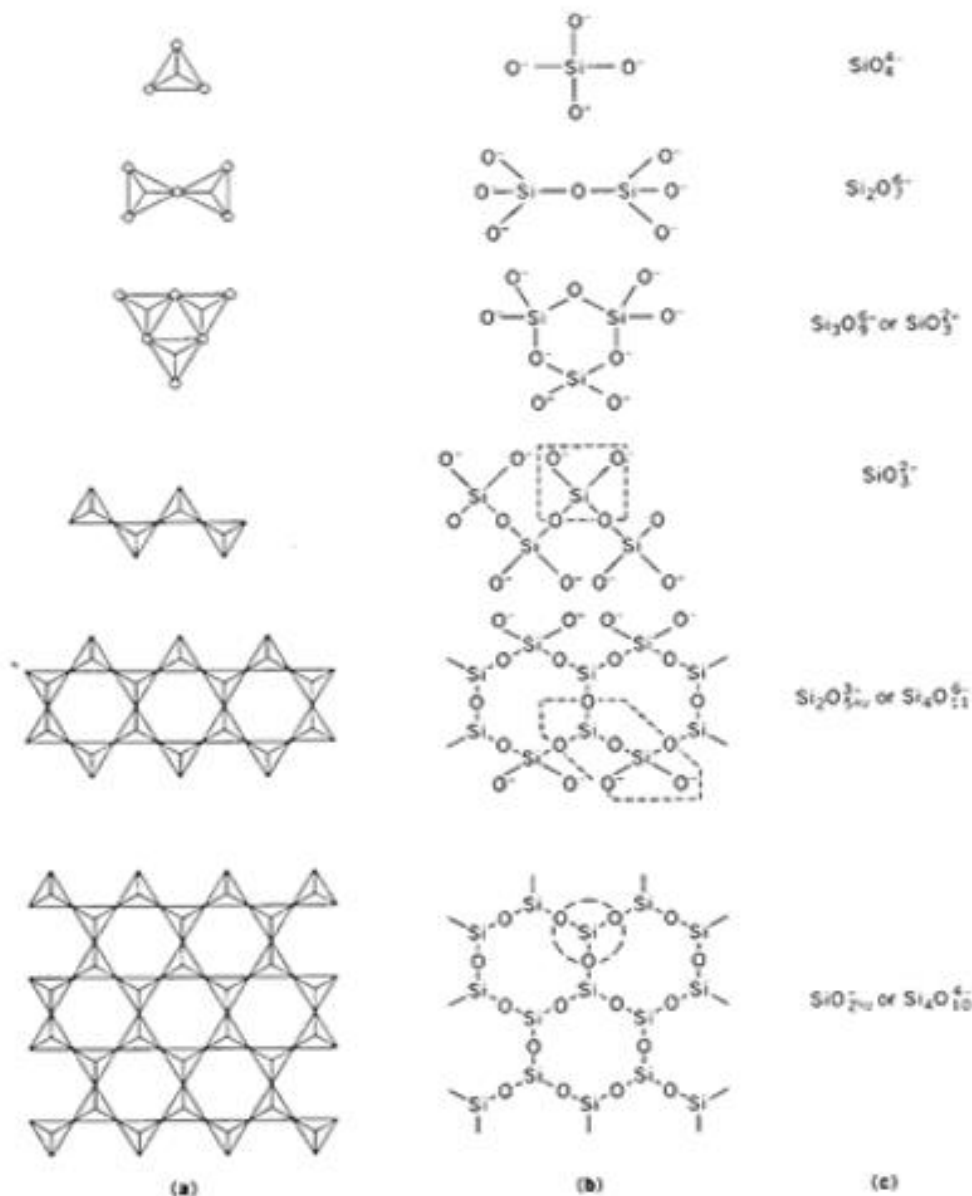
Obtenção, a partir de silicatos:



Compostos Híbridos (metal-orgânicos) não são preparados diretamente a partir do óxido, isto é, da sílica. Ao contrário, é usado o **alcóxido metálico** (*metal alkoxide*) **como precursor do óxido metálico**, que é disperso pela dissolução num solvente orgânico, como álcool. Utiliza-se o chamado **processo sol-gel** para a conversão do alcóxido ao óxido metálico, em presença de um polímero orgânico, também dissolvido.



Estrutura da Sílica

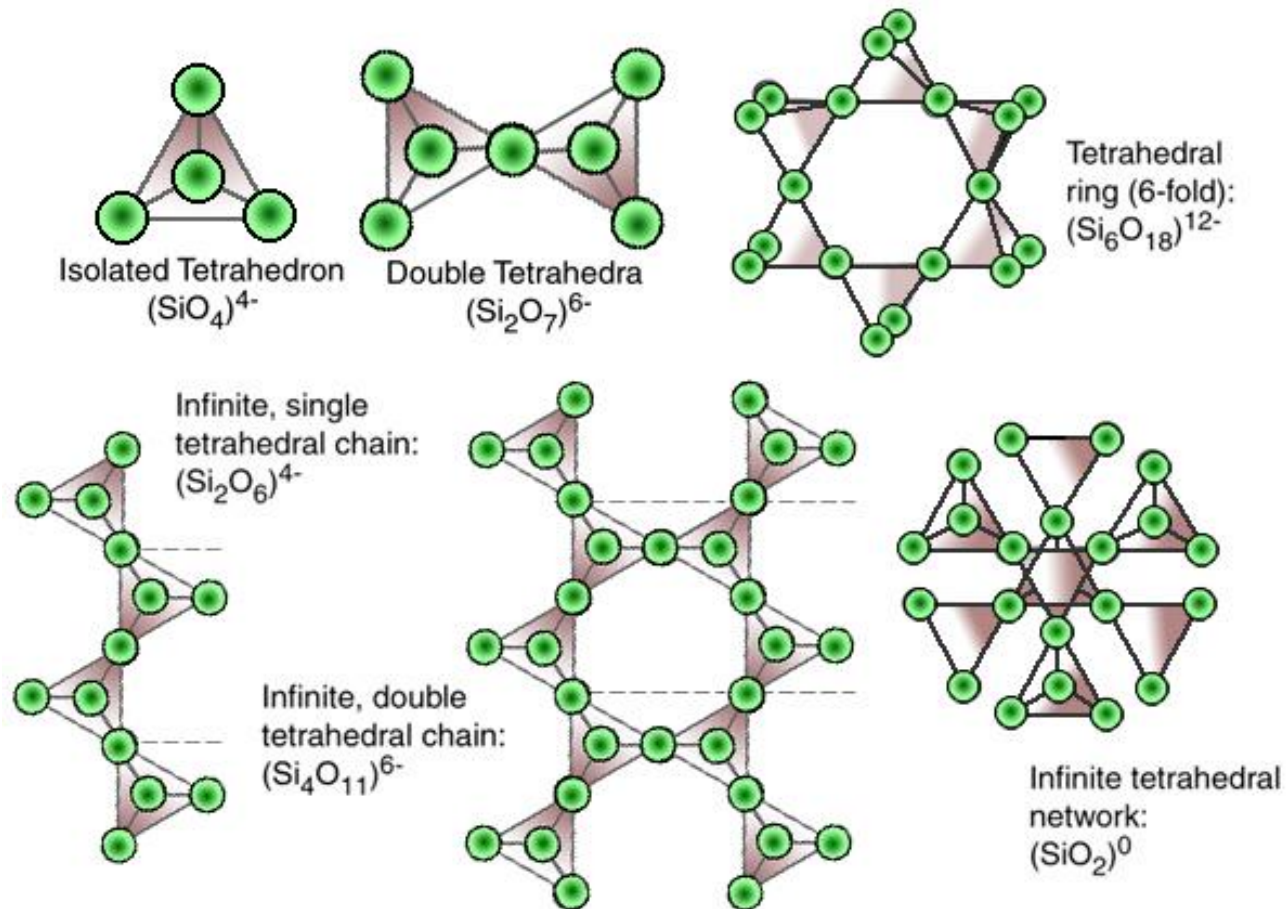


Os **tetraedros** $[\text{SiO}_4]^{2-}$ podem ser unidos pelos vértices, formando **estruturas porosas**.

Devido à carga negativa da estrutura, atuam como material de **separação** de compostos iônicos, em **cromatografia**.

Sílica: usada também como **Agente secante**, com CuSO_4





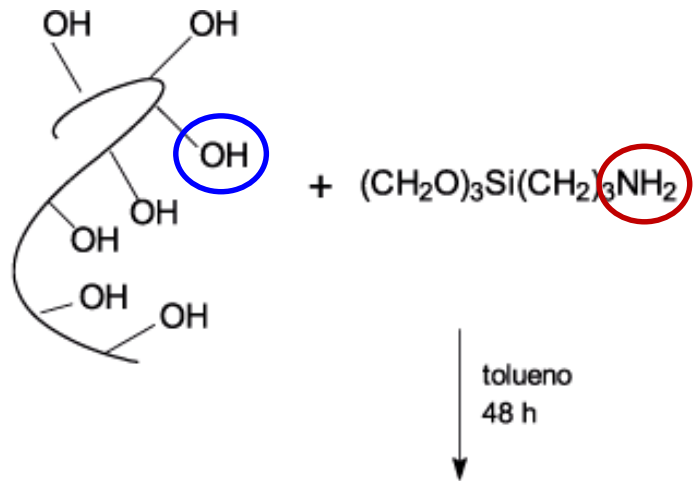
Minerais Silicatos constituem o grupo dominante de minerais que formam as crostas rochosas da Terra, Lua e outros planetas, como Mercúrio, Venus, Marte, e ainda outras luas e asteroides dentro do Sistema Solar. Outros elementos substituem o silício nessas estruturas para formar inúmeros minerais diferentes com propriedades peculiares.

Vários diferentes arranjos estruturais (polimorfos) do SiO_2 ocorrem na natureza, no entanto sete dentre esses são mais importantes nas condições da crosta terrestre: α -quartzo, cristobalita, tridimita, moganita, keatita, coesita e stishovita.

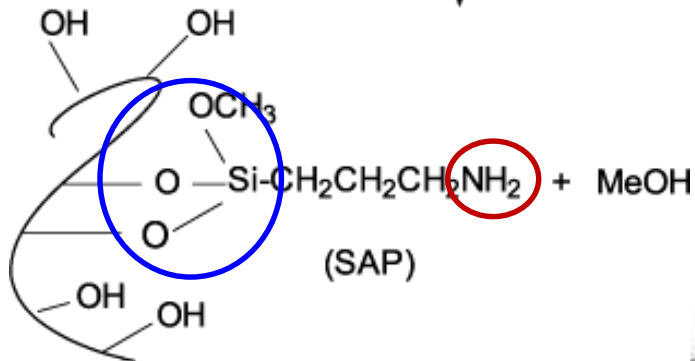
As três formas mais importantes da sílica cristalina, do ponto de vista da saúde ocupacional são o **quartzo**, a **tridimita** e a **cristobalita**.



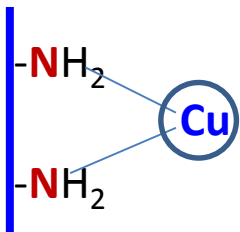
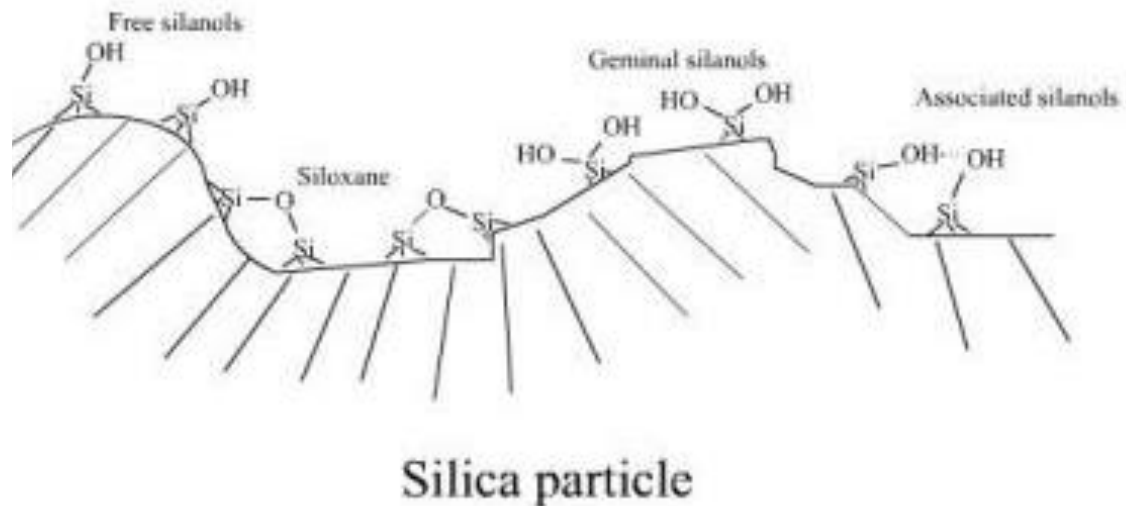
Funcionalização da sílica



Diferentes funções orgânicas podem ser introduzidas na estrutura da sílica: **cadeias longas de hidrocarbonetos, aminas, iminas**, etc.



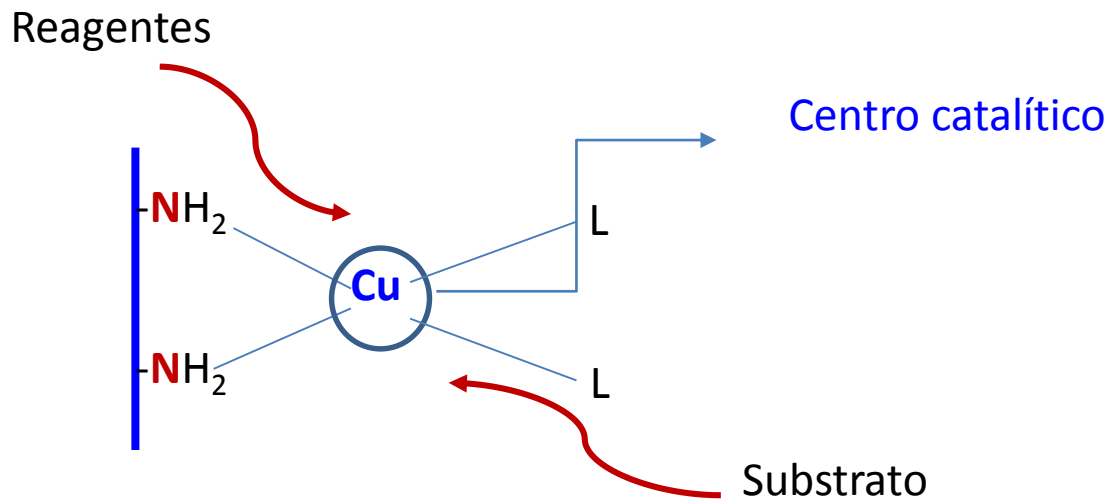
Esquema 1



A **sílica funcionalizada** pode **coordenar íons metálicos**

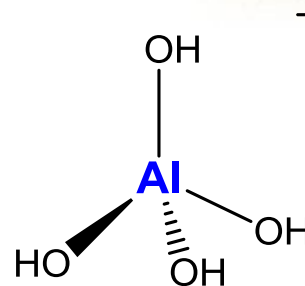
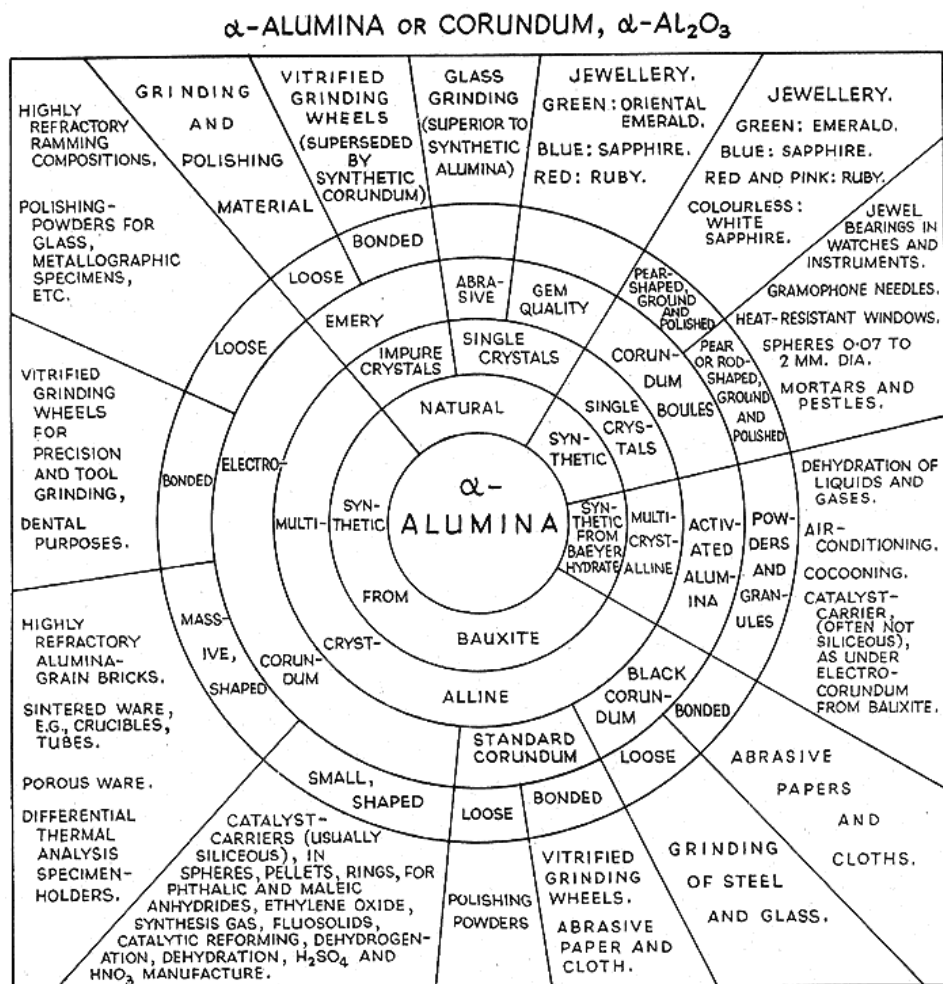
Qual a vantagem da sílica funcionalizada?

Pode-se coordenar na sílica funcionalizada **íons metálicos** e assim emprestar **atividade redox, propriedades catalíticas ou magnéticas** ao novo material obtido.



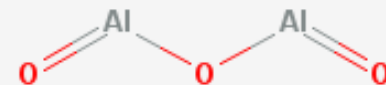
Além disso, pode-se realizar **processos heterogêneos** com esses materiais, facilitando a **separação e recuperação do catalisador** da mistura de reação.

Alumina Ativada é uma forma muito **porosa** do óxido de alumínio de **alta área superficial** que **adsorve líquidos e gases** sem modificar significativamente sua forma. A alumina ativada não se desintegra quando imersa em líquidos. Sua capacidade original de adsorção pode ser regenerada por aquecimento a temperaturas entre 177 e 316° C.



Íon aluminato

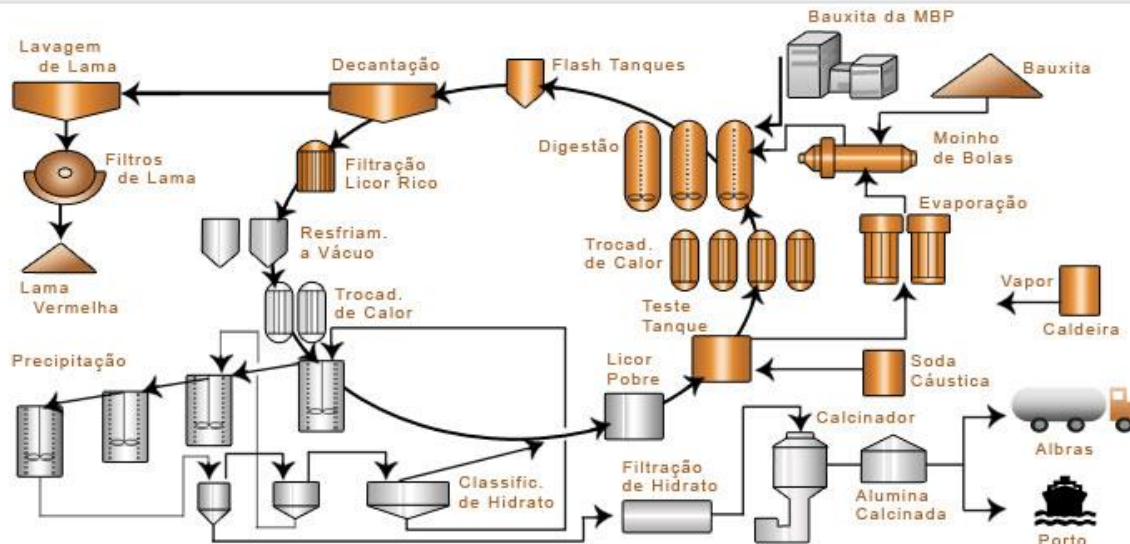
Alumina
 α - Al_2O_3



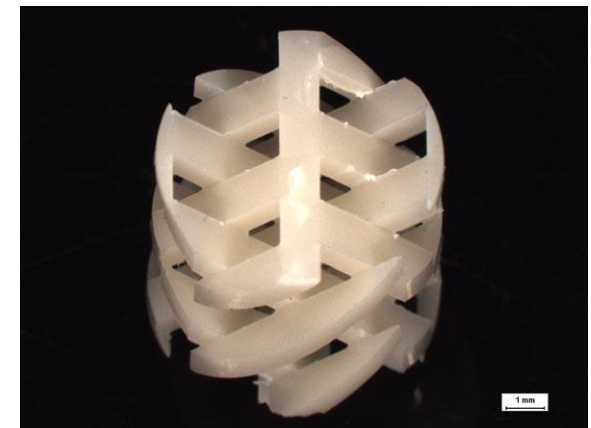
A **alumina** é obtida a partir do processo de refinamento da **bauxita**, matéria-prima abundante no estado do Pará.

Processo Bayer

5t bauxita
2t alumina
1t alumínio

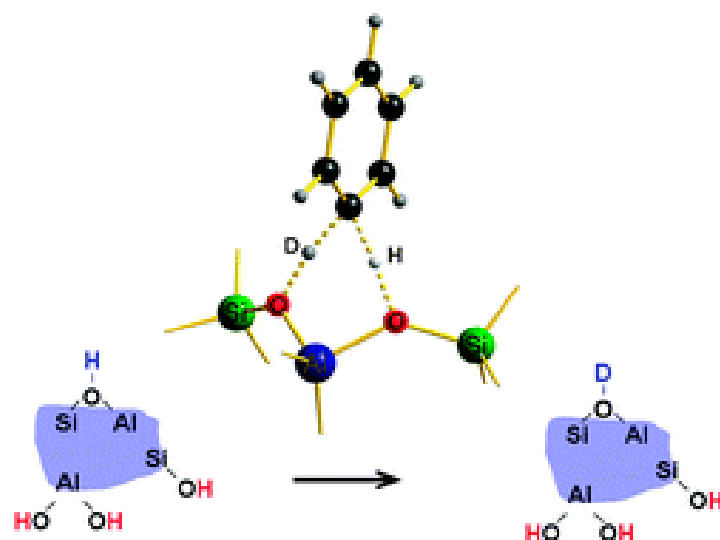
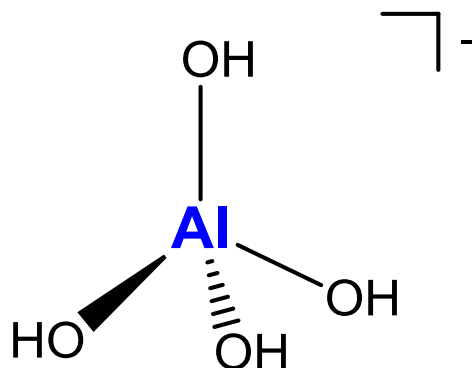
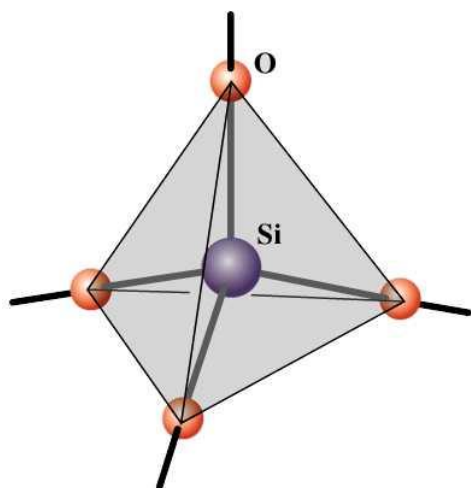


high purity* Alumina (99.99%) exhibits a very high hardness and chemical resistance even at high temperature. It is possible to finely tune the colour and the translucency depending on the application.



Aluminossilicatos

É possível combinar essas duas espécies químicas em um único material



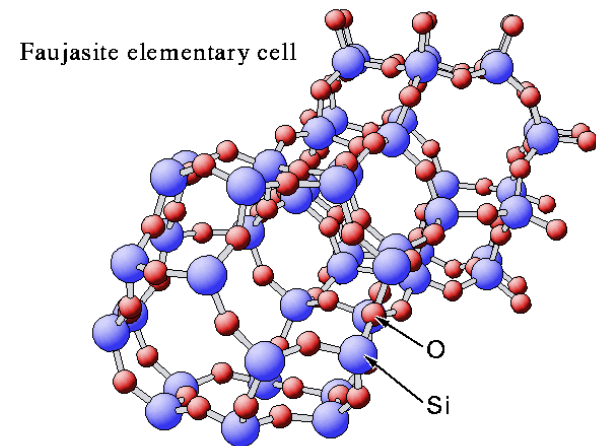
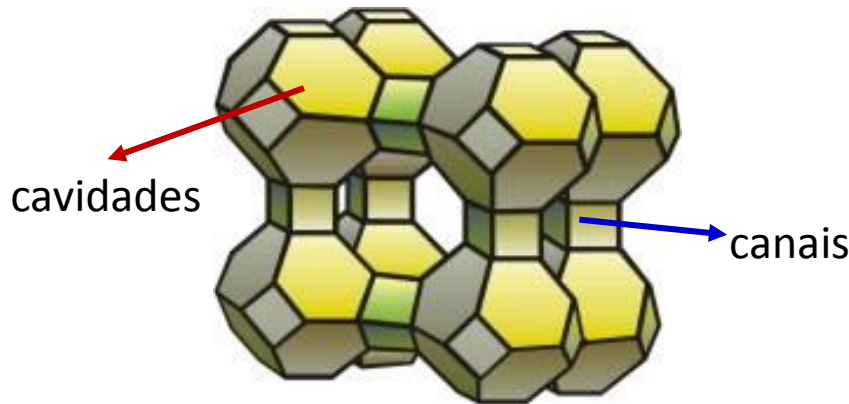
Silicatos de Alumínio

Alumina, Al_2O_3 , e sílica, SiO_2 constituem os minerais mais abundantes na crosta terrestre. Essa classe de minerais contendo óxido de alumínio e óxido de silício é denominada classes dos **aluminossilicatos**. Três minerais importantes **andalusita**, **silimanita** e **kayanita** com a mesma composição química, $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)$ são exemplos de minerais pertencentes a esta classe.

Topázio também, com composição química $\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{OH}, \text{F})_2$; **Berilo** ou **aquamarina**, $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, contém anéis do tipo $(\text{SiO}_3)_6$. O mineral **cordierita**, $\text{Al}_3(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_5\text{AlO}_{18})$, tem estrutura semelhante.

Zeólitas e materiais correlatos

Zeólitas constituem uma classe de aluminossilicatos hidratados encontrados em certas rochas vulcânicas. No início, os geólogos se interessavam por estes materiais devido a suas estruturas com cavidades e canais. Depois, esses materiais tornaram-se muito importantes do ponto de vista tecnológico, devido a suas aplicações.



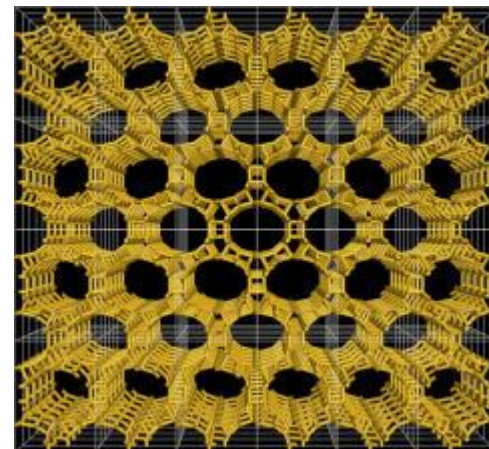
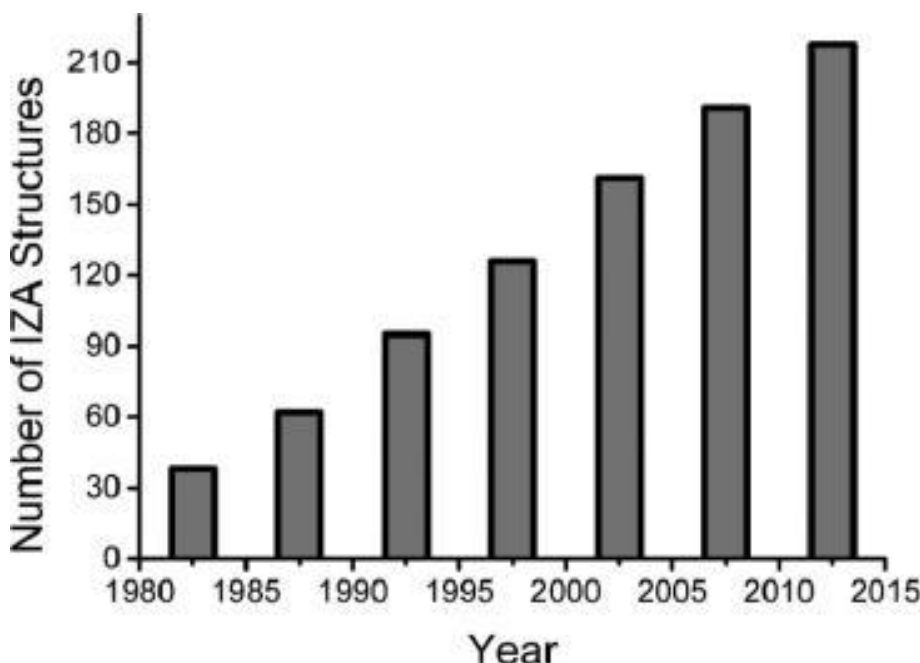
BALSAZ plot

São silicatos tridimensionais microporosos. A unidade primária é o **tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$** . Forma uma rede ou arcabouço tridimensional (*network*), unindo cada unidade pelos vértices, compartilhando 4 átomos de oxigênio.

Devido à rede cristalina (ordem), as zeólitas contêm **poros e cavidades** com **formas e tamanhos característicos** (controlados).

Uma busca bibliográfica , usando como palavras-chaves:
Zeólitas como catalisadores = resultou em **2922 arquivos**.

Número de estruturas diferentes de zeólitas relatadas ao longo dos anos:



Chem. Rev. **2014**, *114* (14), 7268–7316 - New Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations

Histórico

As **zeólitas** foram descritas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted, que descobriu a stilbita.

O termo zeólita (**zéo** e **líthos**) vem do grego e significa “pedra que ferve”. São **aluminosilicatos** de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio (1).

Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica.

Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores.

Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande.

Em 1862, a **síntese da primeira zeólita** foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a **zeólita levynita** através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio.

Definição:

Zeólitas são **aluminosilicatos hidratados** de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), **estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais**, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = \text{Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...}$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio.

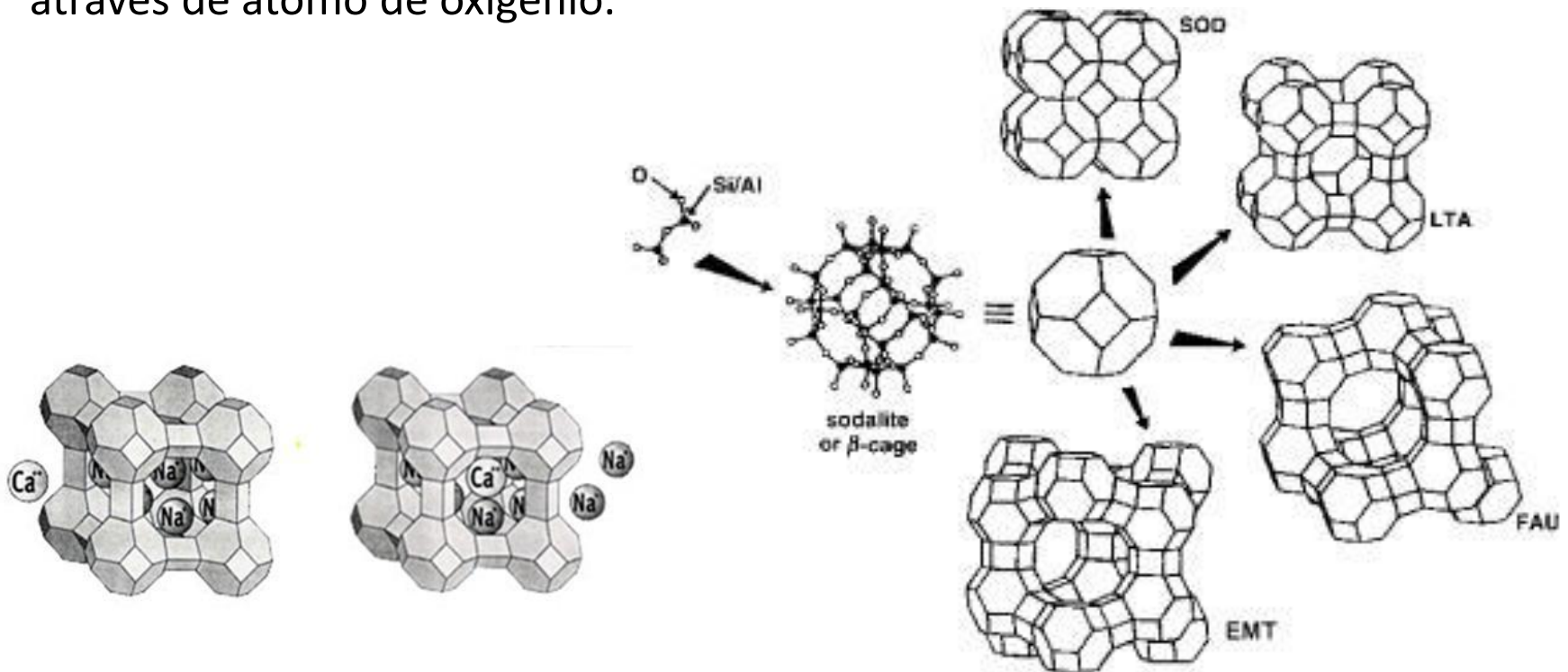


Tabela 1 - Principais zeólitas naturais(4)

Zeólitas	Fórmula Química
laumontita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3} \text{ Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$
stilbita	$\text{Na Ca}_2 \text{ Al}_5 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$
phillipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2} (\text{Si}, \text{Al})_8 \cdot \text{O}_{16} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2 \text{ Al}_4 \text{ Si}_{14} \text{ O}_{36} \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$
offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{ Al}_{10} \text{ Si}_{26} \text{ O}_{72} \cdot 30 \cdot \text{H}_2\text{O}$
faujazit	$(\text{Na}_2 \text{ Ca}) \text{ Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
chabasita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
natrolita	$\text{Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
thomsonita	$\text{Na Ca}_2 \text{ Al}_5 \text{ Si}_5 \text{ O}_{20} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2) \text{ Al}_2 \text{ Si}_{10} \text{ O}_{24} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
analcima	$\text{Na}, \text{Al Si}_2 \text{ O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
epistilbita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_6 \text{ O}_{16} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
heulandita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{2-3} \text{ Al}_3 (\text{Al}, \text{Si})_2 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

Caracterização de uma zeólita

Na caracterização de uma zeólita utilizam-se diferentes técnicas, para determinar suas propriedades físicas, composição química, estrutura cristalina e morfologia. (3, 6, 7)

Propriedades físico-químicas:

- a) superfície específica (m^2/g);
- b) volume de vazios;
- c) índice de refração;
- d) massa específica (g/cm^3);
- e) capacidade de adsorção de gás;
- f) capacidade de troca catiônica

Além disso, são utilizadas: **difração de raios X** (DRX) para determinação da estrutura cristalina; **espectroscopia de infra-vermelho** para avaliar a cristalinidade da zeólita, sendo um complemento à DRX; **microscopia eletrônica de transmissão** (MET) e/ou **varredura** (MEV) para estudar a morfologia da zeólita; e ainda **espectroscopia de ressonância magnética nuclear** (RMN) para obter informações sobre a localização das moléculas de água (sítios de ligação).

Devido à sua **estrutura peculiar**, as **zeólitas** apresentam **propriedades importantes e cruciais para seu uso**:

- a) alto grau de hidratação;
- b) baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- c) estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- d) propriedades de troca catiônica;
- e) canais uniformes nos cristais desidratados;
- f) condutividade elétrica;
- g) adsorção de gases e vapores;
- h) propriedades catalíticas.

Uso das Zeólitas Sintéticas

As **zeólitas sintéticas** tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de **craqueamento de petróleo**, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Como catalisador e suporte de catalisadores, são citadas as seguintes aplicações industriais das zeólitas:

- a) craqueamento;
- b) hidrocrackeamento;
- c) hidroisomerização;
- d) transformação de metanol em gasolina;
- e) alquilação;
- f) isomerização de aromáticos;
- g) polimerização;
- h) síntese orgânica;
- i) química inorgânica.

Esses minerais **aluminossilicatos** são formados quando os íons de **Si⁴⁺** nos silicatos são substituídos por íons **Al³⁺**. Para cada **Si⁴⁺** substituído por um **Al³⁺**, tem-se uma carga positiva “faltante” que deve ser balanceada por outros íons positivos, como íons **Na⁺**, **K⁺** ou **Ca²⁺**.

Os grupos dos **Feldspatos** e das **Zeólitas** são aluminossilicatos típicos.

Exemplos de Feldspatos:

Sanidina, $[(K, Na)AlSi_3O_8]_4$

Ortoclase, $[(K, Na)AlSi_3O_8]_4$

Albita, $[NaAlSi_3O_8]_4$

Anortita, $Ca[Al_2Si_2O_8]$

Os íons alcalinos e alcalino-terrosos aparecem para balancear as cargas devido à presença de íons **Al³⁺** ao invés de íons **Si⁴⁺**. Esses íons **Al³⁺** substituem os **Si⁴⁺** nos vértices dos tetraedros formando cadeias. Entretanto, há outra diferença entre esses íons: átomos de silício tendem a se ligar a 4 oxigênios formando um tetraedro, enquanto o átomo de alumínio tende a se ligar a 8 oxigênios numa estrutura octaédrica.

Já foram preparados mais de **150 zeólitas** ou **materiais tipo-zeólitas sintéticos** e são conhecidas cerca de **40 zeólitas naturais**.

Métodos de Síntese de Zeólitas constituem um campo de grande interesse acadêmico e industrial.

A substituição parcial de átomos de silício por alumínio na estrutura da sílica (SiO_2) dá origem ao grupo dos **aluminossilicatos**. Os principais componentes deste grupo são as **argilas** e as **zeólitas**. [Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley: New York, 1999].

Como o alumínio apresenta valência (3+) menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma **carga negativa** para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de **cátions de compensação**, intersticiais ou trocáveis, normalmente o **Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}** , que são livres para se moverem nos canais ou cavidades da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução.

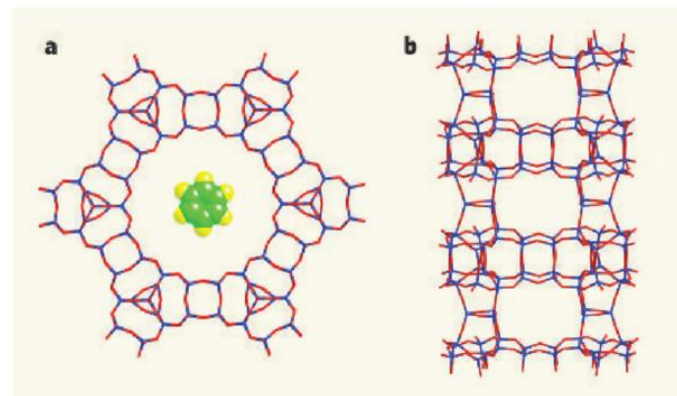
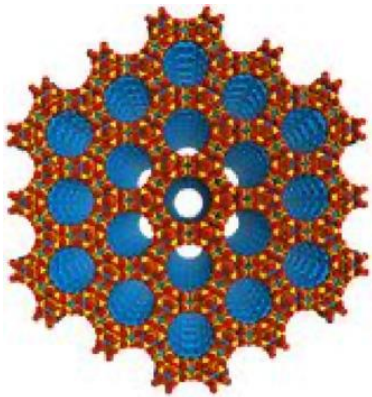
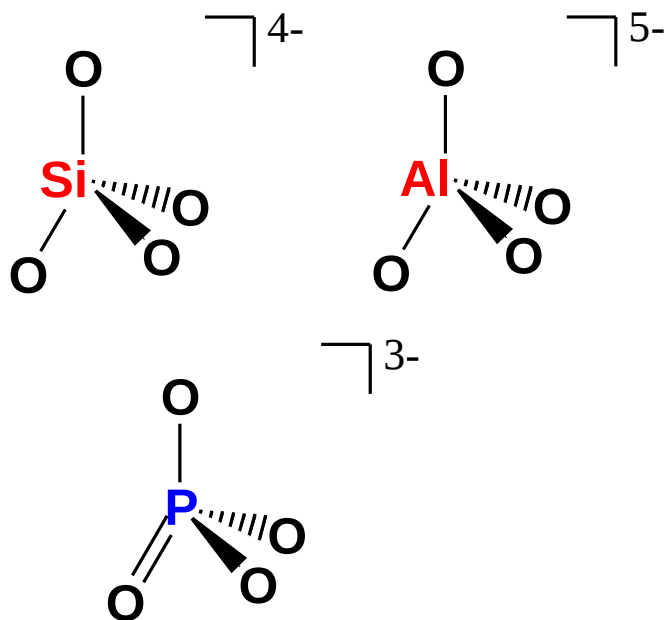
Esta é base da aplicação de zeólitas e argilas como **trocadores de íons**, para uso em cromatografia, na separação de íons, ou como **catalisadores**, com a espécie cataliticamente ativa inserida em suas estruturas.

Substituição isomórfica pode ocorrer numa rede cristalina quando um cátion é substituído por outro de aproximadamente mesmo tamanho, mas com carga diferente.

Nas zeólitas a substituição mais importante é de Si^{4+} por Al^{3+} , introduzindo uma carga negativa, que é neutralizada por cátions que podem ser trocados (troca iônica), localizados nos canais ou cavidades da estrutura zeolítica.

A quantidade de cátions intercambiáveis é expressa em capacidade de troca catiônica (*cation exchange capacity*). Em princípio, o grau de substituição de Si por Al varia de zero ($\text{Si}/\text{Al} = \infty$) a $\text{Si}/\text{Al} = 1$. Qualquer que seja a razão Si/Al , a substituição isomórfica obedece à chamada regra de Loewenstein: 2 tetraedros de Al são vizinhos e compartilham um átomo de O. Assim, um tetraedro de Al deve compartilhar seus 4 átomos de O com 4 tetraedros de Si, e com $\text{Si}/\text{Al}=1$, uma alternância entre tetraedros de Si e Al ocorre na estrutura. Este é o caso da chamada **zeólita A** (LTA).

Síntese de zeólitas



Zeólita ITQ-33

A **síntese de zeólitas** é influenciada por um grande número de variáveis, dentre as quais podemos destacar:

- elementos diferentes** na estrutura (*framework*),
- meios de mineralização,
- cátions inorgânicos**,
- e o **uso de agentes que dirigem** (induzem) a estrutura, orgânicos ou inorgânicos, os chamados **SDAs**, *structure directing agents*.

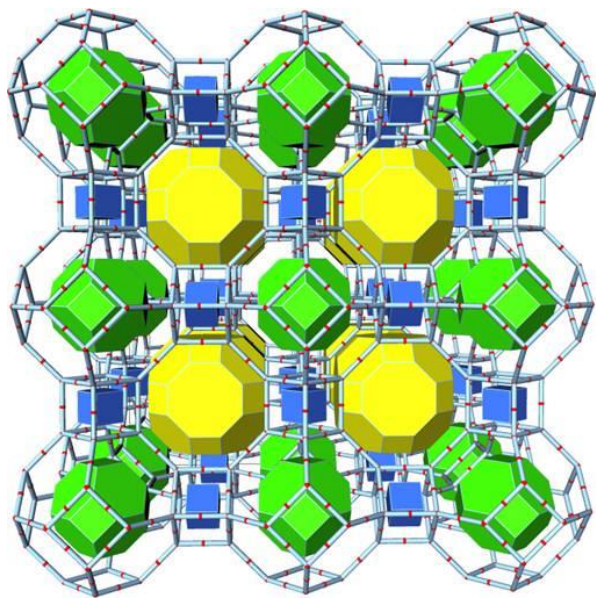
USOS de interesse industrial

A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros (daí o nome **peneiras moleculares**). Isto permite que elas sejam utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação.

Atualmente, **quarenta espécies de zeólitas naturais** foram identificadas e mais de cento e cinquenta foram sintetizadas. As sintéticas, como por exemplo as **zeólitas A, X, Y, L, F e ZSM-5**, são utilizadas como **catalisadores** devido à sua grande uniformidade na composição e elevado teor de pureza.

As zeólitas naturais são utilizadas principalmente no tratamento de efluentes, onde uma alta pureza não é um fator tão preponderante quanto nos processos catalíticos.

Izumi, Y.; Urabe, K.; Onaka, M.; *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH: New York, 1992.



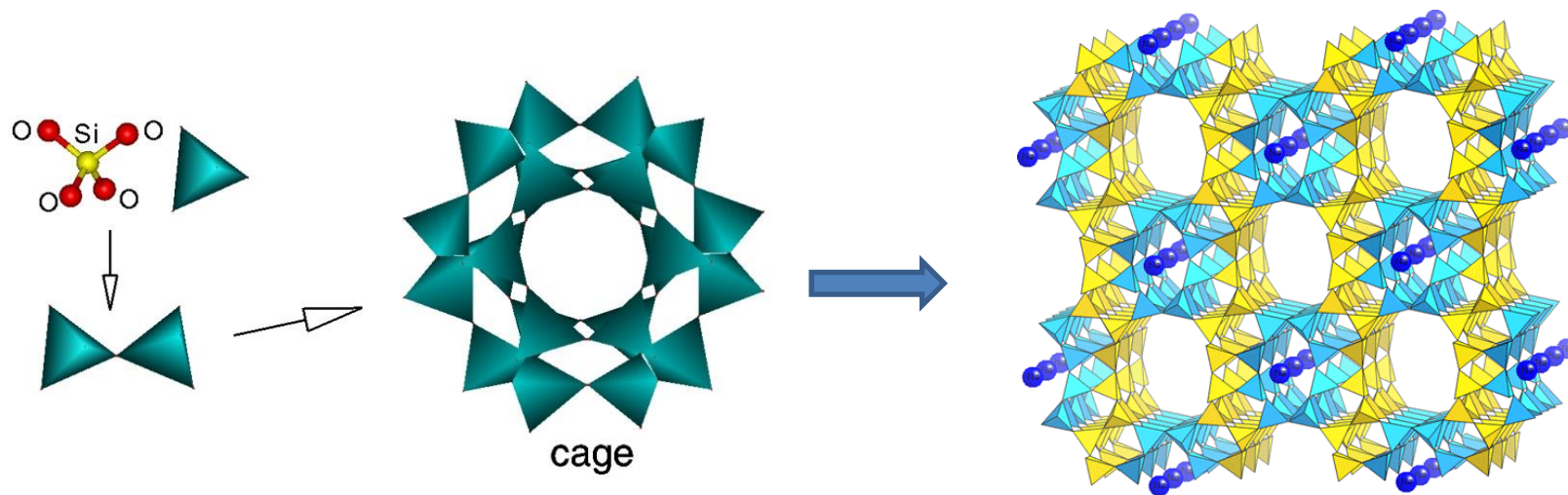
Uma representação da estrutura da
zeólita A

Statistics—United States: Natural Zeolites

	2008	2009	2010	2011	2012
Produção	60.100	59.500	61.300	65.400	68.000
Vendas, milhões	58.500	59.400	60.000	65.200	68.000
Importação para consumo	200	200	150	100	100
Exportação	200	500	400	1.100	1.100
Consumo, aparente	60.100	59.200	61.050	64.400	66.500
Faixa de preço, US\$/ ton métrica	30-900	30-900	30-900	40-800	45-800

Usos domésticos para **zeólitas naturais** foram, em ordem decrescente por tonelagem, **alimentação animal**,* **cimento**,* **controle de odor**,* **purificação de água**,* **limpeza de efluentes**,* carregadores de fungicidas ou pesticidas, absorvedores de gás, carregadores de fertilizantes, oil absorventes de óleo, dessecantes, catalisadores, e em aquacultura.

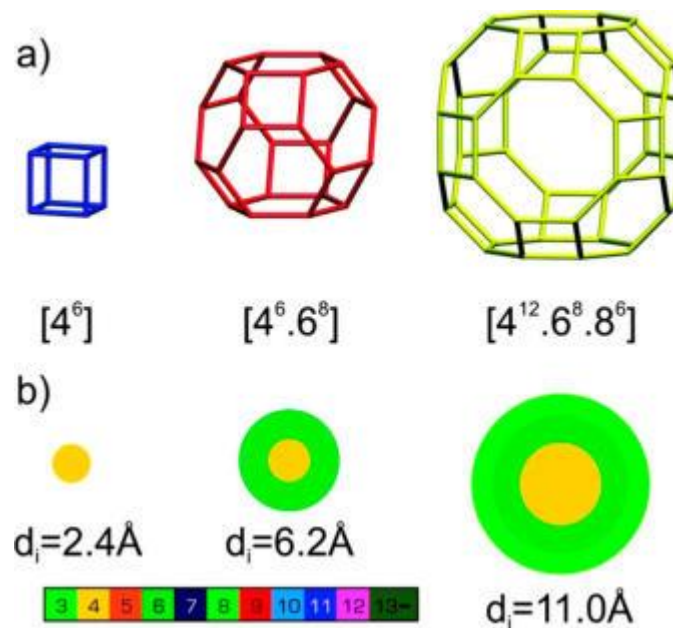
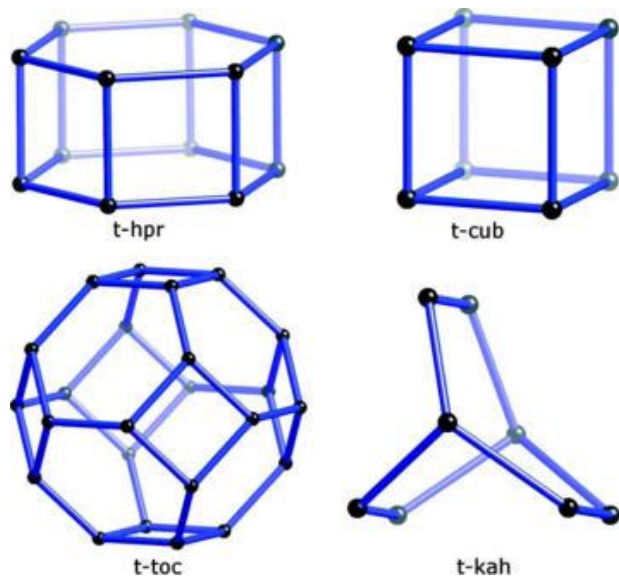
* Mais que 70% das vendas.



A **estrutura das zeólitas** é definida por um arcabouço (framework) construído a partir de tetraedros de Si ligado a oxigênios: um átomo de silício no centro do tetraedro e os 4 oxigênios nos vértices. Estes tetraedros podem se interligar pelos vértices de diferentes maneiras, dando origem a uma variedade de estruturas interessantes. Esse arcabouço com frequência apresenta gaiolas, cavidades e canais interligados, com tamanho bem definido e apropriado para alojar pequenas moléculas ou íons (tamanhos de poros entre 3 e 10 Å em diâmetro).

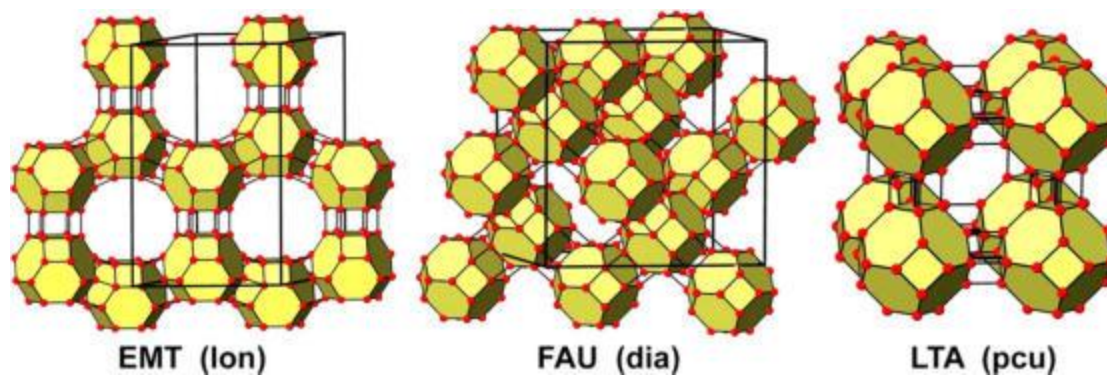
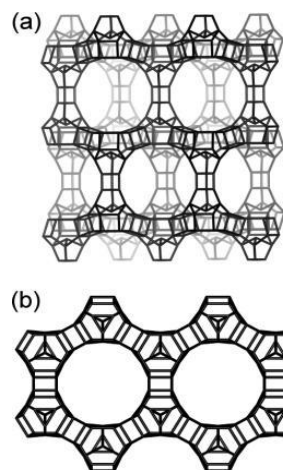
No total, mais de 130 estruturas ou arcabouços diferentes são até agora conhecidos. Além dessas estruturas contendo tetraedros e octaedros de Si ou Al, outras composições foram sendo sintetizadas, incluindo a classe dos **aluminofosfatos microporosos**, denominados **ALPOs**. Nestas estruturas, vértices de tetraedros formados por unidades $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ou $[\text{PO}_4]^{3-}$ são compartilhados. Forma-se assim a chamada estrutura microporosa cristalina de materiais **ALPO** (aluminofosfatos).

<http://asdn.net/asdn/chemistry/zeolites.shtml>

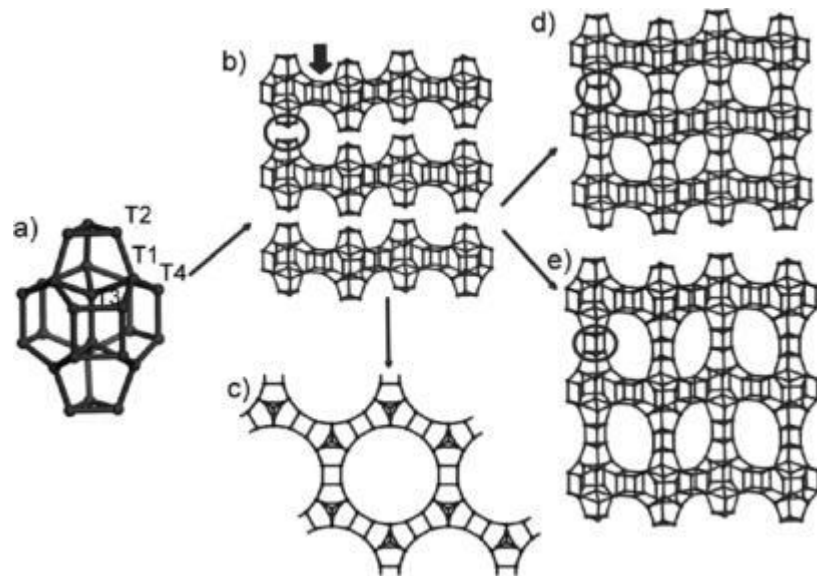
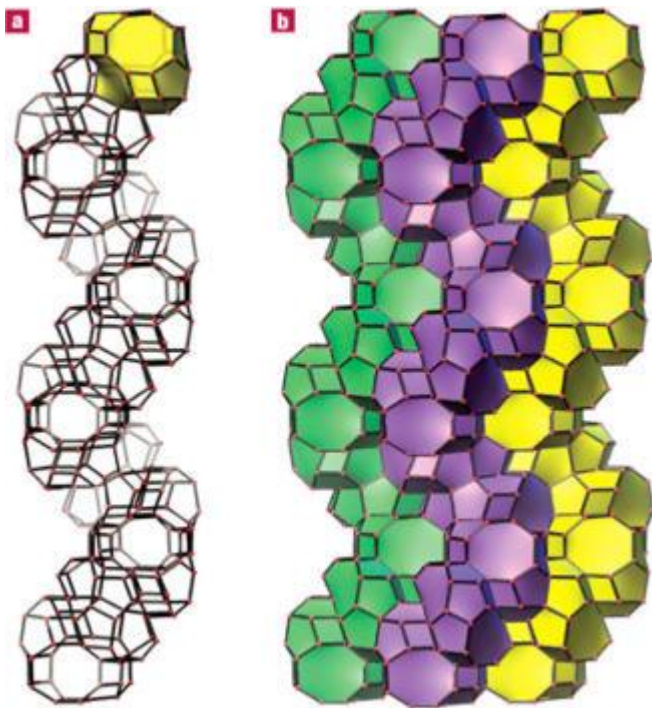


Most frequently encountered Natural Building Units in the packing unit models of **aluminophosphate zeolites**.

J. Phys. Chem. C 2012, 116, 6734.



Chem. Rev. 2014, 114 (14), 7268–7316



Framework structures of ITQ-33 and ITQ-44

Germanosilicate zeolite ITQ-44 ($[\text{Ge}_{17.7}\text{Si}_{34.3}\text{O}_{104}]$)

Helical channels in **SU-32**: silicogermanate zeolite

SU-32 ($[(\text{H}_3\text{NCH}(\text{CH}_3)_2\text{F})_6][\text{Ge}_{31.68}\text{Si}_{28.32}\text{O}_{120}]$) –

Nat. Mater. 2008, 7, 381

Estas propriedades (**presença de cátions intercambiáveis na estrutura**), possibilitam as várias aplicações das **zeólitas**:

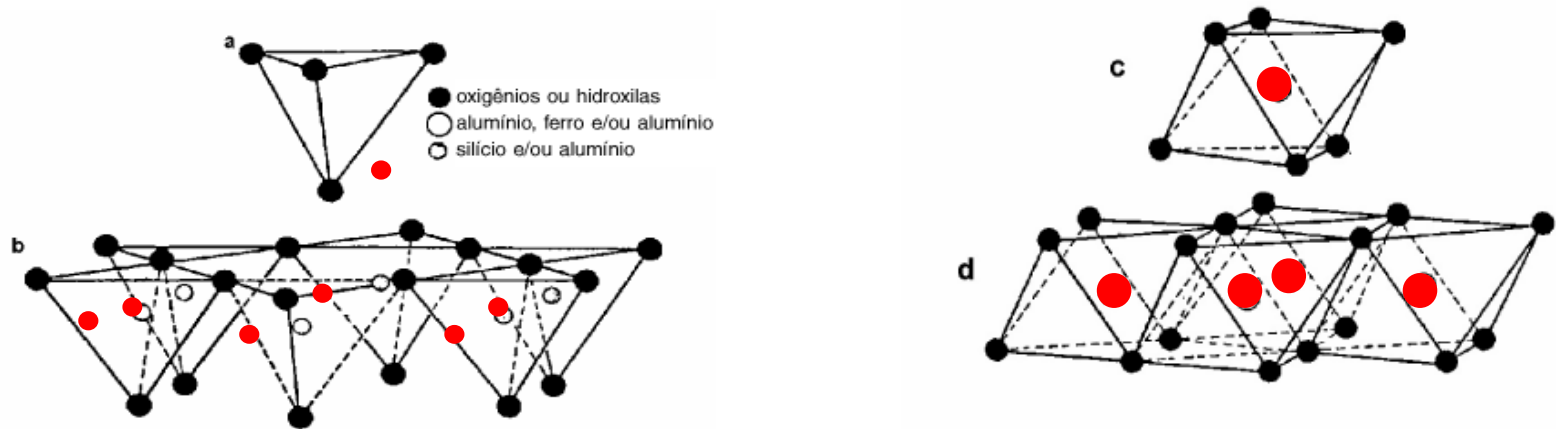
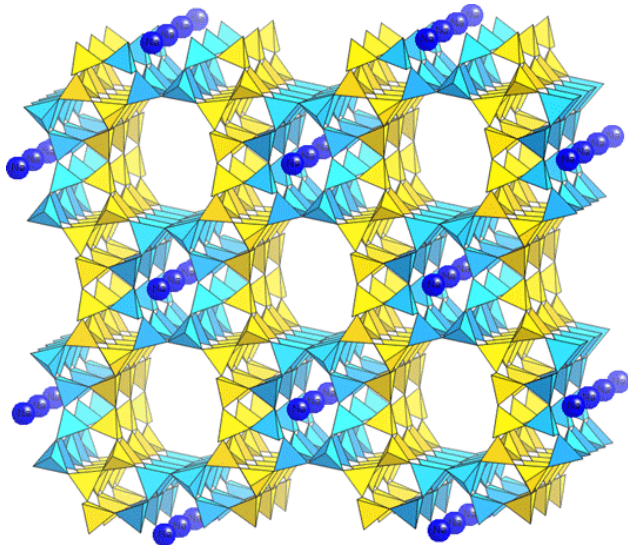
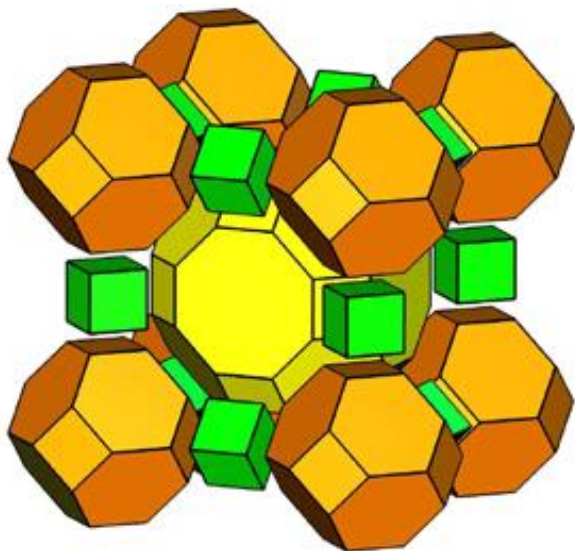


Figura 2. a: Grupo tetraédrico; b: lâmina tetraédrica; c: grupo octaédrico; d: lâmina octaédrica



A **zeólita mineral mordenita** (MOR): poliedros SiO_4 são representados como tetraedros amarelos; poliedros AlO_4 são representados como tetraedros azúis-turquesa.

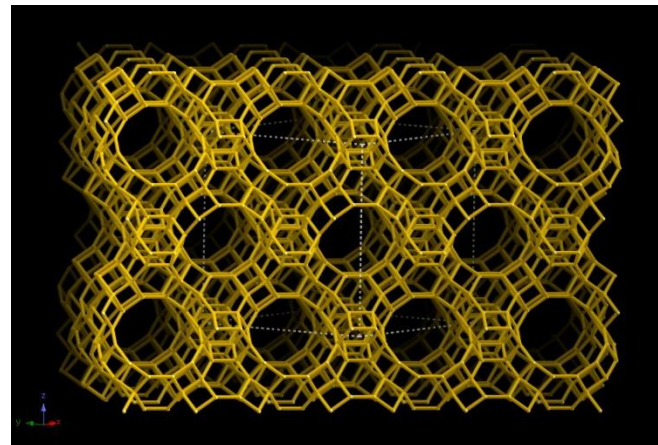
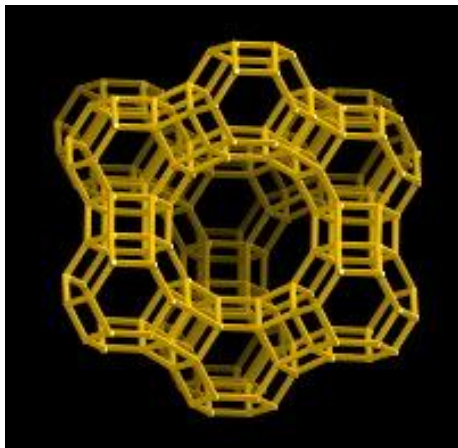


Faujasita (FAU) e zeólite A (LTA) são aluminossilicatos porosos tecnologicamente muito importantes, devido ao seu uso intensivo no craqueamento do petróleo e “amacramento” (water softening) da água ou tratamento da chamada “água dura”, contendo grandes quantidades de carbonatos de cálcio ou magnésio. Essas propriedades se devem a suas características: presença de canais e cavidades onde se podem alojar moléculas de água ou outras.

Ao introduzir **unidades orgânicas** ou **íons de metais de transição** no arcabouço desse tipo de zeólitas é possível expandir suas estruturas porosas, incrementar sua funcionalidade e desenvolver novas aplicações.

O desenvolvimento dos chamados **arcabouços metal-orgânicos (MOFs)** e **arcabouços imidazol-zeolíticos (ZIFs)** produziu materiais baseados em estruturas de zeólitas simples, onde apenas um tipo de cavidade (ou gaiola) está presente.

Exemplo: zeólita com arcabouço tipo FAU



Ring sizes (# T-atoms): 12 6 4

Maximum diameter of a sphere:

that can be included: 11.24 Å

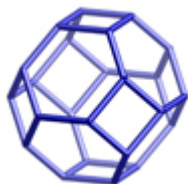
that can diffuse along a: 7.35 Å;

b: 7.35 Å; c: 7.35 Å

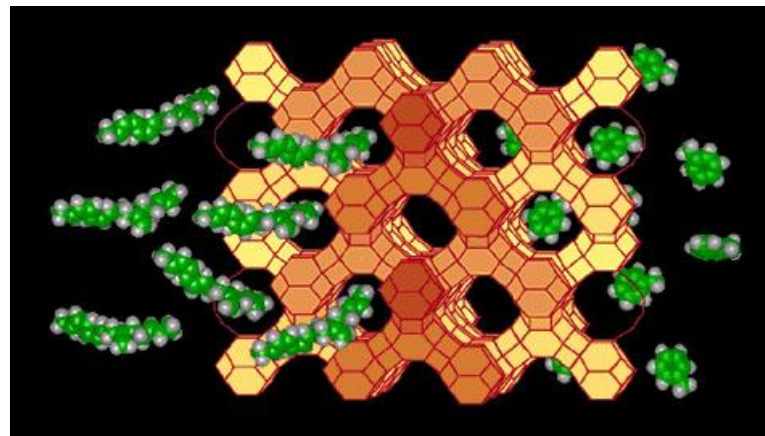
Composite Building Units:



d6R



sod



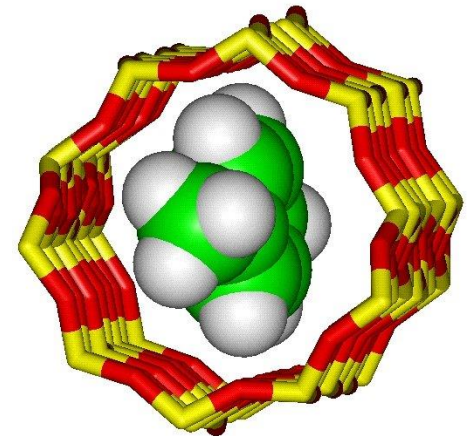
<http://www.iza-structure.org/databases/>

Adsorção e Separação

As propriedades seletivas devido à forma estrutural das zeólitas são a base de seu uso em **adsorção molecular**. Sua habilidade ou capacidade de preferencialmente adsorver certas moléculas, abriu a possibilidade de usá-las como **peneiras moleculares**. Algumas vezes trata-se do **tamanho e forma dos poros**, controlando o acesso das moléculas à zeólita. Em outros casos, diferentes tipos de moléculas entram na zeólita mas se difundem com velocidades diversas através de seus canais, permitindo então a separação, como na **purificação do *para*-xileno por silicalita**.

Zeólitas contendo cátions são extensivamente usadas como **secantes** devido à sua **alta afinidade por água** ou, ao contrário, zeólitas hidrofóbicas adsorvem preferencialmente solventes orgânicos. Podem também ser **usadas na separação de gases**, onde moléculas podem ser diferenciadas com base na sua interação eletrostática com íons metálicos.

Portanto, zeólitas são capazes de separar moléculas baseado em suas diferenças de tamanho, forma e polaridade.

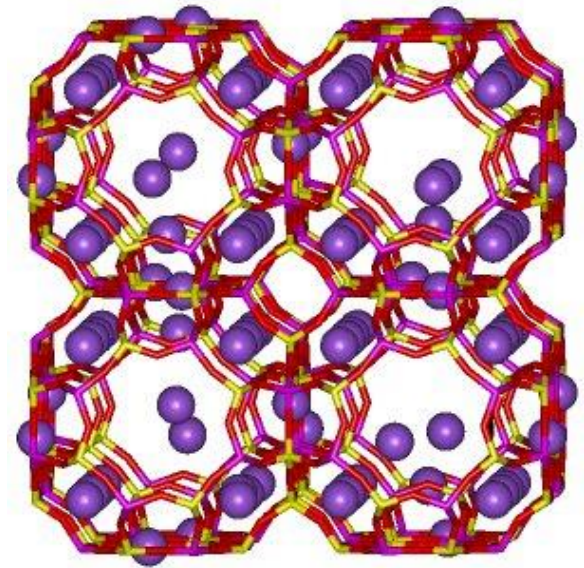
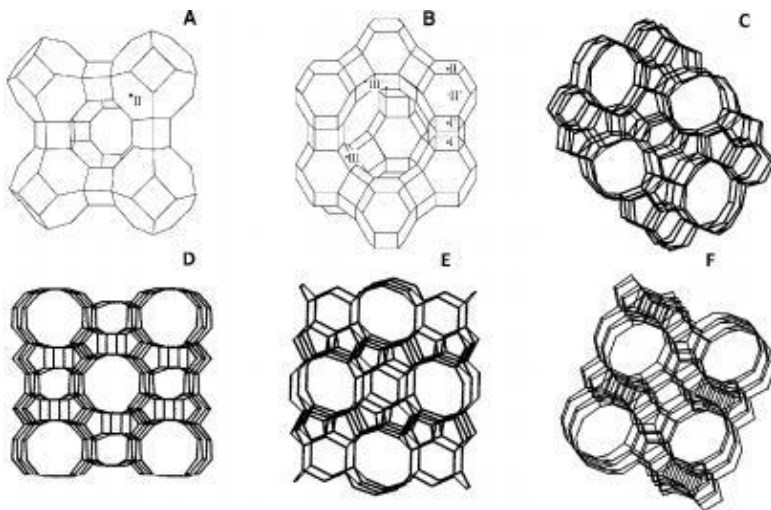


Troca iônica

Os cátions presentes como contra-íons na estrutura das zeólitas, como íons de sódio ou potássio podem ser trocados por outros íons em solução aquosa. Esta propriedade é explorada no chamado “amaciamento” de água, quando **cátions Na^+ ou K^+** na zeólita são substituídos por **íons Ca^{2+} ou Mg^{2+}** presentes na água “dura”.

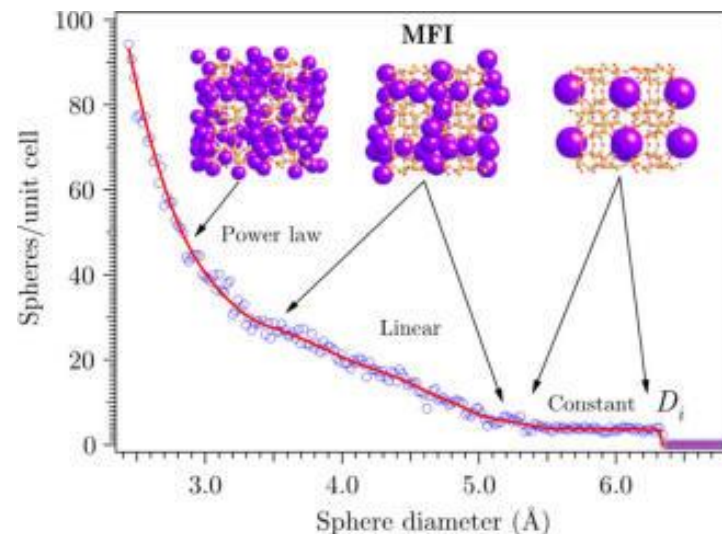
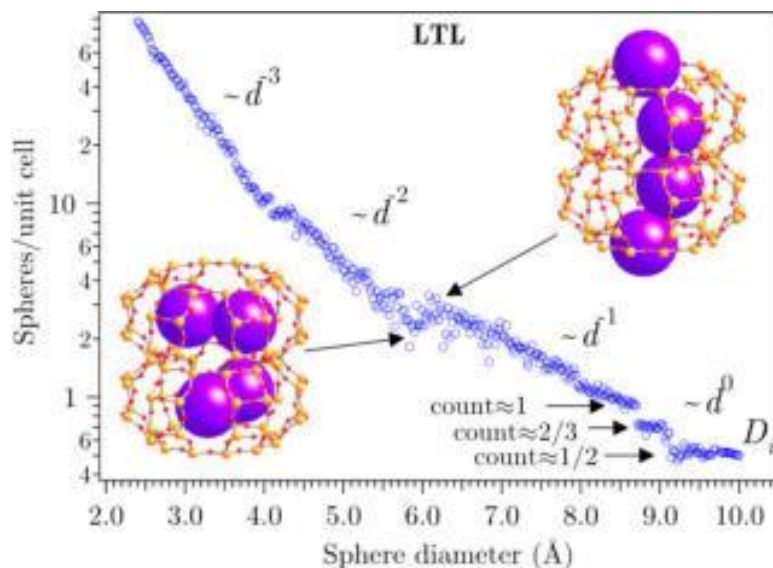
Muitos detergentes em pó comerciais contêm quantidades significativas de zeólitas. **Efluentes industriais** contendo **íons metálicos pesados** (ferro, chumbo, cromo, etc..) podem ser tratados antes de serem disponibilizados em rios e lagos.

Também **efluentes nucleares**, contendo **isótopos radioativos** (de reatores nucleares ou de experimentos com radioisótopos) podem ser “limpos” usando zeólitas.



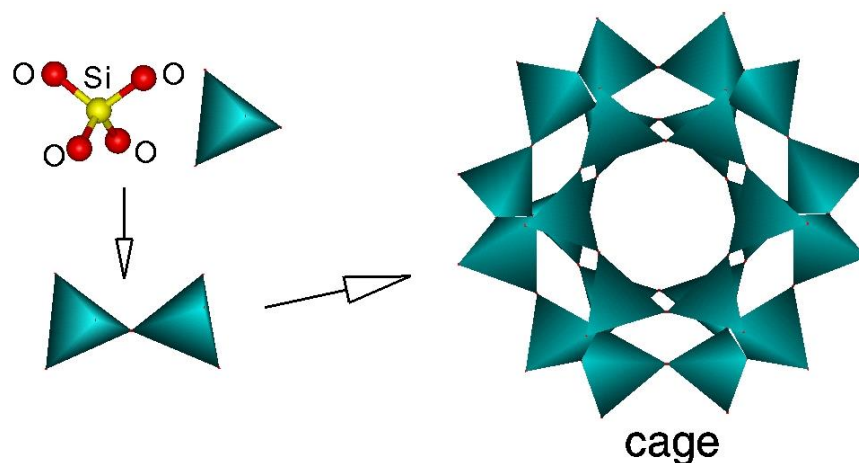
Zeólita A sódica, usada no abrandamento de água ou “*water softener*” em detergentes em pó

Esferas em cavidades de uma célula unitária de duas zeólitas diferentes



Log-linear plot showing the number of packed spheres in one unit cell of **zeolite LTL** and **zeolite MFI** as a function of sphere diameter.

Catálise



Zeólitas têm a habilidade de atuar como catalisadores em reações químicas que ocorrem dentro de suas cavidades internas. Uma classe importantes destas reações é aquela que ocorrem com **zeólitas trocadoras de prótons**, cujo arcabouço tem protons ligados por interação eletrostática e que apresentam acidez muito alta .Esta propriedade é explorada em muitas reações orgânicas, incluindo o **craqueamento do petróleo bruto, isomerizações e síntese de combustíveis**. Zeólitas também atuam como **catalisadores eficientes de oxidação ou redução**, frequentemente quando possuem metais de transição em seu arcabouço. Exemplos são: uso da zeólita **titânio- ZSM-5** na **produção de caprolactama**, e de **zeólita contendo cobre** na **decomposição de NO_x**. (catalisadores automotivos).

Ruthenium(0) Nanoclusters Stabilized by a Nanozeolite Framework:

Isolable, Reusable, and Green Catalyst for the Hydrogenation of Neat Aromatics under Mild Conditions with the Unprecedented Catalytic Activity and Lifetime

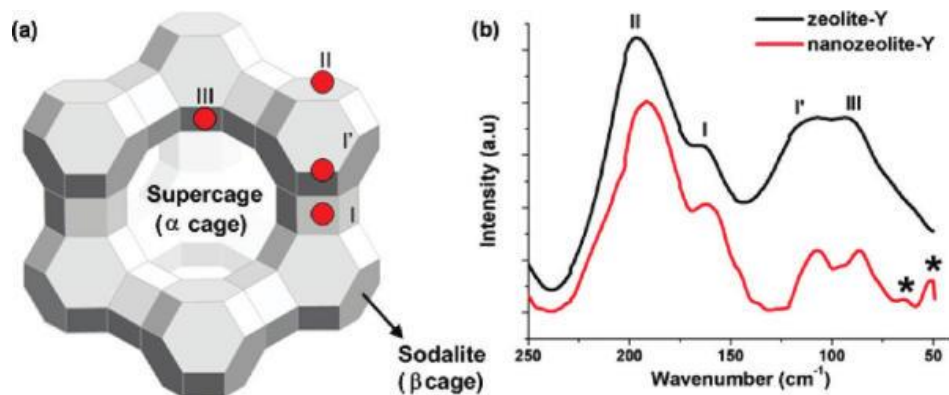
J. AM. CHEM. SOC. 2010, 132, 6541–6549

A **hidrogenação de compostos aromáticos** é uma transformação largamente empregada tanto no setor petroquímico como na indústria de especialidades (*petrochemical and specialty industry*) e é um processo importante para a geração de combustíveis diesel mais limpos. Assim, a descoberta de um **catalisador heterogêneo** para essa hidrogenação, num sistema livre de solvente, com eficiência, seletividade e tempo de vida superiores, sob condições brandas (a 25°C e 42 psi, pressão inicial de H₂) é altamente auspiciosa.

Nanoclusters de rutênio(0) estabilizados em uma **estrutura nanozeolítica**, *nanozeolite framework*, são **novos materiais catalíticos** que podem ser preparados pela redução com boro-hidreto de uma solução coloidal de nanozeólitas contendo rutênio(III) (introduzidos por troca iônica), à temperatura ambiente e caracterizados por diferentes técnicas ICP-OES, XRD, XPS, DLS, TEM, HRTEM, TEM/EDX, espectroscopias mid-IR, far-IR, e Raman.

Os **nanoclusters de rutênio(0)** resultantes hidrogenam facilmente **benzeno a ciclo-hexano** com 100% de conversão sob condições brandas (a 25°C e (42±1) psig de pressão inicial de H₂) com boa atividade catalítica (*TOF inicial*, 5430 h⁻¹) e *lifetime* (tempo de vida) longo.

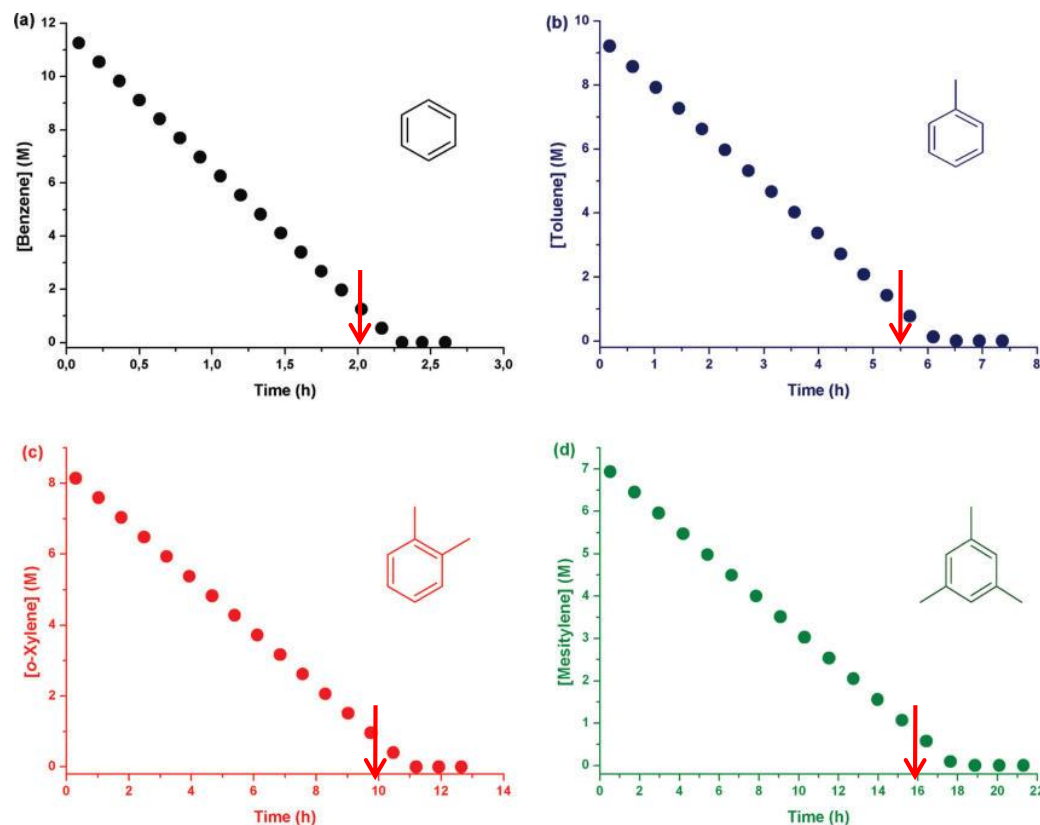
Também apresentam atividade catalítica excepcional na hidrogenação (livre de solvente) de aromáticos com substituintes metil, como **tolueno**, ***o*-xileno**, e **mesitileno** em idênticas condições. Além disso, eles são facilmente isoláveis e reusáveis, como catalisadores na hidrogenação de aromáticos. Quando reusados, **retêm ~ 92% de sua atividade catalítica inicial**, mesmo após a terceira corrida na hidrogenação do benzeno, nas mesmas condições experimentais.



Asteriscos indicam as bandas atribuídas ao cátion tetrametilamônio (TMA^+) em modos translacionais no espectro da nanozeólita-Y.

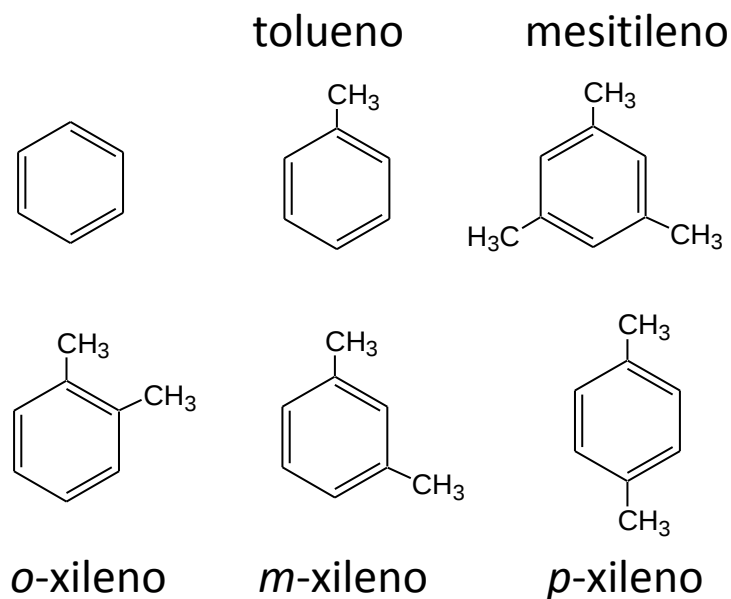
Diferentes tempos para hidrogenação de diferentes substratos

Gráficos de concentração de (a) benzeno, (b) tolueno, (c) *o*-xileno, e (d) mesitileno versus tempo para a hidrogenação de 1.0 mL de substrato catalisada por 100 mg de NFS-Ru(0) (com um conteúdo de rutênio de 0,27% em massa correspondendo a $2,7 \mu\text{mol}$ de Ru) a $(25 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ e (42 ± 1) psig de pressão inicial de H_2 .



Na série *benzeno, tolueno, o-xileno, e mesitileno*, a **velocidade de hidrogenação** decresce com o número crescente de grupos substituintes metil, devido ao efeito eletrônico no anel aromático pela adição de grupos metil (grupos metil aumentam a densidade eletrônica no anel aromático). Adicionalmente, a velocidade de hidrogenação mais baixa observada para o substrato *mesitileno* também pode ser explicada pelo chamado **diâmetro cinético** Lennard-Jones da molécula de mesitileno (7.6 Å), que é maior que a abertura da **supercage ou supercavidade** da **nanozeólita-Y** (7.4 Å).

Substrato sendo hidrogenado	Reação completa a
benzeno	2,2 h
tolueno	6,0 h
o-xileno	11 h
mesitileno	18 h



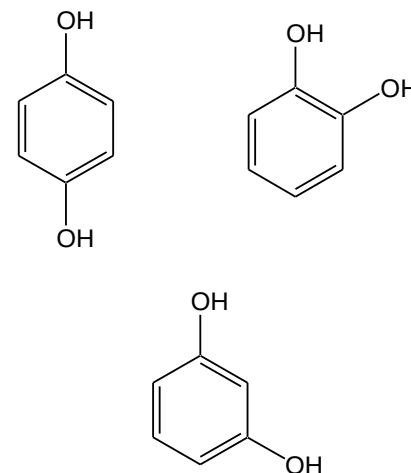
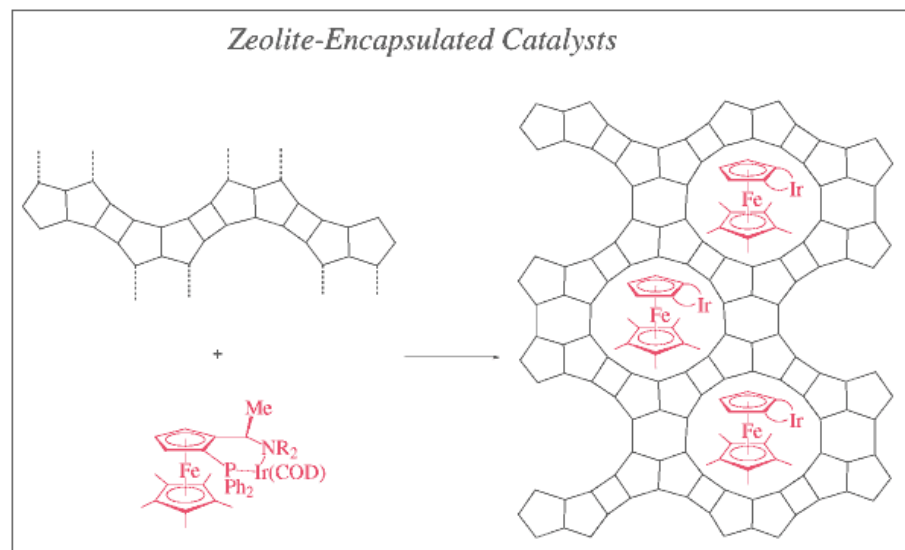
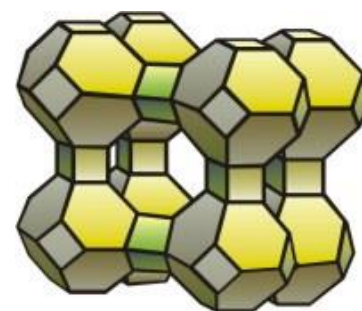
A **estrutura das zeólitas**, argilas e compostos correlatos, cheia de canais e cavidades de tamanho variável, permite **selecionar** quais os substratos que terão acesso ao centro catalítico (localizada nestas cavidades).

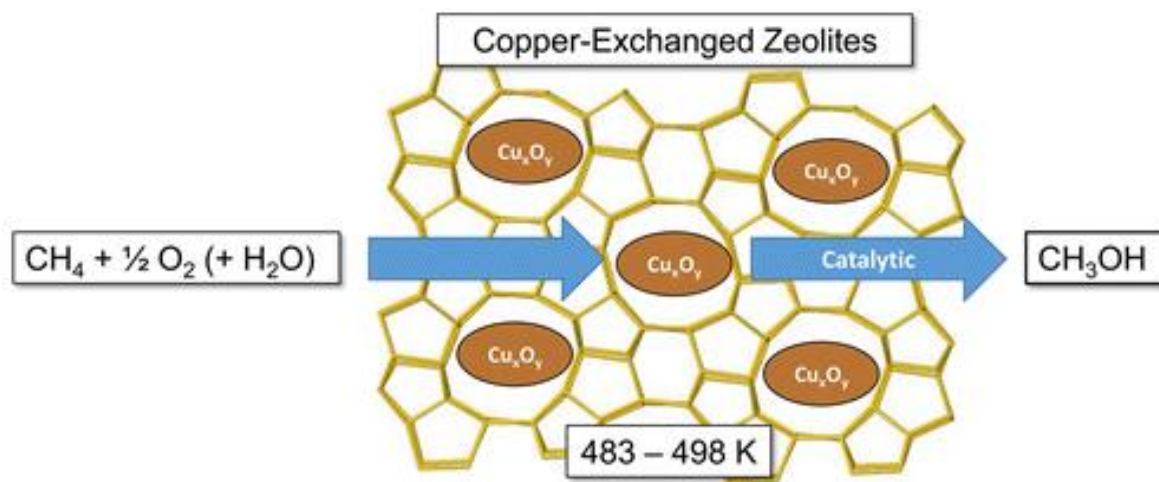
Se o **substrato** tem volume maior que o canal ou cavidade, ele não reage (não entra ou não sai), permitindo realizar **reações seletivas**.

Exemplo: **oxidação de hidroquinona e catecol**

às correspondentes quinonas;

ou **reações de xilenos** (*o*-, *m*- e *p*-metilbenzeno)





The direct catalytic conversion of methane to liquid oxygenated compounds, such as methanol or dimethyl ether, at low temperature using molecular oxygen is a grand challenge in C–H activation that has never been met with synthetic, heterogeneous catalysts. We report the first demonstration of direct, catalytic oxidation of methane into methanol with molecular oxygen over [copper-exchanged zeolites](#) at low reaction temperatures (483–498 K).

ACS Cent. Sci., **2016**, 2 (6), pp 424–429

DOI: [10.1021/acscentsci.6b00139](https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00139)

Referências:

1. T.L. Brown, H.E. LeMay Jr., B.E. Bursten e J.R. Burdge, *Química – uma ciência central*, Pearson-Prentice Hall, São Paulo, 2005, 9a. ed., cap. 14 – Cinética Química, p. 512-518.
2. Shriver & Atkins – *Química Inorgânica*, Bookman, 2008, 4a. Ed. (Tradução da 4a. ed. - Oxford Univ. Press, 2006 - D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller e F.A. Armstrong), cap. 25 – Catálise, p. 702.
3. *Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry*, *Chem . Soc. Rev .*, **2015**, 44 , 7044--7111
- 4*. *Q. Nova* 2001, 24 (6), 885-892 – *Modificação de Zeólitas para uso em Catálise*
- 5*. *Q. Nova* 1996, 19(1), 43-50 – *Zeólitas do tipo AIPO: síntese, caracterização e propriedades catalíticas*

*Artigos (em pdf) disponíveis no site da revista:

http://quimicanova.sbq.org.br/qn/QN_OnLine_Geral.htm