

- ²⁴ B.R. Kowalski, T.F. Schatzki e F.H. Stross, *Anal. Chem.* **44** 2176 (1972).
- ²⁵ M.L. Bisani, D. Faraone, S. Clementi, K.E. Esbenson e S. Wold, *Anal. Chim. Acta* **150** 129 (1983).
- ²⁶ B.E.H. Saxburg, D.L. Duewer, J.L. Booker e B.R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta* **103** 201 (1978).
- ²⁷ B.R. Kowalski, *Anal. Chem.* **47**, 1152A (1975).
- ²⁸ Kowalski, B.R., *Chemtech* **1974** 300.
- ²⁹ Duewer, D.L. e Kowalski, B.R., *Anal. Chem.* **47** 526 (1975).
- ³⁰ Kowalski, B.R. e Bender, C.F., *J. Am. Chem. Soc.* **94** 5632 (1972).
- ³¹ O programa computacional ARTHUR pode ser obtido de Infometrix, Inc. P.O. Box 25888 Seattle, WA. 98125.
- ³² O programa SIMCA-3B pode ser obtido de Prof. S. Wold, Institute of Chemistry, Umeå University S-90187, Umeå, Suécia ou Dr. David Stalling, Columbia National Fisheries Research Laboratory, U.S. Fish and Wildlife Service, Route 1, Columbia, MO 65201, EUA.
- ³³ Fisher, R.A., *Ann. Eugen.* **7**, 179 (1936).
- ³⁴ Nilsson N.J., "Learning Machines", Mc Graw-Hill, New York 1965.
- ³⁵ Meisel, W.S. "Computer Oriented Approach to Pattern Recognition", Academic Press, New York (1972).
- ³⁶ Cover, T.M. e Hart, P.E., *IEEE Trans. Info. Theory*, **IT-13** 21 (1967).
- ³⁷ Ieda S. Scarmino, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (1981).
- ³⁸ D. Coomans, D.L. Massart, I. Broeckaert, e A. Tassin, *Anal. Chim. Acta*, **133**, 216 (1981).
- ³⁹ S. Wold, *Pattern Recognition* **8** 127 (1976).
- ⁴⁰ S. Wold e M. Sjöström, *ACS Symposium Series*, **52**, 245 (1977).
- ⁴¹ Albano, C., Blomqvist, G., Coomans, D., Dunn III, W.J., Edlund, U., Eliasson, B., Hellberg, S., Johansson, E., Nordén, Bo, Johnels, D., Sjöström, M., Söderström, B., Wold, H. e Wold, S., *Proceedings of the Symposium on Applied Statistics* (A. Hoskuldson et al. Eds.) **1981**, 183.
- ⁴² Wold, S., Albano, C. Dunn III, W.J., Esbensen, K., Hellberg, S., Johansson, E. e Sjöström, em "Data Analysis in Food Research", H. Martens e Russwurm, eds., Applied Science Publishers Ltd., London, (1983).
- ⁴³ Wold, H. em "Systems Under Indirect Observation", Jöreskog, K.G. e Wold, H., eds., North-Holland, Amsterdam, 1982.
- ⁴⁴ Andrews, H.C., "Mathematical Techniques in Pattern Recognition", Wiley-Interscience, New York, 1972.
- ⁴⁵ Coomans, D. e Massart, D.L. *Anal. Chim. Acta*, **133** 226 (1981).

ARTIGO

QUÍMICA DE ZEÓLITAS E CATALISE

Shantappa Sidramappa Jewur

Departamento de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
59000 – Natal – RN – Brasil

Recebido em: 26/07/84

RESUMO

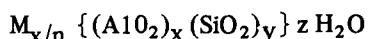
As zeólitas são aluminossilicatos hidratados que contêm metais alcalinos e alcalinos terrosos. Existem vários tipos de zeólitas naturais, com composições químicas e estruturas cristalográficas variáveis. Desde 1955 vêm sendo feitas tentativas no sentido de preparar zeólitas sintéticas. Cerca de 15 zeólitas já foram sintetizadas, caracterizadas e testadas para atividades catalíticas. As zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais em diversas aplicações industriais. Elas estão sendo bastante usadas como catalisadores, dessecantes e purificadores de gases e líquidos. As sínteses das zeólitas A, X, Y, ZSM-5 e mordenita e suas respectivas formas modificadas abriram novos caminhos para a tecnologia catalítica. Os métodos de síntese e as naturezas dos reagentes usados na obtenção de zeólitas não

foram padronizados. O presente artigo descreve a química das zeólitas naturais e das sintéticas incluindo suas aplicações em catálise heterogênea industrial.

1. INTRODUÇÃO

Os aluminossilicatos que ocorrem na natureza são classificados como feldspatos, feldspatoides, escapolitas e zeólitas. O grupo de zeólitas pode ser distinguido dos demais grupos de aluminossilicatos pela presença das moléculas de água e também por causa das suas estruturas abertas características. A existência das zeólitas naturais passou a ser conhecida após a descoberta da zeólita denominada estilbita, em 1756, por Cronstedt¹.

A composição química das zeólitas pode ser descrita pela fórmula química abaixo².



Onde n é a carga do cátion metálico M^{n+} intercambiável (geralmente alcalino ou alcalino terroso), e x, y e z são variáveis que representam o conteúdo do cátion metálico bem como de alumínio, silício e molécula de água, respectivamente. A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis deixam inalteradas as estruturas básicas das zeólitas.

O arranjo estrutural da zeólita consiste de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , onde os dois tetraedros estão ligados através do oxigênio. Alguns átomos de silício em diferentes posições podem ser substituídos pelo alumínio graças à similaridade de seus tamanhos atômicos. O estado de oxidação estável do silício é +4 e do alumínio é +3. Na substituição do silício pelo alumínio resulta uma carga residual negativa sobre o íon alumínio. Na rede cristalina do aluminossilicato, as cargas negativas são neutralizadas por cátions metálicos, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , etc. A concentração destes íons positivos é controlada principalmente pela concentração de alumínio. Na maioria das zeólitas, a composição relativa do silício e alumínio (Si/Al) determina a estrutura tridimensional do aluminossilicato.

Os trabalhos de pesquisas^{3,4} sobre a síntese de zeólitas e suas aplicações no campo de catálise foram iniciados efetivamente a partir de 1955. Durante a última década, foram publicados livros-textos⁵⁻⁹ e vários artigos¹⁰⁻¹⁶ sobre zeólitas e seus usos catalíticos. No início da década de 60, as zeólitas naturais foram empregadas como dessecantes e também como catalisadores no craqueamento do petróleo. Atualmente, as zeólitas naturais e os catalisadores de óxidos metálicos mistos estão sendo substituídos por zeólitas sintéticas nos processos catalíticos. A propriedade de troca iônica das zeólitas permite a incorporação de vários metais dentro das estruturas sólidas, aumentando as atividades catalíticas. Está sendo aproveitada a catálise seletiva, por efeito de tamanho molecular dos produtos e reagentes sobre catalisadores de zeólitas sintéticas, com a finalidade de favorecer a formação do produto da reação. Entre os aluminossilicatos sintéticos, a zeólita A, a zeólita X, a zeólita Y, a zeólita ZSM-5, a mordenita e suas formas modificadas têm sido tema de várias investigações. Em particular, a zeólita ZSM-5 tem recebido maior atenção, devido às suas propriedades versáteis como catalisador em diversos processos de conversões químicas industriais.

2. ZEÓLITAS NATURAIS

A sílica livre ocorre na natureza com a fórmula empírica aproximadamente igual a $(SiO_2)_n$. A substituição parcial das posições de silício por alumínio dá origem aos diferentes grupos de minerais, tais como: feldspatos, feldspatoides, escapolitas e zeólitas. Todos esses aluminossilicatos naturais contêm metais do grupo IA e IIA da tabela periódica, além de silício e alumínio. Os minerais do grupo escapolita contêm cloreto, sulfato ou outros radicais eletronegativos. Al-

guns aluminossilicatos naturais contêm pequenas quantidades de elementos de transição. Somente os aluminossilicatos minerais que pertencem ao grupo de zeólitas possuem moléculas de água no seu arranjo estrutural.

As zeólitas naturais ocorrem nas rochas ígneas e sedimentares. Algumas delas encontram-se em depósitos de minérios metálicos e depósitos vulcânicos. As zeólitas puras são incolores ou brancas, porém algumas delas são coloridas devido a inclusão de traços de metais de transição. As estruturas cristalinas das zeólitas são porosas e consequentemente apresentam densidades relativamente baixas (2 a 2,3 g/cm³). A dureza mecânica das zeólitas pode variar de 3,5 a 5,5 na escala de Mohs. Os índices de refração da maioria das zeólitas variam¹⁷ de 1,48 a 1,52. As zeólitas naturais mostram variações consideráveis nas suas composições químicas. A estrutura tridimensional das zeólitas consiste de tetraedros ligados uns aos outros. Os aluminossilicatos formados sob temperaturas elevadas mostram a existência de octaedros (SiO_6 e AlO_6), além dos tetraedros normais (SiO_4 e AlO_4).

As zeólitas naturais podem ser classificadas¹⁸ em três grupos, com base na aparência física e na natureza da extensão das ligações, como mostra a tabela I. Somente poucas zeólitas naturais, tais como faujasita, mordenita, chabazita e filipsita, foram usadas como catalisadores no craqueamento das frações mais pesadas de petróleo. As zeólitas naturais, devido aos seus canais retos e estreitos, promovem uma difusão de fila simples e causam a desativação dos catalisadores¹⁹. Elas contêm maior concentração de alumínio se comparadas às zeólitas sintéticas. A estabilidade térmica das zeólitas está diretamente relacionada com a proporção de silício e alumínio (Si/Al). Portanto, a estabilidade das zeólitas naturais é inferior à das zeólitas sintéticas. Estas, por sua vez, têm substituído vantajosamente as naturais por causa das suas maiores estabilidades térmicas e dos seus efeitos catalíticos seletivos.

TABELA I
Classificação das zeólitas naturais.

| Grupo | Aparência física | Extensão da ligação | Exemplos |
|-------|------------------|---------------------|---|
| I | fibrosa | linear | natrolita, mesolita, escolecita, thomsonita, edingtonita, gannardita. |
| II | laminar | bidimensional | heulandita, estilbita, epistilbita, brewsterita. |
| III | sólido | tridimensional | chabazita, faujasita, analcita, filipsita, gmelinita, levyne. |

3. ZEÓLITAS SINTÉTICAS

Os trabalhos iniciais sobre a síntese de zeólitas foram realizados na divisão da "Linde Union Carbide Corporation", que resultou na preparação de zeólita A^{3,4}. As sínteses de zeólita X e zeólita Y foram patenteadas por Milton²⁰ em 1959 e por Breck²¹ em 1964, respectivamente. Estima-se que cerca de uma dúzia de zeólitas foi sintetizada e caracterizada até hoje, e suas composições químicas e estruturas cristalinas assemelham-se a algumas zeólitas naturais¹².

A zeólita A contém quantidades iguais de silício e de alumínio. Os poros desta zeólita são formados por anéis de 4, 6 e 8 átomos de oxigênio, sendo a dimensão do maior poro igual a 4,1 Å. A estrutura cristalina da zeólita A é mostrada na figura 1. A zeólita A pode ser preparada a partir de aluminato de sódio e silicato de sódio, mantendo a relação Si/Al igual a 1. A solução aquosa de aluminato de sódio contendo hidróxido de sódio é aquecida à temperatura da reação. Esta solução é adicionada à solução de silicato de sódio, mantida na mesma temperatura. A mistura é agitada até formar a pasta fluida homogênea. A pasta fluida é então transferida para um recipiente de teflon. Este é vedado e mantido sob agitação na temperatura adequada, até que a reação se complete. No início forma-se um gel amorfo que sofre uma transformação subsequente na zeólita cristalina. Pequenas amostras são retiradas durante a reação e analisadas através da técnica de raios-X. A filtração simples e a lavagem com água produz finalmente a zeólita A.

A zeólita A também é chamada como zeólita 3A, zeólita 4A ou zeólita 5A, dependendo do tipo de metal (alcalino ou alcalino terroso) existente dentro da estrutura básica do aluminossilicato. Os números 3, 4 e 5 representam a dimensão de abertura de poros em Angstrons. A zeólita A da forma sódio é chamada zeólita 4A. Quando os íons de sódio são substituídos pelos de potássio, o aluminossilicato resultante é conhecido como zeólita 3A. O íon potássio é maior do que o íon sódio e consequentemente bloqueia os poros. Na zeólita 5A, os íons sódio são substituídos pelos íons cálcio. Os raios iônicos de Ca^{2+} e Na^+ são

aproximadamente iguais, mas a quantidade de catíons de cálcio necessários é a metade da quantidade de íons de sódio. Portanto, os poros da zeólita contendo cálcio são maiores do que os da zeólita da forma sódio.

As zeólitas X e Y são isoestruturais com a zeólita natural faujasita. O esboço da estrutura cristalina destas zeólitas é representado na figura 2. A relação Si/Al para a zeólita X varia de 1,5 a 3. Estas duas zeólitas contêm anéis de 4, 6, 8 e 12 átomos de oxigênio. O diâmetro da maior abertura dos canais destas zeólitas é da ordem de 7,4 Å. As sínteses das zeólitas X e Y podem ser efetuadas através do mesmo método descrito anterior no caso de preparação da zeólita A. Os mesmos reagentes são usados na preparação destas zeólitas em temperaturas relativamente baixas²⁰⁻²⁵, mas a relação de Si/Al é mantida superior a 1. As concentrações iniciais dos reagentes, o tempo e a temperatura de cristalização são fatores importantes que governam a formação de zeólitas A, X e Y²⁶. Durante a reação, ocorre a cristalização de zeólita Y, seguindo-se as cristalizações de zeólita X e de zeólita A. McDaniel e Duecker²⁷ mostraram que a zeólita Y também pode ser produzida pelo método de semeadura.

As zeólitas são de natureza puramente inorgânica em suas composições; em consequência, não se fez anteriormente nenhuma tentativa da síntese de zeólitas na presença de catíons orgânicos. Em 1961, porém, Barrer e Denny²⁸ relataram a síntese de zeólitas na presença do catión tetrametilamônio. As zeólitas preparadas em meio de tetraalquilamônio mostraram relação Si/Al maior do que a esperada. Nesse mesmo ano a zeólita A foi sintetizada por Kerr e Kokotalo²⁹ na presença de hidróxido de tetrametilamônio, apresentando para a relação Si/Al o valor 3,4. Em 1967, Waldinger et alii³⁰, patentearam a síntese da zeólita beta em meio de catión orgânico, contendo maior concentração do silício. A estrutura desta zeólita não foi estudada.

Em 1972, Argauer e Landolt³¹ sintetizaram uma zeólita chamada ZSM-5 contendo maior concentração de silício comparando a do alumínio. Os principais reagentes usados na síntese foram: aluminato de sódio, sílica precipitada,

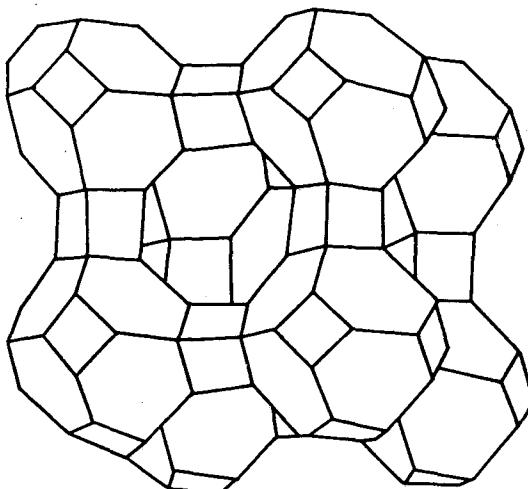


Fig. 1 – Esboço da estrutura cristalina da zeólita A.

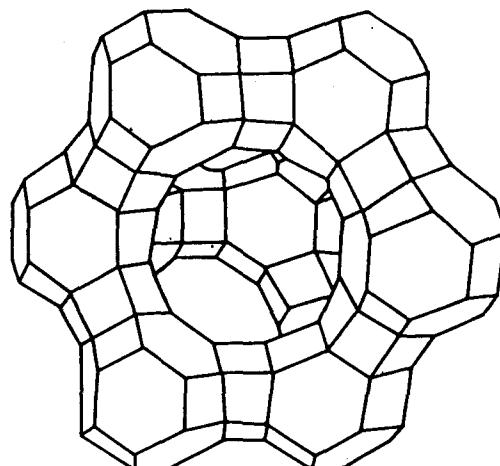


Fig. 2 – Esboço da estrutura cristalina das zeólitas X e Y.

hidróxido de tetrapropilamônio e hidróxido de sódio. No lugar de sílica pode-se usar o silicato de sódio³². Derouane et alii³³ empregaram sulfato de alumínio hidratado em vez de aluminato de sódio. Na preparação da ZSM-5, o hidróxido de tetrapropilamônio pode ser substituído pelo brometo de tetrapropilamônio¹⁵. Durante a síntese, o brometo de tetrapropilamônio gera o cátion de tetraalquilamônio. As fontes bem como as condições experimentais da cristalização variam de um trabalho para o outro. A zeórita ZSM-5 pertence à família pentasil de aluminossilicato. A estrutura cristalina desta zeórita é formada por unidades básicas de anéis pentagonais contendo tetraedros de silício e de alumínio. As aberturas dos canais desta zeórita mostram-se na forma de anéis nonagonais possuindo 10 átomos de oxigênio³⁴, com a dimensão de 5,4 x 5,6 Å. O esboço da estrutura cristalina da zeórita ZSM-5 é dado num artigo recém publicado nesta revista³⁵.

Os catalisadores de zeólitas que contêm os metais desejados podem ser obtidos a partir de zeólitas hidratadas da forma sódio, através da troca iônica seguida de calcinação, conforme se vê na figura 3. As zeólitas que contêm sódio sofrem troca iônica com nitrato de amônio produzindo zeólitas da forma amônio ($Z\text{-NH}_4$). A simples calcinação desta zeólita forma uma zeólita protônica ($z\text{-H}$). A zeólita contendo amônio pode também sofrer troca iônica com íons metálicos e uma calcinação subsequente, produzindo zeólitas de metais protonadas, de acordo com o esquema da figura 3. A informação coletiva sobre a composição química e a estrutura cristalográfica das zeólitas naturais e sintéticas encontram-se nos livros publicados pela Associação Internacional de Zeólitas^{36,37}.

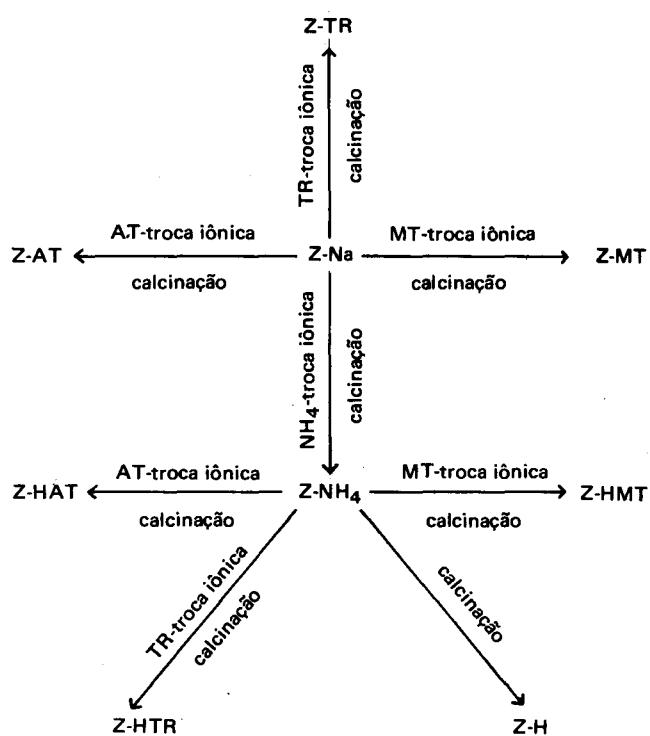


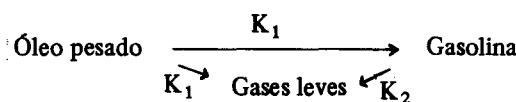
Fig. 3 – Esquema de preparação de zeólitas modificadas a partir de zeólitas de forma sódio (Z-Na).
 TR – metal de terra rara, AT – metal alcalino terroso,
 MT – metal de transição.

4. APLICAÇÕES DE ZEÓLITAS EM CATÁLISE

Inicialmente as zeólicas naturais foram largamente usadas como purificadoras de gases e líquidos. Anteriormente elas foram empregadas também nos processos de amolecimento de água salobras. Atualmente, resinas de troca iônicas sintéticas substituíram zeólicas no processo de purificação de água. As zeólicas ocupam um espaço significante no campo da catálise heterogênea. Devido a seus poros uniformes e canais bem definidos, as zeólicas promovem as reações químicas através do efeito seletivo do tamanho molecular. Os catalisadores de zeólicas são capazes de discriminar entre moléculas de reagentes e controlar a seletividade de distribuição de produtos, dependendo dos tamanhos e formas das moléculas. A catálise seletiva por efeito de tamanho molecular sobre os catalisadores de zeólicas, foi relatada pelo autor recentemente³⁵. As aplicações de zeólicas nos processos catalíticos tais como: craqueamento, conversão de álcoois em hidrocarbonetos, isomerização de xilenos e síntese de etilbenzeno, são descritas a seguir.

a. CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

O uso das zeólicas como catalisadores nos processos petroquímicos começou no início da década de 60. Inicialmente as zeólicas naturais foram empregadas como catalisadores no craqueamento do petróleo para obter gasolina, combustível de jatos, querossene e óleo de aquecimento³⁸. Atualmente, os processos petroquímicos usam as zeólicas A, X, Y, ZSM-5, ZSM-11, ZK-5, offretita, mordenita, etc., e suas diversas formas modificadas. As parafinas pesadas sofrem craqueamento sobre estes catalisadores para produzir hidrocarbonetos na faixa de gasolina e gases leves, de acordo com o esquema dado abaixo^{11,39,40}.



A reação secundária (K_2) de formação de gases leves de hidrocarbonetos na faixa de gasolina é inibida devido à produção rápida de compostos aromáticos e isoparafinas sobre os sítios ácidos de zeólitas. Os catalisadores convencionais promovem as reações secundárias tanto quanto as reações primárias, diminuindo dessa forma, o rendimento da gasolina.

O craqueamento do petróleo feito na presença de hidrogênio é conhecido como processo de hidrocraqueamento. As zeólitas que possuem as propriedades multifuncionais são os melhores catalisadores para esse processo. As reações de hidrocraqueamento requerem a atividade de craqueamento juntamente com a atividade de hidrogenação e isomerização. Os compostos orgânicos que contêm enxofre e nitrogênio são convertidos em hidrocarbonetos livres de heteroátomos (S e N) durante o processo catalítico de hidrocraqueamento. A eliminação do enxofre e do nitrogênio ocorre na forma de H_2S e NH_3 através das reações de hidrodessulfuração e hidrodenitrogenação respectivamente. As zeólitas do tipo Y, mordenita, ZSM-5, conten-

do metais de terras raras ou 0,5% de metais preciosos (plata ou paládio), atuam como catalisadores multifuncionais no processo de hidrocraqueamento⁴¹⁻⁴⁴. Às vezes, óxidos ou sulfetos de níquel, tungstênio e molibdênio são usados como aditivos catalíticos junto com os aluminossilicatos sintéticos.

b. CONVERSÃO CATALÍTICA DE ÁLCOOIS EM HIDROCARBONETOS

Em 1962, Mattox⁴⁵, pela primeira vez, observou a formação da mistura de olefinas ($C_2 - C_5$) a partir de metanol sobre a zeólita NaX. Durante o período de 1962 a 1975, outros investigadores também observaram a transformação do metanol em hidrocarbonetos sobre diferentes catalisadores⁴⁶⁻⁴⁹. A aplicação industrial dessa reação surgiu depois da utilização de zeólita ZSM-5 em 1976^{50,51}. Os processos catalíticos usando zeólitas sintéticas tais como: erionite, mordenita, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-11, foram desenvolvidos objetivando a comercialização da tecnologia de produção da gasolina partindo do metanol^{52,53}. Atualmente existem processos de duplo estágio da transformação de carvão mineral e gás natural em gasolina⁵⁴. No primeiro estágio o gás de síntese ($CO + H_2$) é convertido em metanol sobre catalisadores de óxidos mistos (ZnO , CuO , Cr_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3), e no segundo estágio o metanol sofre a transformação em hidrocarbonetos sobre a zeólita ZSM-5.

A qualidade da gasolina obtida a partir de álcoois primários é melhor do que aquela produzida nas operações de Fischer-Tropsch e Bergius^{50,54,55}. A distribuição de produtos da conversão de álcoois depende da natureza do catalisador e das condições catalíticas da reação. As zeólitas tendo maiores poros produzem hidrocarbonetos pesados, enquanto aquelas com poros menores fornecem hidrocarbonetos leves. Com o aumento da pressão, aumenta a proporção dos compostos aromáticos nos produtos⁵⁰. A condensação bimolecular de álcoois para éteres ocorre nas temperaturas abaixo de 300°C. Na temperatura superior a 450°C, ocorre craqueamento secundário produzindo metano e olefinas leves. Temperaturas mais elevadas provocam dissociação do álcool em hidrogênio e monóxido de carbono. A conversão catalítica de metanol e etanol procede-se através de intermediários de éteres e olefinas⁵⁶. As zeólitas sintéticas são também capazes de converter compostos

orgânicos; sejam álcoois, aldeídos, éteres, ácidos carboxílicos, aminas, mercaptanos em hidrocarbonetos^{57,58}.

c. ISOMERIZAÇÃO DE XILENOS

p-Xileno é um dos importantes intermediários químicos requeridos em larga escala para produzir fibras sintéticas de poliéster. p-Xileno é obtido durante a reforma catalítica da nafta juntamente com compostos alifáticos e aromáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente separados de hidrocarbonetos alifáticos pela extração com solvente. Os xilenos e etilbenzeno são isômeros estruturais tendo fórmula molecular C_8H_{10} . As composições de compostos aromáticos são: 17% de benzeno, 33% de tolueno e 50% de C_8 -aromáticos⁵⁹. Benzeno e tolueno podem ser separados dos demais aromáticos por destilação fracionada devido às diferenças dos pontos de ebulição. A tabela II fornece o ponto de ebulição, ponto de fusão e respectiva composição percentual de cada composto aromático obtido durante a reforma catalítica da nafta.

Os métodos convencionais de separação de p-xileno do restante dos C_8 -aromáticos são trabalhosos e envolvem elevados custos. A separação parcial do o-xileno pode ser feita pela destilação fracionada, mas devido às proximidades dos pontos de ebulição dos xilenos, torna-se difícil efetuar a recuperação do p-xileno do restante da mistura. Cerca de 50% de p-xileno pode ser separado através de cristalização fracionada em temperaturas baixas.

A disponibilidade de zeólitas sintéticas do tipo ZSM, Y e mordenita, proporcionaram um caminho catalítico que além de efetuar a separação de p-xileno, aumenta a composição do mesmo através de reações de isomerização⁶⁰⁻⁶². O p-xileno devido à sua estrutura linear, apresenta menor área de secção transversal quando comparado com outros C_8 -aromáticos. Os outros C_8 -aromáticos sofrem reações de isomerização convertendo-se em p-xileno através da catálise seletiva por efeito de tamanho molecular⁶³.

Sob condições catalíticas de isomerização de xilenos, o tolueno sofre reação de desproporcionamento, produzindo benzeno e p-xileno⁶⁴. A reação de transalquilação entre os xilenos bem como etilbenzeno dando polialquilaromáticos é proibida sobre zeólitas devido às restrições estéricas que ocorrem no interior de poros.

TABELA II

Composição percentual, ponto de ebulição e ponto de congelamento de hidrocarbonetos aromáticos obtidos no processo de reforma catalítica da nafta.

| Composto | Composição (%) | Ponto de ebulição (°C) | Ponto de congelamento (°C) |
|-------------|----------------|------------------------|----------------------------|
| Etilbenzeno | 10 | 136,4 | - 94,8 |
| o-Xileno | 10 | 144,6 | - 25,0 |
| m-Xileno | 20 | 139,3 | - 47,7 |
| p-Xileno | 10 | 138,5 | 13,5 |
| Tolueno | 33 | 110,6 | - 95,0 |
| Benzeno | 17 | 80,1 | 5,5 |

d. SÍNTSE DE ETILBENZENO

A desidrogenação do etilbenzeno produz estireno, o qual é largamente empregado para obtenção de poliestireno e borracha de butadieno. Portanto, a síntese do etilbenzeno é um importante processo comercial. Atualmente, o etilbenzeno é preparado através da alquilação catalítica do benzeno com etileno ou álcool etílico sobre zeólitas sintéticas^{65,66}. O uso destes catalisadores na produção de etilbenzeno evita os problemas de poluição ambiental e da corrosão causadas pelos catalisadores tradicionais tais como: $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ e $\text{FeCl}_3\text{-HF}$.

CONCLUSÃO

Atualmente, a química das zeólitas vem sendo desenvolvida e constitui um ramo à parte dentro da ciência química. Variedades de novas zeólitas têm sido preparadas através do método hidrotérmico. A substituição de íons sódio por outros catíons metálicos provoca alterações na porosidade e nos sítios catalíticos. Os dados disponíveis na literatura indicam que os métodos de síntese e o procedimento de modificação subsequente das zeólitas variam de um trabalho para outro. As zeólitas com a proporção de silício e alumínio (Si/Al) maior que dez têm superfície organofílica e contêm menor número de catíons intercambiáveis. Estas zeólitas possuem menor número de sítios ácidos fortes. Por outro lado, as zeólitas contendo maior concentração do alumínio apresentam superfície hidrofílica e contêm maior número de sítios ácidos fortes.

Novas aplicações de aluminossilicatos estão sugeridas em virtude das propriedades características das zeólitas⁶⁷. Em anos recentes, maiores quantidades de zeólitas são empregadas nas indústrias de detergentes e sabões em substituição ao tripolifosfato de sódio, evitando os problemas de poluição⁶⁸. A produção de hidrocarbonetos a partir de álcoois proporciona um caminho para a transformação de carvão mineral em combustível sintético. As zeólitas sintéticas são indispensáveis aos processos de craqueamento, alquilação e isomerização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o apoio financeiro da FINEP e do CNPq, as sugestões úteis, do Dr. Zacheu Luis Santos e Dra. Haydée Rodrigues Freire, recebidos durante elaboração deste trabalho.

Referências:

- ¹ A. Cronsted, *Akad. Handl. Stockholm*, **18**, 120 (1956).
- ² F.A. Cotton, "Advanced Inorganic Chemistry", 3^a ed., p. 325, Interscience, New York, 1972.
- ³ D.W. Breck, W.G. Eversole, R.M. Milton, T.B. Reed e T.L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
- ⁴ R.M. Milton, U.S. Patent, 2 882 243 (1959).
- ⁵ J.A. Rabo (Editor), "Zeolite Chemistry and Catalysis", A.C.S. monograph n° 171, Washington, D.C., 1976.
- ⁶ J.R. Katzer (Editor), "Molecular Sieves II", A.C.S. Symposium series n° 40, Washington, D.C., 1977.
- ⁷ D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves – Structure Chemistry and Use", Wiley, New York, 1974.
- ⁸ R.M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press, London, 1978.
- ⁹ B. Imelik et al (Editors), "Catalysis by Zeolites", Elsevier, Amsterdam, 1980.
- ¹⁰ H.W. Haynes, Jr., *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **17**, 273 (1978).
- ¹¹ H. Heinemann, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **23**, 315 (1981).
- ¹² G.T. Kerr, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **23**, 281 (1981).
- ¹³ P.B. Weisz, Proc. VII Iner. Cong. Catal., Tokyo, p. 3, Kadansha, Tokyo, 1980.
- ¹⁴ A. Erdem e L.B. Sand, *J. Catal.*, **60**, 241 (1979).
- ¹⁵ Z. Gabelica, N. Blom e E.G. Derouane, *Appl. Catal.*, **5**, 227 (1983).
- ¹⁶ R.M. Barrer, *Zeolites*, **1**, 130 (1981).
- ¹⁷ Encyclopaedia Britannica, Edição XV, vol. 19, p. 1141 (1980).
- ¹⁸ D.M. Adams, "Inorganic Solids", p. 253, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- ¹⁹ L. Riekert, *Adv. Catal.*, vol. 21 (1970).
- ²⁰ R.M. Milton, U.S. Patent, 2 882 244 (1959).
- ²¹ D.W. Breck, U.S. Patent, 3 130 007 (1964).
- ²² D.W. Breck, *J. Chem. Educ.*, **41**, 678 (1964).
- ²³ D.W. Breck, W.G. Eversole e R.M. Milton, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2338 (1956).
- ²⁴ D.W. Breck e J.V. Smith, *Sci. Am.*, **200**, 88 (1959).
- ²⁵ D.W. Breck e E.M. Flanigen, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, p. 47, London, 1968.
- ²⁶ J.A. Kostinko, Preprints-Proc. Symp. Adv. Zeolite Chem., A.C.S. – Div. Petr. Chem., **27(2)**, 487 (1982).
- ²⁷ C.V. McDaniel e H.C. Duecker, U.S. Patent, 3 574 538 (1971).
- ²⁸ R.M. Barrer e P.J. Denny, *J. Chem. Soc.*, 971 (1961).
- ²⁹ G.T. Kerr e G.T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4675 (1961).
- ³⁰ R.L. Waldinger, G.T. Kerr e E.G. Rosinski, U.S. Patent, 3 308 069 (1967).
- ³¹ R.J. Argauer e G.R. Landolt, U.S. Patent, 3 702 886 (1972).
- ³² N.Y. Chen, N.J. Maile e N.Y. Reagen, U.S. Patent, 4 112 056 (1978).
- ³³ E.G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabeilca e N. Blom, *Appl. Catal.*, **1**, 201 (1981).
- ³⁴ G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson e W.M. Meier, *Nature*, **272**, 437 (1978).
- ³⁵ S.S. Jewur, *Química Nova*, **7(2)**, 67 (1984).
- ³⁶ D.H. Olson e W.H. Meier, "Atlas of Zeolite Structure", International Zeolite Association, Polycrystal Book Service, Pittsburgh, 1978.
- ³⁷ W.J. Mortier, "Compilation of Extra Frame Work Sites in Zeolites", Butterworth Scientific Structure Commission of the International Zeolite Association, Guilford, England, 1982.
- ³⁸ P.B. Venuto e E.T. Habib, Jr., "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts", Dekker, New York, 1979.
- ³⁹ P.B. Weisz, *Chem. Technol.*, 498 (1973).
- ⁴⁰ A.G. Oblad, *Oil Gas J.*, **70**, 84 (1972).
- ⁴¹ A.P. Bolton, em "Zeolite Chemistry and Catalysis", J.A. Rabo, Editor, p. 714, A.C.S. – Monograph, Washington, D.C., 1976.
- ⁴² J.A. Rabo, R.D. Bezman e M.L. Poutsman, *Acta Phys. Chem.*, **24**, 39 (1978).
- ⁴³ N.Y. Chen, R.L. Gorring, H.R. Stein, *Oil Gas J.*, **75(23)**, 165 (1977).
- ⁴⁴ H.R. Ireland, C. Redini, R.S. Raff e L. Fava, *Hydrocarbon Proc.*, **58(5)**, 119 (1979).
- ⁴⁵ W.J. Mattox, U.S. Patent, 3 036 134 (1962).
- ⁴⁶ E.I. Heiba e P.S. Landis, *J. Catal.*, **3**, 471 (1964).
- ⁴⁷ P.B. Venuto e P.S. Landis, *Adv. Catal.*, **18**, 308 (1968).
- ⁴⁸ E.A. Swab e B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 540 (1972).
- ⁴⁹ D.E. Pearson, *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*, 397 (1974).
- ⁵⁰ S.L. Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler e P.B. Weisz, *Chemtech*, **6**, 86 (1976).
- ⁵¹ C.D. Chang e A.J. Silvestri, *J. Catal.*, **47**, 249 (1977).
- ⁵² C.D. Chang, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **24**, 1 (1983).
- ⁵³ C.D. Chang, J.C. Kuo, W.H. Lang, S.M. Jacob, J.J. Wise e A.J.

- Silvestri, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17(3), 255 (1978).
 54 C.D. Chang e A.J. Silvestri, U.S. Patent, 3 894 106 (1975).
 55 H.H. Storch, N. Golumbic e R.B. Anderson, "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", John Wiley & Sons, New York, 1951.
 56 E.G. Derouane, P. Dejaifve, J.B. Nagy, J.H.C. van Hoof, B.P. Spekman, J.C. Védrine e C. Naccache, J. Catal., 53, 40 (1978).
 57 C.D. Chang, W.H. Lang e A.J. Silvestri, U.S. Patent, 3 998 898 (1976).
 58 S.A. Butter, A.T. Jurewicz e W.W. Kaeding, U.S. Patent, 3 894 107 (1975).
 59 P. Wiseman, "Industrial Organic Chemistry", Wiley & Sons, New York, 1972.
- 60 P.B. Weisz, Pure and Applied Chemistry, 52, 2091 (1980).
 61 N.Y. Chen, W.W. Kaeding e F.G. Dwyer, J. Am. Chem. Soc., 101, 6783 (1979).
 62 W.W. Kaeding, J. Catal., 69, 392 (1981).
 63 J.R. Anderson, K. Fogar, T. Mole, R.A. Rajadhyaksha e J.V. Sanders, J. Catal., 58, 114 (1979).
 64 W.O. Haag e D.H. Olson, U.S. Patent, 4 177 026 (1978).
 65 S.L. Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler e P.B. Weisz, Leo Friend Symp. - A.C.S., Ind. Eng. Div., Chicago, Aug., 1977.
 66 B.E. Langer, Appl. Catal., 2, 289 (1982).
 67 J. Haggin, Chem. Eng. News, 59(8), 39 (1981).
 68 P.L. Lyman, Chem. Eng. News, 60(39), 10 (1982).

REVISÃO

A SÍNTSE QUÍMICA DE ADN – UM INSTRUMENTO INDISPENSÁVEL ÀS MANIPULAÇÕES GENÉTICAS

Alfredo Cravador

Consultor do IICA (Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura) – CENARGEN – EMBRAPA e Groupe d'Expression Génétique, Département de Biologie Moléculaire. Université Libre de Bruxellas (U.L.B.) – Belgique

Recebido em: 16/07/84

PREÂMBULO

Há menos de 10 anos, à síntese química de ADN era um domínio esotérico, apanágio de alguns químicos especializados. Calculava-se, em 1975, que seriam necessários 20 anos para sintetizar um gene de 100 nucleotídeos segundo um esquema otimizado por computador¹.

Atualmente é possível realizar este trabalho em poucas semanas: por exemplo nós sintetizamos recentemente um gene de 270 nucleotídeos em cerca de um mês a partir de dinucleotídeos protegidos. Esta proeza técnica, ao alcance de um número crescente de laboratórios, só é possível graças ao desenvolvimento acelerado das técnicas de síntese química, catalisado pelo advento das técnicas da Engenharia Genética. O alargamento contínuo do campo de aplicação dos fragmentos sintéticos de ADN, assim como o aspecto mais fundamental do estudo estrutural de certas seqüências particulares, constituíram estímulos poderosos para os químicos orgânicos cujos esforços conduziram ao ajustamento e ao aperfeiçoamento das técnicas de síntese.

Apresentamos neste artigo um apanhado geral da química usada na síntese de ADN, tal como ela é praticada atualmente.

PRINCÍPIOS DA SÍNTSE QUÍMICA DE ADN.

a) Resumo das etapas da síntese

A síntese química em solução de um oligodesoxinucleotídeo comporta as seguintes etapas:

1 – Preparação dos quatro desoxinucleotídeos, correspondentes a desoxitimidina, desoxicitidina, desoxiadenosina e desoxiguanosina completamente protegidos, "building blocks" de base da síntese.

2 – Desproteção seletiva de dois desoxinucleotídeos a condensar-se um com o outro, de maneira a liberar em cada um dos blocos unicamente as funções implicadas na formação da ligação internucleotídica.

3 – Condensação dos compostos assim gerados para formar um dímero inteiramente protegido.

4 – Extensão da cadeia de ADN repetindo as reações das etapas 2 e 3 até a obtenção de um oligodesoxiribonucleotídeo completamente protegido.

5 – Desproteção seqüencial e controlada do oligodesoxiribonucleotídeo.

6 – Isolamento, purificação e caracterização.

Quanto à extensão da cadeia desoxiribonucleotídica, realizada em fase sólida, são necessárias algumas etapas suplementares:

i) – funcionalização de um polímero insolúvel.

ii) – fixação do primeiro desoxiribonucleotídeo protegido da cadeia oligodesoxiribonucleotídica a sintetizar, sobre a função do suporte sólido.

iii) – clivagem da cadeia de ADN do suporte sólido.

b) Preparação dos blocos de base da síntese.

As substâncias de base da síntese de ADN são os quatro desoxiribonucleosídeos: desoxitimidina, desoxicitidina,