

CRISTALIZAÇÃO CONVENCIONAL DE ZEÓLITAS E INDUZIDA POR SEMENTES

Luiz H. Vieira, Mariana V. Rodrigues e Leandro Martins*

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Prof. Francisco Degni 55, Quitandinha, 14800-900 Araraquara – SP, Brasil

Recebido em 12/02/2014; aceito em 01/07/2014; publicado na web em 11/08/2014

SEED-ASSISTED BEHAVIOR OF ZEOLITE CRYSTALLIZATION. Seed-assisted synthesis of zeolites diminishes crystallization time and enables the industrial use of certain zeolites, which was conventionally unfeasible due to the complexity of synthesis and the cost of organic structure-directing agents. This study reports the primary results of zeolite crystallization in the presence of seeds, which are used as a substitute for organic compounds.

Keywords: zeolites; seeds; structure-directing agents.

INTRODUÇÃO

A história das zeólitas começou há cerca de 250 anos, em 1756, com a descoberta pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt (★1722-†1765) da estilbita, um mineral que parecia ferver quando levado a uma chama. Esta nova família de materiais foi chamada de zeólitas, cuja etimologia tem origem nas palavras gregas “zeo” e “lithos” que significam respectivamente “ferver” e “pedra”, ou seja “pedra que ferve”.¹ Por aproximadamente 200 anos, os cristais de zeólitas foram expostos em museus e utilizados como objetos de decoração por apresentar combinação de cristais muito bonitos e formas distintas. Com a descoberta de que as zeólitas poderiam ser obtidas por vias sintéticas, produzidas em laboratório e não apenas como constituintes de rochas vulcânicas surgiram descobertas e aplicações em muitas áreas.²

A definição atual rigorosa de zeólitas considera que são aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4) ligados entre si para formar subunidades e, finalmente, enormes redes poliméricas compostas por blocos idênticos, a que se dá o nome de células unitárias. A fórmula de uma célula unitária pode ser escrita como $M_{x/n}^{n+}(SiO_2)_y(AlO_2)_x$, na qual n é a valência do cátion de compensação, $x + y$ o número de tetraedros por célula unitária e y/x a razão atômica Si/Al.³ A denominação zeólita também requer a presença de, pelo menos, um átomo de Al por cela unitária.⁴

As zeólitas de ocorrência natural surgem de alteração hidrotérmica de lava vulcânica depositada, isto é, sob a influência da água em altas temperaturas. De acordo com Mascarenhas e colaboradores as alterações geológicas que originam as zeólitas são reações muito lentas, ocorrendo ao longo de milhares de anos, pois a cristalização desses materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em altas temperaturas e na presença de soluções salinas ou alcalinas.⁵ As primeiras tentativas de obtenção de zeólitas sintéticas imitavam as condições naturais, sendo realizadas em altas temperaturas e pressões por longos períodos. Essas condições drásticas foram substituídas por compostos de partida mais reativos, que produziam fontes oligoméricas de silício e alumínio menores e, conseqüentemente, os materiais de interesse em pouco tempo e em condições mais brandas.⁵ Adicionalmente, as zeólitas de ocorrência natural apresentam limitações, pois quase sempre apresentam fases impuras indesejáveis, sua composição química varia de um depósito para outro e também suas propriedades não são otimizadas para uma determinada aplicação.

As estruturas das zeólitas são designadas por um código de três letras maiúsculas de acordo com as regras estabelecidas pela Associação Internacional de Zeólitas, a IZA (sigla em inglês).⁶ Por exemplo, a sigla FAU refere-se à zeólita faujasita, em homenagem ao seu descobridor Barthélemy Faujas de Saint-Fond (★1741-†1819), um geólogo francês. Atualmente são conhecidas 206 estruturas zeolíticas, cada uma com um código diferente, compreendendo zeólitas naturais e sintéticas, ou seja, não encontradas na natureza e produzidas exclusivamente em laboratório. No Atlas de Estruturas Zeolíticas,⁷ publicado e frequentemente atualizado pela comissão de estruturas da IZA, estão atribuídos os códigos de três letras das novas estruturas independentemente de sua composição química.

Uma das grandes características das zeólitas foi demonstrada por Paul Burg Weisz (★1919-†2012) em 1960, sua propriedade de seletividade geométrica causada pelo efeito de peneira molecular de seus poros e cavidades de dimensões nanométricas.⁸ A descoberta de P. B. Weisz culminou em outras pesquisas na síntese de novas estruturas zeolíticas baseadas nesta propriedade. O primeiro processo industrial que empregou a seletividade de forma foi desenvolvido pela Mobil em 1968 e permitiu o craqueamento seletivo de alcanos lineares na produção de gasolina com uso da zeólita natural erionita (estrutura ERI). Atualmente, a maioria da gasolina mundial é produzida por um processo conhecido como FCC (sigla em inglês para “Fluid Catalytic Cracking”), que utiliza a zeólita faujasita (estrutura FAU), a qual apresenta combinação de propriedades adequadas: alta acidez e tamanhos de poros necessários ao craqueamento seletivo.⁹

A obtenção de zeólitas sintéticas puras, mais ativas e com propriedades distintas das naturais levou a um enorme número de descobertas e aplicações como catalisadores.¹⁰⁻¹² As zeólitas naturais e sintéticas podem ser submetidas a modificações, como por exemplo, pela inclusão de sítios ácidos fortes e/ou metálicos. A aplicação de zeólitas como catalisadores, principalmente na forma ácida, é marcante na indústria de petróleo devido à sua atividade na transformação de hidrocarbonetos em processos tais como: isomerização, alquilação, craqueamento e hidrocrackeamento. Em zeólitas de maior razão molar Si/Al, obtidas por síntese ou desaluminação pós-sintética, características de hidrofobicidade permitem a conversão de hidrocarbonetos oxigenados a parafinas e aromáticos.¹²

O entendimento dos processos de síntese de zeólitas permite aprimorar, desenvolver e controlar melhor o seu tempo de preparação, a qualidade da cristalização e tornar viável o emprego industrial de zeólitas cujas sínteses são complexas e de alto custo. Neste contexto, destaca-se o uso de sementes, pois os períodos de indução e de crescimento podem ser consideravelmente diminuídos, controlar a

*e-mail: leandro@iq.unesp.br

contaminação por outras estruturas zeolíticas e eliminar, parcial ou totalmente, o uso de compostos orgânicos empregados na síntese.

Este estudo buscou avaliar e discutir os principais resultados de estudos de cristalização de zeólitas na presença de sementes em virtude de sua importância e necessidade de conhecê-los melhor. Esta revisão está dividida em 4 partes: Nucleação e crescimento de zeólitas, síntese de zeólitas assistida por direcionadores orgânicos, síntese de zeólitas assistida por sementes e sínteses não convencionais com uso de sementes.

NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE ZEÓLITAS

O processo de cristalização de zeólitas envolve na etapa inicial a mistura de uma fonte de alumínio com uma fonte de silício em um meio aquoso alcalino com a formação de uma mistura reacional de aluminossilicato amorfo. A mistura reacional sofre um tratamento hidrotérmico em uma determinada temperatura por tempo conhecido (etapa A, Figura 1).¹³ As sínteses são realizadas em sistemas fechados e em batelada, e, portanto, a quantidade de sólido cristalino que é formado com o tempo varia de zero até finalmente 100 % no tempo final da síntese. Neste processo, a mistura reacional amorfa (etapa B, Figura 1) dissolve-se repondo os precursores em solução conforme eles são consumidos na cristalização. As sínteses são consideradas bem sucedidas quando se observa uma única fase de zeólita cristalina pura. A curva que representa a porcentagem de zeólita formada em função do tempo geralmente tem a forma sigmoide e é comumente chamada de “curva de cristalização da zeólita”.¹³⁻¹⁵

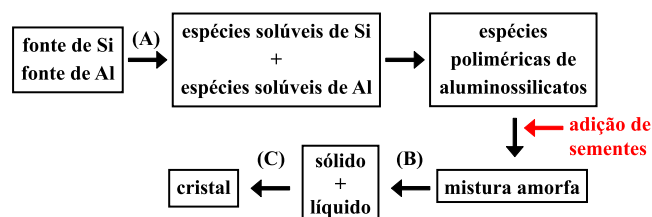


Figura 1. Etapas na síntese de uma zeólita

Os mecanismos de cristalização, cinéticos e termodinâmicos, vêm sendo estudados por décadas. Há concordância de que a maioria dos processos de cristalização em solução envolvem basicamente duas etapas principais: uma etapa de nucleação seguida da etapa de crescimento do cristal.¹⁶ A nucleação, que é a criação da menor entidade que pode ser reconhecida como tendo uma estrutura atômica cristalina, se forma por um mecanismo ou por vários, associados. O crescimento do cristal em solução, que é o aumento dos núcleos em tamanhos macroscópicos, envolve o transporte de solutos dissolvidos para a superfície do núcleo. Para que ocorra esta assimilação, os solutos se difundem por meio de uma camada de fluido estagnado existente ao redor das partículas em crescimento. O uso de ação mecânica como agitação, vibração, ultrassom etc., adiciona energia mecânica à solução, diminuindo a região de supersaturação com certa estabilidade cinética conhecida como zona metaestável e, conseqüentemente, diminuindo também a limitação difusional ao redor dos núcleos. As soluções em repouso possuem, sem exceção, regiões metaestáveis maiores do que aquelas com agitação. Os cristais zeolíticos crescem mais rápido quando bem nutridos com reagentes, desta forma a agitação da solução é fator preponderante para a manutenção de um gradiente uniforme de concentração ao redor do cristal.

Existem duas possibilidades de mecanismos que são considerados importantes na síntese de zeólitas, descritos nas etapas B e C na Figura 1, que são: (1) dissolução dos precursores oligoméricos em unidades menores, com subsequente fornecimento de reagentes

mais reativos em fase líquida, que formarão os núcleos que crescerão até a formação definitiva dos cristais zeolíticos ou (2) transformação no estado sólido da mistura reacional amorfa que se organiza para a formação dos cristais. Estas duas rotas podem ocorrer separada ou simultaneamente na síntese das zeólitas.¹⁴

A nucleação de partículas de uma nova fase é normalmente classificada em duas classes: nucleação homogênea e nucleação heterogênea.¹⁶ Considera-se nucleação homogênea aquela que ocorre no sistema material sem a interferência de agentes estranhos ao mesmo e a nucleação heterogênea aquela que ocorre com a interferência de agentes estranhos.

A diferença entre os átomos presentes no núcleo crítico formado nos primeiros instantes do cristal e aqueles presentes em solução é que no líquido ocorrem no máximo ordenações de curto alcance dos átomos e no núcleo crítico ocorrem ordenações de longo alcance seguindo a célula unitária característica da zeólita. Quando os átomos no cristal forem mais estáveis do que aqueles em solução as ordenações microscópicas dos núcleos irão induzir a incorporação de átomos da solução a crescer e dar origem aos cristais. No caso da nucleação homogênea essas partículas iniciais surgem na solução sem a interferência de qualquer agente estranho à mesma.¹⁵

A nucleação heterogênea é aquela que ocorre com a interferência de agentes externos. Estes agentes nucleantes, que são denominados genericamente de substratos, podem ser, por exemplo, partículas de impurezas (principalmente aquelas isomorfas à substância cristalizada) e agentes nucleadores adicionados na forma de pó à mistura reacional. O surgimento de núcleos do cristal envolve o movimento, por difusão, de átomos e o seu arranjo de acordo com a estrutura cristalina característica do cristal, e o crescimento dessas partículas envolve o movimento de átomos em direção à mesma, através da sua interface até sua superfície. O crescimento se dá pela anexação de unidades de crescimento, que são espécies presentes na solução, ou seja, íons solvatados, pares iônicos e aglomerados polinucleares capazes de reagirem no sítio de crescimento produzindo elementos que serão parte da estrutura cristalina.¹⁵ O breve enfoque termodinâmico a seguir permite compreender um pouco do processo de nucleação homogênea e o conseqüente crescimento dos cristais.¹⁶

Como o cristal zeolítico apresenta uma energia livre menor que os seus constituintes na mistura reacional (isto é, mais reativo), ao volume do cristal formado está associado um abaixamento local de energia. A estabilidade da partícula pode ser associada ao seu raio, ou seja, partículas que surgem com um raio menor que um determinado valor, denominado raio crítico, não adquirem estabilidade e são chamadas de germens (Figura 2), e partículas que surgem com raio maior que o raio crítico podem ser consideradas estáveis e constituem, então, os núcleos do cristal.

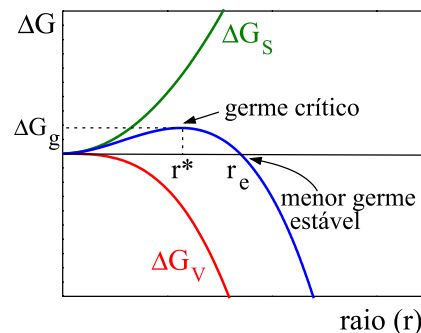


Figura 2. Evolução da energia livre na formação de um cristal. Adaptado da ref. 16

A variação da energia livre ΔG que resulta da nucleação do cristal é a soma de dois termos: $\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$.¹⁶ Nesta equação o termo

ΔG_s é positivo e representa a energia necessária para a formação da interface sólido-líquido. Este termo é função da tensão interfacial sólido-líquido e da superfície S do sólido, por isto utiliza-se o subscrito S . O termo ΔG_v é a energia liberada pela nucleação dos íons da fase aquosa que formam o cristal, resultando em um cristal com volume V e raio médio r . A Figura 2 mostra a evolução da energia livre na formação de um precipitado esférico de raio r . Nota-se que para valores muito baixos de r , a energia livre total (ΔG) é maior que zero, pois predomina a energia de formação da interface sólido-líquido, $\Delta G_s > 0$. A energia total livre passa por um valor máximo onde $r = r^*$, chamado de raio do germe crítico. Este valor indica a energia mínima que se deve fornecer ao sistema para que a nucleação comece a ocorrer. Esta barreira, também chamada de energia de ativação para nucleação, é superada após certo período de indução da mistura de cristalização com formação do germe crítico, que representa o estado ativado da cristalização e, portanto, o núcleo menos estável do sistema. Os núcleos que eventualmente consigam atingir esse estágio tendem a crescer, pois isso implica na diminuição da energia livre. A partir do raio r_c , o processo de formação do cristal é espontâneo, pois $\Delta G < 0$. Os núcleos de cristais em geral não se redissolvem quando superam o raio crítico, mantendo-se inalterados até que condições diferentes de composição química, concentração ou pH os permitam redissolver.¹⁶

A adição de sementes na síntese de zeólitas facilita em muitos aspectos o processo como será descrito nos itens a seguir, pois os aglomerados polinucleares em solução encontram já no início da síntese sítios de crescimento, aos quais serão incorporados e farão parte da estrutura cristalina.

SÍNTESE DE ZEÓLITAS ASSISTIDA POR DIRECIONADORES ORGÂNICOS

Com base na importância industrial das zeólitas e também no interesse científico que surgiu em virtude de sua complexidade estrutural e variedade de composições químicas, um esforço considerável tem sido empregado no aperfeiçoamento da compreensão dos fenômenos fundamentais da síntese de zeólitas e que podem ser usadas para controlá-la. As zeólitas são geralmente sintetizadas em condições hidrotérmicas, utilizando-se uma mistura reacional em meio alcalino e temperaturas entre 80 e 200 °C, de acordo com as etapas descritas na Figura 1. A adição de sementes, assunto que será tratado posteriormente e na figura está representada em vermelho, geralmente é feita após a etapa de formação das espécies poliméricas na mistura de síntese. Muitas zeólitas podem ser sintetizadas utilizando-se exclusivamente reagentes inorgânicos, e todas as estruturas estudadas até 1961, tal como as estruturas LTA e FAU, foram obtidas desta maneira. Entretanto, no início dos anos de 1960 vários procedimentos de síntese começaram a empregar compostos orgânicos, especialmente sais de amônio quaternário (R_4N^+). Estes compostos foram chamados de direcionadores de estrutura, pois há muitas evidências de que as estruturas zeolíticas se formam ao seu redor, em alguns casos encapsulando-os de forma permanente e induzindo a formação de uma estrutura zeolítica específica. Este efeito de encapsulamento do direcionador nas primeiras unidades de construção das zeólitas é também chamado de clatrato, em referência aos hidratos de metano que são abundantes em sedimentos submarinhos. Este comportamento de direcionamento dos poros indica que há uma restrição na escolha do composto orgânico, pois apenas alguns atenderiam às restrições de confinamento e impedimentos estéricos específicos para cada poro e/ou cavidade. A remoção deste composto orgânico da zeólita formada é feita por decomposição com tratamento térmico em altas temperaturas e na presença de oxigênio.¹⁷

Os direcionadores orgânicos de estrutura, tal como os sais de amônio quaternários, impõem certa restrição à densidade de cargas

da estrutura zeolítica, pois eles atuam também como cátions de compensação da estrutura zeolítica. O resultado desta interação do direcionador catiônico com a estrutura zeolítica aniônica é a formação de zeólitas com elevada razão Si/Al, característica que é importante para algumas aplicações principalmente catalíticas.

O primeiro cientista a realizar síntese de uma zeólita em laboratório foi o químico francês Henri Sainte-Claire Deville (★1818-†1881), que sintetizou a estrutura LEV, em 1862, em homenagem ao mineralogista francês Armand Levy (★1794-†1841). No entanto, devido à ausência de métodos de caracterização confiáveis na época, foi impossível verificar o sucesso do experimento que se confirmou apenas muitos anos mais tarde. Apesar desse fato, apenas dois cientistas que atuaram a partir da década de 1940 são considerados os fundadores da síntese de zeólitas: Richard Maling Barrer (★1910-†1996) e Robert M. Milton (★1920-†2000).

No início dos anos de 1940, R. M. Barrer iniciou os seus estudos na transformação de minerais submetidos à ação de soluções salinas concentradas em altas temperaturas, entre 170 e 270 °C. Utilizando-se desta metodologia, em 1948, ele obteve a primeira zeólita sintética, a zeólita com estrutura KFI. A partir deste momento foram várias as suas contribuições para a química de zeólitas.

No ano de 1949, R. Milton começou os seus estudos sobre síntese de zeólitas nos laboratórios da Linde. O uso de reagentes de partida mais reativos permitiu o uso de condições mais brandas de reação, ou seja, menores valores de temperatura e de tempo. O avanço que se seguiu foi impressionante e por volta de 1953, R. Milton e seus colegas já haviam sintetizados 20 estruturas zeolíticas distintas, incluindo 14 estruturas exclusivamente sintéticas.

Em 1961, o uso de bases orgânicas, como cátions de amônio quaternário, com a função de direcionador orgânico, adicionados à síntese, possibilitou a síntese de zeólitas de alta razão Si/Al como a zeólita BEA, também não conhecida como mineral natural. O uso destes elementos orgânicos teve grande impacto sobre o desenvolvimento das sínteses de novas estruturas. Em 1972 foi sintetizada pela Mobil a zeólita ZSM-5 de estrutura MFI e descobriu-se que a mesma era capaz de transformar metanol em gasolina despertando grande interesse científico sobre esta zeólita. A sigla ZSM refere-se a “Zeolite Socony Mobil”, e Socony a “Standard Oil Company of New York”.

Existem duas explicações acerca da função dos compostos orgânicos na síntese de zeólitas: a de efeito químico e de efeito direcionador. O efeito químico refere-se a um conjunto de propriedades tal como a formação de um par iônico da sílica coloidal aniônica com os compostos orgânicos, geralmente catiônicos no pH de síntese, na faixa de 10 a 12. As espécies orgânicas de aminas e hidróxidos quaternários de amônio elevam o pH da solução e assim aumentam também a solubilidade da sílica. O efeito direcionador refere-se ao comportamento do composto orgânico de organizar ao seu redor a rede cristalina do ânion aluminossilicato. Existem controvérsias acerca da possibilidade dos dois efeitos existirem independentemente. Uma característica geral destes compostos é a sua preferência pelas espécies iônicas formadoras da rede zeolítica, tanto que a descoberta da zeólita MFI só foi possível com o uso destes compostos.

A Tabela 1 mostra um levantamento realizado no “Verified Syntheses of Zeolitic Materials” com vinte estruturas zeolíticas diferentes que empregam direcionadores orgânicos na síntese;¹⁸ nota-se que um mesmo direcionador pode originar diferentes estruturas zeolíticas, o que dependerá da composição química da mistura reacional bem como do tempo e temperatura de síntese empregados.

Os direcionadores estruturais orgânicos são geralmente os reagentes de maior custo na síntese de zeólitas e muito frequentemente tóxicos. Os usos destes compostos orgânicos aumentam também o custo e a complexidade de uma operação industrial, cuidados com o meio ambiente e produção de outros compostos químicos desconhecidos

Tabela 1. Alguns exemplos de estruturas zeolíticas e direcionadores de estrutura orgânicos empregados¹⁸

Estrutura zeolítica formada	Direcionador orgânico de estrutura	Sigla do direcionador
AFI	hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantanamônio	BTMAOH
ANA	trietanolamina	TEA
BEA	hidróxido de tetraetilamônio	TEAOH
CHA	hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantanamônio	BTMAOH
EAB	hidróxido de tetrametilamônio	TMAOH
EMT	1,4,7,10,13,16-hexa-oxaciclo-octadecano (18-Coroa-6)	18-CROWN-6
EUO	brometo de hexametilenimina	HMIBr
FAU ^a	1,4,7,10,13,-penta-oxaciclo-pentatadecano (15-Coroa-5)	15-CROWN-5
FER	etilenediamina	EDA
KFI	1,4,7,10,13,16-hexa-oxaciclo-octadecano (18-Coroa-6)	18-CROWN-6
LEV	quinuclidina	QNU
LEV	hidróxido de (2-hidroxietil)trimetilamônio	DEDMAOH
LTA	hidróxido de tetrametilamônio	TMAOH
MAZ	brometo de tetrametilamônio	TMABr
MFI	hidróxido de tetrapropilamônio	TPAOH
MTN ^b	cloreto de trimetilamônio e de tetrametilamônio	TrMACI e TMACI
MTT	pirrolidina	PIR
MTW	brometo de metiltrietilamônio	MTAM
MWW	hexametilenimina	HMI
OFF	cloreto de tetrametilamônio	TMACI
PAU	hidróxido de tetraetilamônio	TEAOH
RHO	1,4,7,10,13,16-hexa-oxaciclo-octadecano (18-Coroa-6)	18-CROWN-6
RTH	1,2,2,6,6-pentametilpiperidina	PMP

a. síntese em alta razão Si/Al, b. mistura de direcionadores.

oriundos de decomposição dos direcionadores na calcinação. Há ainda os inconvenientes de decomposição incompleta do direcionador orgânico e a permanência de resíduos de coque, queima ineficiente e formação de vapor de água em altas temperaturas ocasionando agregação irreversível dos cristais e alteração da composição química, ou seja, da razão molar Si/Al na estrutura.

SÍNTESE DE ZEÓLITAS ASSISTIDA POR SEMENTES

Como já mencionado o mecanismo de formação de zeólitas é bastante complexo. Cada uma das etapas apresentadas na Figura 1 envolve um grande número de espécies reativas de diferentes solubilidades que participam de várias reações de polimerização-despolimerização e processos de nucleação e crescimento. A avaliação e entendimento dos aspectos moleculares e cinéticos da cristalização estão em estudo desde o início da descoberta da síntese hidrotérmica de zeólitas. O entendimento destes processos permite aprimorar e desenvolver estruturas zeolíticas ou controlar melhor o tempo e qualidade dos processos de cristalização, tornando viável o emprego industrial de zeólitas ainda sem potencial de aplicação, inviabilizados pelo alto custo e complexidade da síntese.¹⁹

A Figura 3 mostra uma representação da cinética de cristalização, que pode ser dividida em duas fases: o período de indução e o período de crescimento. Uma vez formados os primeiros cristais

no período de indução, pequenos fragmentos desses cristais podem transformar-se também em novos núcleos e acelerar o crescimento do cristal. O tempo de indução é um evento importante no processo de cristalização e é definido como o tempo transcorrido desde o estabelecimento da supersaturação até a formação e crescimento a um tamanho detectável dos núcleos, medido em diferentes níveis de supersaturação e temperatura. A detecção dos núcleos da nova fase está sujeita a várias interpretações, pois a determinação temporal do seu surgimento pode depender da observação visual dos primeiros cristais ou a mudança de alguma propriedade da solução, como turbidez por exemplo. Observa-se na Figura 3 que ao final do período de indução há um consumo mais rápido dos reagentes e início de crescimento abrupto no tamanho dos cristais, com formação típica de uma curva sigmoide (curva 3, Figura 3).¹⁷

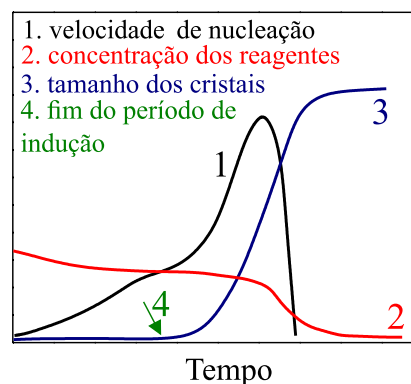


Figura 3. Esquema representando a velocidade de nucleação, a concentração dos reagentes, o tamanho dos cristais e o fim do período de indução

A primeira evidência experimental do surgimento de núcleos de zeólitas durante o período de indução foi feita com o uso de difração de elétrons.²⁰ Outros estudos seguiram-se com a utilização da mesma técnica de caracterização. Sabendo-se que a estrutura cristalina das zeólitas é capaz de exibir difração de elétrons, mesmo que para aglomerados de poucas células unitárias, Tsuruta,²¹ Gora,²² Subotić,²³ Kosanović²⁴ e colaboradores mostraram a formação de uma fase ordenada no meio reacional mesmo na existência de apenas material amorfo à difração de raios X. Nove anos após a observação da presença de material parcialmente cristalino na mistura reacional por difração de elétrons, Thomas e Bursill²⁵ publicaram a primeira imagem de microscopia eletrônica de transmissão em que mostravam claramente a presença de ilhas de zeólita LTA envolvida por uma grande quantidade de material amorfo.

Existem muitas formas de influenciar a cinética de nucleação de zeólitas. Uma delas envolve a adição de sementes, que é um método conhecido desde meados de 1960. A principal consequência que se observa de imediato em uma síntese com adição de sementes é a diminuição significativa do tempo de indução, pois as sementes fornecem prontamente os núcleos para o crescimento dos cristais e aumento da “velocidade de cristalização”, definida como a inclinação da curva de cristalização. Neste caso, a função da mistura é fornecer os nutrientes para o crescimento dos cristais. Existem três possibilidades de atuação das sementes que são: (1) crescimento epitaxial das sementes, (2) desprendimento de cristallitos das sementes que migram para a mistura de síntese e crescem e (3) nucleação na superfície da semente de cristais coloidais de zeólitas e crescimento como cristais menores aderidos a esta superfície, ou seja, cristais “filhos” colados ao cristal “mãe” (as sementes), que é completamente distinguível em tamanho e algumas vezes também em morfologia dos cristais filhos (Figura 4).^{19,26-28} Os cristais filhos crescem radialmente como dendrímeros, de forma repetitiva, a partir do cristal polinuclear. Neste

caso, observações feitas por microscopia podem indicar sinais de agressão ao cristal mãe como resultado de processo de redissolução pontual do cristal.¹⁹

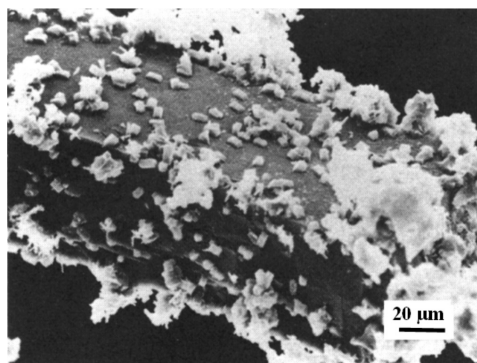


Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um grão de semente de zeólita MFI após período de 6 dias de reação com uma solução diluída de composição molar $1,0 \text{ TPA}_2\text{O} : 89,7 (\text{NH}_4)_2\text{O} : 1123 \text{ H}_2\text{O}$ (reproduzido da ref. 27 com permissão da Elsevier)

Uma característica dos cristais dendríticos que pode ser vista como uma vantagem importante em relação aos cristais convencionais utilizados como sementes é a estreita faixa de tamanho conseguida na sua preparação conforme mostra a Figura 4.²⁷ No caso da Figura 5 os cristais filhos de uma zeólita MWW não estão aderidos ao cristal mãe, mas notadamente percebe-se a formação de cristais menores e com estreita distribuição de tamanhos.²⁸

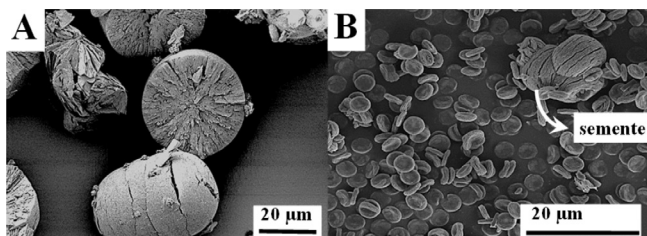


Figura 5. (A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da zeólita MWW sintetizada em 25 dias e utilizada como macro semente e em (B) visualização deste grão de semente que originou cristais menores de MWW após período de 4 dias de reação com uma solução de composição molar $30 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ NaAl}_2\text{O}_3 : 6 \text{ NaOH} : 18 \text{ HMI} : 900 \text{ H}_2\text{O}$ ²⁸

Na mistura reacional que contém sementes, ocorre ainda, a competição entre o crescimento de núcleos de sementes e daqueles provenientes de nucleação homogênea da mistura. Há pouca concordância em prever qual o mecanismo dominante, no entanto não há dúvidas de que a presença de sementes diminui o período de indução e aumenta a velocidade de crescimento dos cristais zeolíticos. Em casos particulares, alguns compostos adicionados com o intuito de atuar como sementes podem não ter qualquer influência na síntese, pois podem permanecer inertes e não contribuir para a cinética de cristalização ou se dissolver completamente sendo incorporadas à mistura de síntese.

As técnicas que utilizam sementes podem ser classificadas em duas categorias, com base no tamanho das sementes e sua origem:

(i) Micro sementes - que é a transferência de sementes submicroscópicas, de dimensões tão pequenas que impossibilita distingui-las individualmente por meio de técnicas tal como microscopia eletrônica; são transferidas via uma mistura de pré-síntese.

(ii) Macro sementes - que é a transferência de cristais constituídos de dimensões microscópicas.

A adição de sementes é uma ferramenta importante na síntese

de diversos precipitados cristalinos incluindo as zeólitas. Os cristais nucleados anteriormente são utilizados como sementes e introduzidos em uma mistura de síntese com baixo grau de supersaturação. Este procedimento é bastante utilizado por pesquisadores de diversas áreas incluindo aqueles que utilizam micro-organismos em seus estudos. A semente é o método pelo qual se transfere inóculos bacterianos de um meio de cultura ou material a ser analisado para outro meio de cultura. No levantamento realizado e apresentado na Tabela 2, observa-se que a quantidade típica de semente utilizada na síntese de zeólitas é baixa, entre 1 e 5% em massa, mas às vezes ela ultrapassa o valor de 10%. O importante é o fornecimento de uma quantidade suficiente de área de superfície das sementes para alterar a velocidade normal de cristalização. Podem-se listar três efeitos que são desejados com a adição de sementes: (1) diminuição do tempo de síntese, (2) direcionamento do processo de cristalização para uma determinada estrutura zeolítica e, conseqüentemente, evitar a formação de contaminantes e (3) diminuição ou completa ausência no uso dos direcionadores orgânicos de estrutura.

A adição de sementes de uma zeólita em particular força a solução a produzir a estrutura zeolítica da semente, em detrimento da estrutura que se formaria naturalmente nesta solução na sua ausência. Por exemplo, Mirskii e Pirozhko⁵⁰ adicionaram a zeólita LTA a uma solução que deveria permitir a preparação zeólita SOD, mas obteve-se zeólita LTA e o inverso também foi testado, o uso de semente da zeólita SOD em um meio reacional de formação de LTA e a estrutura zeolítica da semente prevaleceu. Por fim, eles adicionaram cristais de MOR ao meio de uma zeólita FAU, formando-se a zeólita MOR. No trabalho de Dutta e Bronić,¹³ a adição de zeólita FAU em um meio de síntese de baixa razão Si/Al promoveu a formação de zeólita GIS. A primeira explicação para este caso foi a existência de contaminação da semente de FAU por GIS e a segunda, a dissolução da zeólita FAU em pH elevado leva a formação de zeólita GIS.

Curiosamente, há exemplos de sínteses de zeólitas que podem ser realizados somente na presença de sementes,⁵¹ como por exemplo a zeólita NAT.⁵² Por outro lado, no estudo realizado por Culfaz e Sand⁵³, nas condições de síntese empregadas, eles verificaram que a adição de zeólita FAU ao meio reacional da zeólita FAU não alterou o período de indução e nem mesmo as velocidades de nucleação e crescimento.⁵⁴ Estes dois exemplos sugerem que há limites extremos de síntese de zeólitas com o uso de sementes, em que em um deles o uso de sementes é compulsório e em outro a adição não é relevante.

Outro fator importante a ser considerado é o tempo de envelhecimento da mistura reacional após a adição de todos os reagentes, que é o tempo que se deixa a mistura reacional (sob agitação ou não) em baixa temperatura antes de seguir para a reação em temperaturas elevadas. Este tempo permite a formação de núcleos, mesmo que em velocidades muito baixas, que são posteriormente ativados na temperatura de reação. Esta etapa de envelhecimento é algumas vezes necessária para o sucesso da cristalização, como por exemplo, no caso da zeólita FAU,⁵⁵ em que resultou em completa cristalização até mesmo em temperatura ambiente.⁵⁶ Quando os núcleos são formados durante o período de envelhecimento, ao aquecer a mistura reacional na temperatura de cristalização obtém-se o mesmo efeito como se as sementes tivessem sido adicionadas. Então, pode-se notar uma similaridade entre o envelhecimento da síntese à temperatura ambiente e a adição física de macro-sementes de zeólitas constituídas ou de micro-sementes de uma pré-mistura. A vantagem na adição de sementes é que se economiza o tempo de envelhecimento.

Com o objetivo de realizar um estudo simultâneo sobre a presença e ausência de sementes na síntese de zeólitas, Bronić e Dutta^{13,57} criaram um reator especial que foi dividido ao meio por uma membrana com poros de 200 nm. Em um dos lados deste reator foi colocada a mistura de síntese e no outro as sementes de FAU, separadas pela

Tabela 2. Condições típicas de síntese de zeólitas com o uso de sementes; as siglas dos direcionadores que aparecem na composição da mistura reacional das sínteses e das sementes estão indicadas na Tabela 1

Estrutura	Composição da síntese	Massa de semente (%)	Composição da semente	Tempo (h)	T (°C)	Ref.
AFI	1Al ₂ O ₃ :1,3P ₂ O ₅ :0,8TEA:160H ₂ O	NI ^a	1SiO ₂ :1Al ₂ O ₃ :0,8P ₂ O ₅ :3,5TEA:50 H ₂ O ^e	6 ^c (12) ^d	180 (150)	29
ANA	1SiO ₂ :0,09Al ₂ O ₃ :2,2Na ₂ O:73H ₂ O	1	1SiO ₂ :0,09Al ₂ O ₃ :0,7Na ₂ O:78H ₂ O ^e	24 (3)	200 (170)	30
BEA	1SiO ₂ :0,02Al ₂ O ₃ :0,15TEAOH:10H ₂ O	33	Estrutura BEA (Si/Al = 21) ^f	15 (2)	135 (125)	31
CHA	1SiO ₂ :0,03Al ₂ O ₃ :0,05Na ₂ O:0,25BTMAOH:5H ₂ O	2 a 10	Estrutura CHA (Si/Al = 16) ^f	96 (168)	95 (125)	32
EUO	1SiO ₂ :0,02Al ₂ O ₃ :0,002Na ₂ O:0,001HMBR:0,6H ₂ O	2,5	Estrutura EUO (Si/Al = 110) ^f	144 (60)	170 (160)	33
FAU	1SiO ₂ :0,02Al ₂ O ₃ :10Na ₂ O:640H ₂ O	NI	1SiO ₂ :0,29Al ₂ O ₃ :1,36Na ₂ O:1,43TEA:130H ₂ O ^e	8 (8)	90 (100)	34
FER	1SiO ₂ :0,05Al ₂ O ₃ :0,1Na ₂ O:20H ₂ O	10 ^b	Estrutura FER (Si/Al = 10) ^f	240 (2)	177 (130)	35
HEU	1SiO ₂ :0,22Al ₂ O ₃ :0,06NaOH:0,3KOH:12H ₂ O	10	Estrutura HEU (origem natural) ^f	... (60)	... (180)	36
LEV	1SiO ₂ :0,023Al ₂ O ₃ :0,36Na ₂ O:1,5C ₂ H ₅ OH:35H ₂ O	1,5	1SiO ₂ :0,04Al ₂ O ₃ :0,04Na ₂ O:0,5DEDMAOH:10H ₂ O ^e	60 (72)	170 (120)	37
LTA	1SiO ₂ :0,74Al ₂ O ₃ :3,7Na ₂ O:162H ₂ O	NI	1SiO ₂ :0,52Al ₂ O ₃ :1,64Na ₂ O:66,5H ₂ O ^e	4 (12)	100 (86)	38
MFI	1SiO ₂ :0,03Al ₂ O ₃ :0,12Na ₂ O:28 H ₂ O	NI	Estrutura MFI (Si/Al não informado) ^f	40 (48)	180 (180)	39
MTN	1SiO ₂ :0,04Al ₂ O ₃ :1NH ₄ F:0,5TMACl	0,9	1SiO ₂ :0,27Na ₂ O:0,18H ₂ SO ₄ :0,29TrMA:0,29TMACl:62H ₂ O ^e	336 (144)	200 (210)	40
MTT	1SiO ₂ :0,006Al ₂ O ₃ :0,13NaOH:1,7TMA:45H ₂ O	1	1SiO ₂ :0,006Al ₂ O ₃ :0,13NaOH:1,68TMA:45H ₂ O ^e	50 (6)	180 (180)	41
MTW	1SiO ₂ :0,03Al ₂ O ₃ :0,15Na ₂ O:11H ₂ O	1 a 10 ^b	1SiO ₂ :0,0125Al ₂ O ₃ :0,0125:Na ₂ O:0,125TEA ₂ O:13H ₂ O ^e	144 (36)	140 (165)	42
MWW	1SiO ₂ :0,02NaAlO ₂ :0,16NaOH:0,44HMI:45H ₂ O	10 ^b	1SiO ₂ :0,02NaAlO ₂ :0,16NaOH:0,44HMI:45H ₂ O ^e	168 (144)	150 (135)	43
OFF/ERI	1SiO ₂ :0,02Al ₂ O ₃ :0,4Na ₂ O:0,06K ₂ O:28H ₂ O	5	1SiO ₂ :0,02Al ₂ O ₃ :0,37Na ₂ O:0,02K ₂ O:29,5H ₂ O ^e	20 (2)	160 (180)	44
PAU	1SiO ₂ :0,11Al ₂ O ₃ :0,07Na ₂ O:0,14(TEA) ₂ O:15H ₂ O	3,6	1SiO ₂ :0,08Al ₂ O ₃ :1,07Na ₂ O:21,4H ₂ O ^e	456 (528)	100 (100)	45
MOR	1SiO ₂ :0,01Al ₂ O ₃ :0,30Na ₂ O:20H ₂ O	10 ^b	Estrutura MOR (Si/Al = 36) ^f	24 (12)	170 (140)	46
SZR	1SiO ₂ :0,05Al ₂ O ₃ :0,4KOH:0,12TEAOH:24H ₂ O	0,1	1SiO ₂ :0,012Al ₂ O ₃ :0,47KOH:0,10TEAOH:38H ₂ O ^e	96 (72)	180 (160)	47
MRE	1SiO ₂ :0,08Na ₂ O:0,1TMACl:40H ₂ O	1 ^b	1SiO ₂ :0,08Na ₂ O:0,1DTMABr:40H ₂ O ^e	40 (40)	170 (170)	48
RTH	1SiO ₂ :0,005Al ₂ (SO ₃) ₂ :0,25H ₃ BO ₃ :0,5PMP:2,0EDA:100H ₂ O	2	1SiO ₂ :0,338B ₂ O ₃ :2EDA:0,775PMP:149H ₂ O ^e	2112 (168)	160 (170)	49

a. NI: Valores não informados; b. Porcentagem em massa referente a fonte de sílica; quando não especificado refere-se a porcentagem mássica de toda a mistura reacional; c. Valores de temperatura de síntese retirados do "Verified Synthesis of Zeolitic Materials";¹⁸ d. Os valores entre parêntesis referem-se às condições de síntese na presença de sementes; e. síntese utilizando-se micro sementes; f. síntese utilizando-se macro sementes.

membrana que permitia apenas a passagem dos reagentes. O rendimento em zeólita foi consideravelmente maior do lado que continha as sementes, indicando que as espécies reativas solúveis atravessam a membrana para crescerem sobre os núcleos gerados pela semente. Ao contrário, as sementes ou unidades submicroscópicas geradas por um processo de dissolução-recristalização total ou parcial das sementes não atravessaram para o lado da mistura reacional, pois os possíveis núcleos que se formam foram maiores do que as aberturas de 200 nm da membrana.

A Figura 6 mostra o efeito da adição de sementes na cristalização da zeólita FAU, seja em diferentes porcentagens mássicas com o mesmo tamanho médio de cristais de 0,2 μm (Figura 6A) ou adição de 2,6% em massa de sementes com diferentes raios médios (Figura 6B).⁵⁸ Nota-se que a cristalização ocorreu mais rapidamente de forma proporcional à área de superfície adicionada, seja na forma de maior quantidade de semente ou na diminuição do seu tamanho para massa constante. O trabalho de Valtchev e colaboradores⁵⁹ mostra um estudo com o uso de sementes de zeólita FAU com tratamento triboquímico, ou seja, as sementes foram modificadas quimicamente e mecanicamente por ação em um moinho de bolas em diferentes tempos (8, 15 e 30 min). Este tratamento diminuiu consideravelmente o tempo de síntese da zeólita, com um efeito muito parecido com o da Figura 6B de diminuição do tamanho de partículas. No entanto, para um tempo muito longo de ação do moinho de bolas, *i.e.* 30 min, as sementes

foram totalmente ineficientes, em consequência da amorfização de sua estrutura cristalina.

Em 2006 apareceu o primeiro estudo sobre a síntese da zeólita MWW na presença de sementes.⁴³ A zeólita de estrutura MWW é um dos materiais mais interessantes entre as zeólitas sintetizadas até hoje, isto ocorre porque apresenta dois sistemas de canais independentes acessíveis por anéis de 10 membros, com formação de semicavidades na superfície dos cristais. Para aumentar a contribuição das semicavidades, a zeólita MWW foi esfoliada produzindo a zeólita conhecida como ITQ-2. O processo envolve o preenchimento do espaço entre as lâminas da MWW com um material orgânico, provocando a expansão. Após isso, com o auxílio do ultrassom, causa-se a desorganização do material em folhas cristalinas finas. No estudo relatado por Diaz e colaboradores foi realizada a síntese da zeólita MWW com sementes de estrutura MWW, os autores observaram pouca mudança na curva de cristalização.⁴³ Entretanto, com o uso da zeólita MWW esfoliada (ITQ-2) o período de indução foi bastante diminuído e o rendimento de cristais foi alto, já nas primeiras horas de reação. A explicação foi a maior facilidade que as lâminas têm de crescer longitudinalmente e por superposição de lâminas ao contrário da zeólita precursora.⁶⁰ Há ainda a contribuição dos tamanhos das sementes, o que já foi mencionado; as lamelas são cristais de dimensões menores e apresentam maior área específica em comparação com os cristais precursores de MWW.

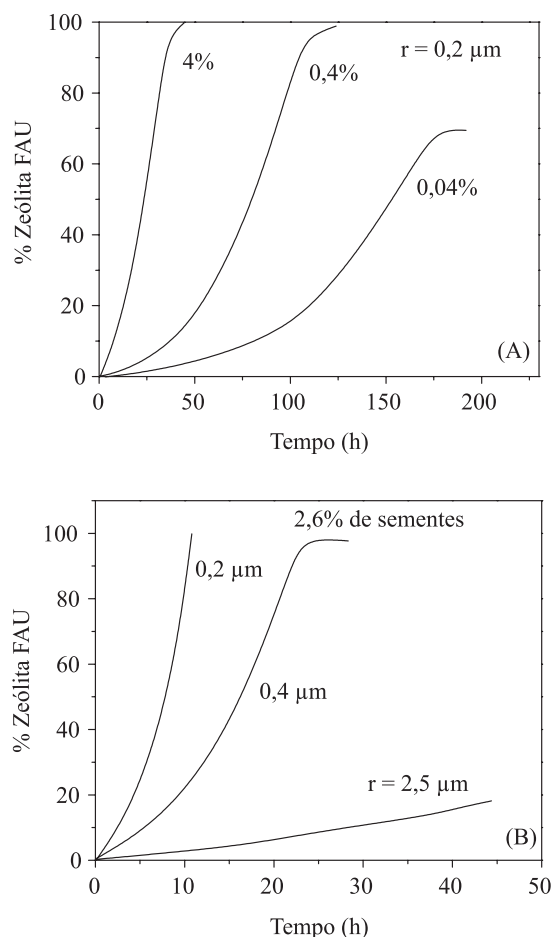


Figura 6. Efeito da adição de sementes na cristalização da zeólita FAU: (A) diferentes porcentagens mássicas de semente para o mesmo tamanho médio de cristais de $0,2 \mu\text{m}$ e (B) adição de 2,6% em massa de sementes com diferentes raios médios. Adaptado da ref. 58

A maioria dos trabalhos relatados na literatura sobre síntese de zeólitas na presença de sementes é com um número limitado de estruturas e que são frequentemente estudadas. A Tabela 2 mostra um levantamento realizado na literatura de diversos métodos de síntese de zeólitas empregando sementes e comprova esta observação. Uma busca no “Web of Science” com os conjuntos de palavras “zeolite + synthesis” e “zeolite + synthesis + seeds” revelou que 10360 e 612, respectivamente, ou seja, cerca de 6% dos trabalhos publicados relacionados com zeólitas citaram ou fizeram uso de sementes. Do total destes trabalhos praticamente metade deles foram com apenas 6 zeólitas de estruturas distintas (MFI, FAU, LTA, BEA, MOR e MWW), ou seja, um número muito pequeno em comparação com as possibilidades de estudos e aplicações das 206 estruturas zeolíticas conhecidas. No entanto, há que se comentar que em um grande número de estudos, dentre estes 612 que fizeram o uso de sementes, o objetivo foi produzir um filme de zeólitas por crescimento da semente sobre a superfície de um suporte ou como unidades para organização dos precursores zeolíticos com acoplamento ao redor de micelas e criar sistemas de poros diferenciados.⁶¹

Entre as patentes depositadas nos últimos 10 anos no “The United States Patent and Trademark Office” observou-se que metade das solicitações de síntese de zeólitas com sementes tratavam-se das zeólitas FAU,⁶² LTA⁶³ e MFI.⁶⁴ Há ainda uma patente que relata a obtenção de zeólita MFI utilizando-se de sementes de zeólita FAU.⁶⁵ Aproximadamente a outra metade do levantamento, ao contrário do que ocorre na literatura científica, tratam-se das zeólitas BEA,⁶⁶

MWW⁶⁷, CHA⁶⁸ e GIS.⁶⁹ Incluem-se ainda estruturas pouco estudadas tal como CON⁷⁰ (descoberta em 1994), TUN⁷⁰ (descoberta em 2006), IFR⁷¹ (descoberta em 1997), MFS⁷² (descoberta em 1992) e MTT.⁴¹ Curiosamente, a zeólita de estrutura MFS⁷² foi sintetizada com sementes de LEV e a zeólita MTT⁷³ pode ser sintetizada com sementes das zeólitas LTA, FAU, MOR, MFI ou da própria MTT. No entanto, com o objetivo de proteger as invenções, as patentes são depositadas com faixas muito amplas de composição, o que dificulta o entendimento dos aspectos que delimitam estudo.

Analisando-se a Tabela 2 pode-se observar que a adição de sementes às misturas de síntese é favorável em alguns casos no sentido da diminuição da quantidade ou até completa eliminação do direcionador orgânico durante o processo de síntese, como pode ser observado em zeólitas com estrutura FER, MFI, e MTW e as zeólitas FAU, LEV, MOR e LTA que já são sintetizadas sem uso de sementes e direcionadores. Em alguns casos, como por exemplo, nas estruturas FAU e MTW, a mistura de síntese da zeólita que será utilizada como semente necessita de um direcionador orgânico na composição, porém, como a quantidade da semente que é adicionada à mistura de síntese original é geralmente pequena, pode-se observar que há uma diminuição considerável na quantidade global de direcionador utilizado no processo.

Outros aspectos importantes a serem observados são a temperatura e o tempo de cristalização com e sem a adição de sementes. Em estruturas como, por exemplo, ANA, BEA e MOR, esses aspectos são favoráveis com a adição de sementes, e são observadas consideráveis diminuições na temperatura e no tempo de cristalização, porém em estruturas como, por exemplo, a MRE, a adição de sementes parece não influenciar nestes aspectos. Já em alguns casos curiosos, como nas estruturas CHA e PAU, o processo de síntese sem a utilização de sementes parece ser mais favorável considerando os aspectos temperatura e tempo de cristalização.

É possível observar que em estruturas como a AFI (SSZ-24), FAU, LEV e LTA a quantidade de água na mistura de pré-síntese da semente é menor do que na mistura de síntese original. Este aspecto pode ser importante considerando que o aumento na saturação da mistura leva a um aumento na velocidade de nucleação. Essa maior quantidade de núcleos e, conseqüentemente, um maior número de cristais, possibilitam a utilização de quantidades menores de massa de semente na mistura de síntese.

Em um trabalho publicado em 2012, K. Itabashi e colaboradores⁴⁶ apresentam uma possível explicação para a síntese de zeólitas utilizando-se sementes com estruturas diferentes daquelas zeólitas que são obtidas. A explicação deles foi a dissolução parcial das sementes com subseqüente fornecimento de subunidades de construção oligoméricas em fase líquida comuns para as diferentes estruturas, que são os precursores que formarão os núcleos que crescerão até a concepção definitiva dos cristais zeolíticos. Itabashi e colaboradores⁴⁶ especulam em sua publicação que se forma uma subunidade da zeólita MOR, apresentada na Figura 7, que é comum também para as zeólitas FER e BEA. Esta subunidade de oito tetraedros seria o precursor necessário para a cristalização das zeólitas MOR e também das zeólitas BEA e FER.

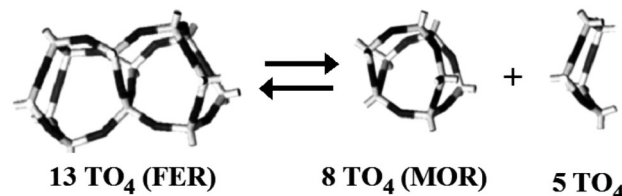


Figura 7. Correlação estrutural entre subunidades de construção oligoméricas da zeólita FER (13 tetraedros) e MOR (8 tetraedros) por reações de polimerização e despolimerização no meio reacional. Adaptado da ref. 46

SÍNTESES NÃO CONVENCIONAIS COM O USO DE SEMENTES

Tratamentos mecânicos podem causar defeitos estruturais em sólidos, que são um fator muito importante na atividade química dos materiais. A ativação triboquímica é um método amplamente utilizado para induzir modificações nas estruturas dos sólidos e gerar sítios mais ativos nas superfícies.⁷⁴ Alguns dos efeitos mais pronunciados do tratamento mecânico são a diminuição do tamanho das partículas, aumento na área de superfície e mudanças na morfologia da partícula. O tratamento mecânico de zeólitas mostrou que mudanças nas características das partículas são muitas vezes seguidas por mudanças estruturais.⁷⁵ Dentre os tratamentos mecânicos conhecidos, a utilização de moinhos de bolas destacou-se entre as zeólitas pela capacidade extrema de homogeneização dos cristais zeolíticos.⁷⁵⁻⁷⁸

Em um estudo de ativação triboquímica de sementes utilizadas na cristalização da zeólita FAU foram empregadas duas condições: (1) pré-tratamento das sementes isoladas e (2) pré-tratamento das sementes na mistura de síntese. Foi possível observar que o tratamento das sementes juntamente com a mistura de síntese é mais efetivo que o tratamento das sementes isoladamente, e que após um determinado período de tratamento o tempo de cristalização é reduzido consideravelmente.⁷⁴

Um resultado bastante interessante foi o desenvolvimento de um método de síntese da zeólita DD3R – zeólita contendo somente tetraedros de silício em sua composição e estrutura DDR – por meio da utilização de sementes da zeólita Sigma-1 (de estrutura análoga a DD3R, porém com alumínio na rede cristalina) previamente tratadas em um moinho de bolas mostrou que, após o tratamento triboquímico, os cristais de Sigma-1, que possuíam tamanhos entre 1 e 2 μm , passaram a ter tamanhos de aproximadamente 300 nm. Utilizando-se somente 0,2% em massa das sementes de Sigma-1 na mistura de síntese, o tempo de cristalização da zeólita DD3R foi reduzido de 48 para apenas 9 h.⁷⁹

Além do tratamento triboquímico outras técnicas são aplicadas na síntese de zeólitas na presença de sementes, como por exemplo a utilização de energia das micro-ondas, métodos utilizando quantidades mínimas de água, denominados de síntese a partir de mistura seca, e ainda métodos de reutilização de águas-mães provenientes de sínteses anteriores.

Alguns estudos mostraram que a energia que provém das micro-ondas exerce influência sobre alguns processos químicos através de redução significativa no tempo para a fabricação de zeólitas e de algumas peneiras moleculares mesoporosas. A redução deste tempo em mais de uma ordem de magnitude permitiria o desenvolvimento de um processo de síntese contínuo em substituição aos processos em batelada utilizados atualmente.⁸⁰ Por exemplo, na síntese da zeólita MFI com sementes de MFI preparadas com o direcionador orgânico TPA⁺ foi observada uma rápida ativação das sementes quando as mesmas eram submetidas a aquecimento por micro-ondas e uma diminuição considerável no tempo de cristalização em relação ao tratamento térmico convencional, ou seja, com aquecimento em estufas.⁸¹ Em outro exemplo, a utilização de aquecimento por micro-ondas na síntese de cristais da zeólita MTT com e sem a adição de sementes mostrou que, ao utilizar esse tipo de tratamento, o tempo de cristalização é reduzido para aproximadamente 12 h, sendo o tempo de cristalização da síntese usando aquecimento convencional de 68 h. Com a adição de 1% em massa de sementes a síntese utilizando aquecimento por micro-ondas, o tempo de cristalização foi de apenas 6 h, aumentando consideravelmente a viabilidade dessa síntese em maiores escalas.⁸²

Outro aspecto importante a ser considerado é o desenvolvimento de métodos de síntese de baixo custo, que não causem danos ao meio ambiente e possibilitem um controle satisfatório da morfologia e

acidez em zeólitas que apresentam potencial de aplicação industrial, como é o caso da zeólita SZR, que possui uma alta acidez chegando até a superar a zeólita MFI, e tem sido estudada como catalisador em diversas reações, como a dimerização do etileno, isomerização do n-buteno e na reação de craqueamento do n-hexano.⁸³⁻⁸⁵ Um possível método de síntese da zeólita SZR, que atenda a estes requisitos tem sido estudado. O fluxograma exemplificando este método é mostrado na Figura 8, em que se procura reciclar toda a água utilizada na síntese e utilizar uma pequena quantidade da mistura de síntese anterior como semente na próxima síntese (S_{n+1}), sendo assim necessário a adição de água e direcionador orgânico somente na primeira mistura de síntese. Apesar da pequena quantidade de água perdida durante a secagem ou por evaporação e transferência de massa, a mesma é repostada pela quantidade de água presente na sílica coloidal utilizada como reagente no início de cada novo ciclo. O processo se mostra eficiente em altas razões de Si/Al até a utilização da quinta geração de sementes, em que o material sintetizado apresenta características muito próximas às do material da primeira síntese.⁸⁶

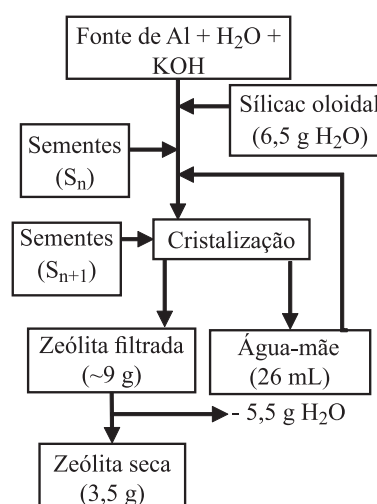


Figura 8. Fluxograma exemplificando o método de síntese da zeólita SZR, reutilizando a água-mãe e utilizando parte da mistura da síntese anterior como semente na próxima síntese. Adaptado da ref. 86

Um estudo comparando o método de síntese da zeólita BEA em meio de íons hidroxila, que é comum na síntese de zeólitas, e de íons fluoreto foi publicado. Foram utilizadas quantidades de 1, 5 e 10% em massa de sementes e comparadas as características físico-químicas dos materiais dando atenção à natureza, número e distribuição de sítios ativos. Os materiais foram avaliados como catalisadores na transalquilação do m-xileno. As zeólitas sintetizadas em meio de fluoreto apresentaram uma significativa diminuição de tamanho de cristal na presença de sementes, o que não é observado nas zeólitas sintetizadas em meio de hidroxilas. Um grande número de sítios ácidos de Brønsted foi identificado e conseqüentemente a zeólita foi mais ativa na reação do m-xileno. Há também uma melhor distribuição dos átomos de alumínio na estrutura levando a uma menor formação de coque e menor desativação.⁸⁷

O método convencional de síntese de zeólitas ocorre por meio de uma rota hidrotérmica em que o precipitado é separado por filtração e/ou centrifugação. Uma parte dos compostos orgânicos utilizados na síntese fica ocluída na zeólita e outra parte permanece na água-mãe. Diversos trabalhos têm sido relatados em que o método de síntese utilizado é conhecido como método de mistura seca ou transporte da fase vapor. Neste processo a mistura de síntese seca é colocada sobre um suporte na autoclave e a água é colocada na base e arrastada na forma de vapor para entrar em contato com

a mistura e permitir a migração dos reagentes aos núcleos em crescimento. Comparado ao método convencional, este método é favorável, pois consome uma menor quantidade de direcionadores orgânicos, tem alto rendimento, não necessita de um processo de separação pós-síntese e em alguns casos tem apresentado cristais mais uniformes e com tamanho reduzido. A Figura 9 mostra a organização das autoclaves em três métodos diferentes de síntese, sendo eles o hidrotérmico estático e convencional (Figura 9A), o método de mistura seca (Figura 9B) por último o método com agitação (Figura 9C). O interessante é que o uso de sementes em combinação com agitação pode levar a resultados melhores. O que ocorre é que uma agitação intensa pode promover a formação de novos núcleos por meio de microatritos entre as sementes, isto é, levar à formação de fragmentos microcristalinos. Esta fragmentação pode ocorrer também com os cristais em formação e obtém-se assim um número maior de núcleos e, conseqüentemente, distribuição estreita de dimensões de cristais.

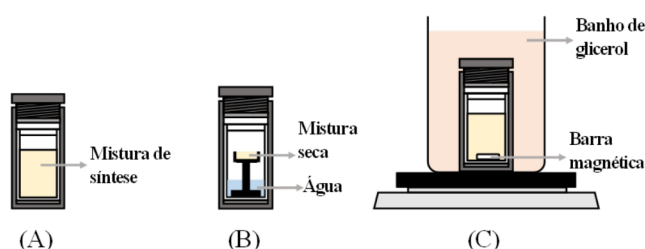


Figura 9. Diferentes métodos de organização do sistema de autoclaves para a síntese de zeólitas: (A) estática, (B) estática com mistura de síntese seca e (C) com agitação

Um método de síntese da zeólita SZR e que possui um grande potencial de aplicação industrial foi desenvolvido combinando-se o método de mistura seca com a utilização de sementes. Uma quantidade entre 0,1 e 1 % de semente foi utilizada e um tempo ótimo de cristalização de 5 dias a uma temperatura de 160 °C foram observados para esse método. Em comparação ao método hidrotérmico tradicional, foram obtidos cristais de tamanho muito reduzido com alta cristalinidade.⁸⁸ A zeólita MCM-22 (estrutura MWW) também foi sintetizada pelo método de conversão a partir de mistura seca e foram obtidos bons resultados em relação à síntese convencional com alta reprodutibilidade. As quantidades de fases presentes no material dependem da composição da mistura, principalmente da razão OH/SiO₂ e da temperatura. A adição de sementes de MWW na forma sódica e calcinada em pequenas quantidades (0,25% em massa de sílica) é suficiente para diminuir a quantidade de impurezas e de outras fases indesejadas, e diminuir o tempo de cristalização.⁸⁹ Outra estrutura sintetizada pelo método de mistura seca foi a da zeólita FER; utilizando-se uma mistura de tetrahydrofurano e água como fase vapor para o transporte dos nutrientes obtém-se uma curva de cristalização não convencional. Já na síntese hidrotérmica são observados três estágios, neste método de mistura seca com transporte de fase vapor uma nova etapa foi observada entre o período inicial e o de crescimento linear, na qual, além da formação dos núcleos cristalinos, houve um crescimento contínuo sobre os núcleos não-cristalinos, pois foram provenientes de sementes que não contribuíram consideravelmente para o aumento da cristalinidade.⁹⁰

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Não há dúvidas de que a síntese de zeólitas ocorre na ausência de sementes, o que demonstra que a mistura reacional de aluminossilicatos amorfo é capaz de formar núcleos e permitir o crescimento do cristal zeolítico. A adição de sementes não é essencial para a síntese

de zeólitas, com exceção de algumas raras composições molares da mistura de síntese. No entanto, as sementes aumentam a cristalização de zeólitas com a diminuição do período de indução por fornecer área de superfície em que os reagentes da mistura podem ser assimilados e culminar em determinada estrutura zeolítica. A cristalização ocorrerá mais rapidamente, proporcionalmente à área de superfície adicionada, seja na forma de maior quantidade de semente ou na diminuição do seu tamanho em massa constante. O uso de sementes na síntese de zeólitas permite aprimorar e desenvolver estruturas zeolíticas ou controlar melhor o tempo e qualidade dos processos de cristalização e tornar viável o emprego industrial de zeólitas ainda sem potencial de aplicação, inviabilizados pelo alto custo do direcionador orgânico, a destinação dos resíduos provenientes de sua decomposição e complexidade da síntese.

A divulgação em patentes de síntese de zeólitas com o uso de sementes é um reflexo da importância destes materiais para a indústria e do interesse tecnológico em sua síntese de baixo custo. No entanto, por causa das reações químicas muito complexas e dinâmicas na transformação da mistura reacional amorfa em um precipitado cristalino, e na dificuldade de desenvolvimento de técnicas que permitam a identificação dos intermediários metaestáveis, há muito ainda para desvendar.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da FAPESP nos projetos 2010/01449-3 e 2012/08305-2.

REFERÊNCIAS

- Guisnet, M.; Ribeiro F. R.; *Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
- Auerbach S. M.; Carrado K. A.; Dutta P. K.; *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press: Boca Raton, 2003.
- Figueiredo J. L.; Ribeiro F. R.; *Catálise heterogênea*, 2ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2007.
- Szostak, R.; *Molecular sieves: Principles of synthesis and identification*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1989.
- Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; *Quim. Nova* **2001**, 5, 21.
- Braga, A. A. C.; Morgon, N. H.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 178.
- Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5ª ed., Elsevier: Amsterdam, **2001**.
- Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 885.
- Mota, C. J. A.; *Quim. Nova* **1995**, 18, 202.
- Xu R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J.; *Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure*, John Wiley & Sons: Hoboken, 2007.
- Čejka, J.; Corma, A.; Zones, S.; *Zeolites and catalysis: Synthesis, characterization and applications*, Wiley VCH: Weinheim, 2010.
- Martins, L.; Cardoso, D.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 358.
- Dutta, P. K.; Broni, J.; *Zeolites* **1994**, 14, 250.
- Cundy, C. S.; Cox, P. A.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663.
- Cundy, C. S.; Cox, P. A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 82, 1.
- Cardoso, D.; *Catálise Heterogênea*, Editora UFSCar: São Carlos, 1987.
- Kirschhock, C. E. A.; Feijen, E. J. P.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. Em *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J., eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2008, cap. 2.
- Robson, H.; *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2ª ed., Elsevier: Amsterdam, 2001.
- Gonthier, S.; Thompson, R. W.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 43.
- Aiello, R.; Barrer, R. M.; Kerr, I. S. Em *Molecular Sieve Zeolites - I. Advances in Chemistry Series*; Sand, L. B., Flanigen, E. M., eds.; American Chemical Society, Washington, DC, 1971, cap. 3.

21. Tsuruta, Y.; Satoh, T.; Yoshida, T.; Okumura, O.; Ueda, S.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 1001.
22. Gora, L.; Sterletzky, K.; Thompson, R. W.; Phillis, G. D. J.; *Zeolites* **1997**, *18*, 119.
23. Subotić, B.; Tonejc, A. M.; Bagović, D.; Čížmek, A.; Antonić, T.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84A*, 259.
24. Kosanović, C.; Bosnar, S.; Subotić, B.; Svetličić, V.; Mišić, T.; Dražić, G.; Havancsák, K.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *110*, 177.
25. Thomas, J. M.; Bursill, L. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 745.
26. Subotić, B.; Bronić, J.; Jelić, T. A. Em *Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects*; Valtchev, V.; Mintova, S.; Tsapatsis, M., eds.; Elsevier: Amsterdam, 2009, cap. 6.
27. Warzywoda, J.; Edelman, R. D.; Thomson, R. W.; *Zeolites* **1991**, *11*, 318.
28. Rodrigues, M. V.; Campos, G. P.; Martins, L.; trabalho não publicado.
29. Hu, E.; Huang, Y. L. W.; Yan, Q.; Liu, D.; Lai, Z.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *126*, 81.
30. Park, S. H.; Chung, C. B.; Seo, C.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *155*, 201.
31. Honda, K.; Yashiki, A.; Itakura, M.; Ide, Y.; Sadakane, M.; Sano, T.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *142*, 161.
32. Itakura, M.; Goto, I.; Takahashi, A.; Fujitani, T.; Ide, Y.; Sadakane, M.; Sano, T.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *144*, 91.
33. Xu, Q.; Gong, Y.; Xu, W.; Xu, J.; Deng, F.; Dou, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *358*, 252.
34. Wakihara, T.; Sugiyama, A.; Okubo, T.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *70*, 7.
35. Cheng, X.; Wang, J.; Yu, H.; Guo, J.; He, H.; Long, Y.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *118*, 152.
36. Zhao, D.; Szostak, R.; Kevan, L.; *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 233.
37. Zhang, H.; Yang, C.; Zhu, L.; Meng, X.; Yilmaz, B.; Müller, U.; Feyen, M.; Xiao, F.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *155*, 1.
38. Edelman, R. D.; Kudalkar, D. V.; Ong, T.; Warzywoda, J.; Thompson, R. W.; *Zeolites* **1989**, *9*, 496.
39. Tang, Y.; Li, B.; Zhang, N.; Wang, S.; Wen, Y.; Jin, P.; Wang, X.; *Cry- stEngComm* **2012**, *14*, 3854.
40. Deforth, U.; Unger, K. K.; Shüth, F.; *Micropor. Mater.* **1997**, *9*, 287.
41. Muraza, O.; Bakare, I.; Tago, T.; Konno, H.; Adedigba, A.; Al-Amer, A. M.; Yamani, Z. H.; Masuda, T.; *Chem. Eng. J.* **2013**, *226*, 367.
42. Kamimura, Y.; Itabashi, K.; Okubo, T.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *147*, 149.
43. Díaz, U.; Fornés, V.; Corma, A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *90*, 73.
44. Yang, C.; Ren, L.; Zhang, H.; Zhu, L.; Wang, L.; Meng, X.; Xiao, F.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12238.
45. Vaughan, D. E. W.; Strohmaier, K. G.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *28*, 233.
46. Itabashi, K.; Kamimura, Y.; Iyoki, K.; Shimojima, A.; Okubo, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11542.
47. Zhou, H.; Wu, Y.; Zhang, W.; Wang, J.; *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *134*, 651.
48. Suzuki, K.; Hayakawa, T.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *77*, 131.
49. Yokoi, T.; Yoshioka, M.; Imai, H.; Tatsumi, T.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9884.
50. Mirskii, Y. V.; Pirozhko, V. V.; *Russ. J. Phys. Chem.* **1970**, *44*, 1508.
51. Zhdanov, S. P.; *Adv. Chem. Ser.* **1971**, *101*, 20.
52. Senderov, E. E.; Khitarov, N. I.; *Geochem. Int.* **1966**, *3*, 1126.
53. Culfaz, A.; Sand, L. B.; *Adv. Chem. Ser.* **1973**, *121*, 140.
54. Hamilton, K. E.; Coker, E. N.; Sacco, A.; Dixon, A. G.; Thompson, R. W.; *Zeolites* **1993**, *13*, 645.
55. Fahlke, B.; Starke, P.; Seefeld, V.; Wiekler, W.; Wendlandt, K. P.; *Zeolites* **1987**, *7*, 209.
56. Sand, L. B.; Sacco, A.; Thompson, R. W.; Dixon, A. G.; *Zeolites* **1987**, *7*, 387.
57. Bronić, J.; Subotić, B.; Škrebilin, M.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *28*, 73.
58. Kacirek, H.; Lechert, H.; *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1589.
59. Valtchev, V.; Mintova, S.; Dimov, V.; Toneva, A.; Radev, D.; *Zeolites* **1995**, *15*, 193.
60. Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B.; Maesen, Th. L. M.; Buglass, J. G.; *Nature* **1998**, *396*, 353.
61. Grecco, S. T. F.; Rangel, M. C.; Urquieta-González, E. A.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 131.
62. Altomare, C. A.; *USPTO 4,631,262*, **1986**; Sarkar, B.; Arya, K.; Ravichandran, G.; Kuvettu, M. P.; Choudhury, S. P.; Krishnan, V.; Ray, S. K.; Christopher, J.; Makhija, S.; *USPTO 7,968,079*, **2011**; Lam, Y. L.; Saavedra, A.; Costa, A. F.; Santos, A. S.; Moure, G. T.; Roncolatto, R. E.; Stamires, D.; O'Connor, P.; *USPTO 6,756,029*, **2004**.
63. Corbin, D. R.; Sacco, A. J.; Suib, S. L.; Zhang, Q.; *USPTO 7,014,837*, **2006**.
64. Miller, S. J.; *USPTO 7,837,977*, **2010**; Burgfels, G.; Schonlinner, J.; Schmidt, F.; *USPTO 7,244,409*, **2007**; Burgfels, G.; Schonlinner, J.; Schmidt, F.; *USPTO 6,951,638*, **2005**.
65. Xu, M.; Macaoay, J.; *USPTO 7,344,695*, **2008**.
66. Itabashi, K.; Okubo, T.; Kamimura, Y.; Chaikittisilp, W.; Elangovan, S. P.; *USPTO 8,282,908*, **2012**; Takewaki, T.; Davis, M. E.; *USPTO 6,835,369*, **2004**.
67. Tatsumi, T.; Wu, P.; Tsuji, K.; *USPTO 7,326,401*, **2008**.
68. Miller, S. J.; Yuen, L.-T.; *USPTO 8,007,764*, **2011**.
69. Araya, A.; *USPTO 6,413,493*, **2002**.
70. Chen, C.-Y.; Zones, S. I.; *USPTO 8,198,501*, **2012**.
71. C.-Y. Chen, *USPTO 7,238,337*, **2007**.
72. Dakka, J. M.; Mertens, M. M.; Lissy, D. N.; *USPTO 7,011,810*, **2006**.
73. Rouleau, L.; Kolenda, F.; Benazzi, E.; *USPTO 6,692,723*, **2004**.
74. Valtchev, V.; Mintova, S.; Dimov, V.; Toneva, A.; Radev, D.; *Zeolites* **1995**, *15*, 193.
75. Kosanovic, C.; Bronic, J.; Cizmek, A.; Subotic, B.; Smit, I.; Stubicar, M.; Tonejc, A.; *Zeolites* **1995**, *15*, 247.
76. Kosanovic, C.; Bronic, J.; Subotic, B.; Smit, I.; Stubicar, M.; Tonejc, A.; Yamamoto, T.; *Zeolites* **1995**, *15*, 261.
77. Kosanovic, C.; Cizmek, A.; Subotic, B.; Smit, I.; Stubicar, M.; Tonejc, A.; *Zeolites* **1995**, *15*, 51.
78. Kosanovic, C.; Cizmek, A.; Subotic, B.; Smit, I.; Stubicar, M.; Tonejc, A.; *Zeolites* **1995**, *15*, 632.
79. Zheng, F.; Jing, W.; Gu, X.; Xu, N.; Dong, J.; *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 6286.
80. Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S.; *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 296.
81. Cundy, C.; Plaisted, R. J.; Zhao, J. P.; *Chem. Commun.* **1998**, *14*, 1465.
82. Muraza, O.; Bakare, I. A.; Tago, T.; Konno, H.; Adedigba, A.; Al-Amer, A. M.; Yamani, Z. H.; Masuda, T.; *Chem. Eng. J.* **2013**, *226*, 367.
83. Choo, H.; Hong, S. B.; Kevan, L.; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7730.
84. Asensi, M. A.; Camblor, M. A.; Martinez, A.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *28*, 427.
85. Lukyanov, D. B.; Zholobenko, V. L.; Dwyer, J.; Barri, S. A. I.; Smith, W. J.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 197.
86. Gao, S.; Wang, X.; Bai, Y.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, *174*, 108.
87. Kaltvachev, Y.; Jaber, M.; Mavrodinova, V.; Dimitrov, L.; Nihtianova, D.; Valtchev, V.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, *177*, 127.
88. Zhou, H.; Gu, J.; Wu, Y.; Wang, J.; *J. Porous Mater.* **2013**, *20*, 523
89. Kumar, S.; Pusparatu, S.; Komura, K.; Kubota, Y.; Sugi, Y.; *Mater. Trans.* **2005**, *46*, 2651.
90. Cheng, X.; Wang, J.; Yu, H.; Guo, J.; He, H.; Long, Y.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *118*, 152.