

## TENDÊNCIAS DA SÍNTESE DA ZEÓLITA MORDENITA COM O USO DE SEMENTES DE CRISTALIZAÇÃO

Olívia Maria Silvestre Cysneiros<sup>1</sup>; Bruno José Barros da Silva<sup>1</sup>; Antonio Osimar Sousa da Silva<sup>1</sup>; Soraya Lira Alencar<sup>1</sup>; Tiago Pereira Martins da Costa<sup>1</sup>; Julyane dos Santos Rocha<sup>1</sup>; Fernanda Lima dos Santos<sup>1</sup>; Pedro Fernandes de Melo Soares<sup>1</sup>; Maria Fernanda Arnaud Moura Maciel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Alagoas, UFAL, Maceió, AL, Brasil. (olic-@hotmail.com)

Rec.: 30.04.2015. Ace.: 29.10.2015

### RESUMO

Devido a sua alta estabilidade térmica e acidez, a zeólita mordenita é utilizada como adsorvente na separação de gases ou misturas líquidas, e como catalisador nos processos de hidrocrackeamento, hidroisomerização, alquilação, reforma catalítica, desparafinação e síntese de dimetilaminas. A busca por novas propriedades das zeólitas conhecidas, a redução do tempo de cristalização e dos custos dos reagentes, torna o processo de síntese uma etapa crucial para sua viabilidade comercial. Este trabalho teve como finalidade destacar a importância do desenvolvimento de rotas para obtenção da mordenita, visto seu potencial de aplicação na indústria petroquímica. Para tanto, se desenvolveu uma fundamentação teórica a partir de patentes e artigos acessíveis nas bases de dados do INPI, Espacenet, WIPO, USPTO e Periódicos Capes. Como resultados destas análises foram estabelecidas as tendências para obtenção da zeólita mordenita.

Palavras chave: Zeólita. Síntese. Mordenita. Sementes.

### ABSTRACT

Due to its high thermal stability and acidity mordenite zeolite is used as adsorbent for the separation of gas or liquid mixtures, and as catalyst in processes of hydrocracking, hydroisomerization, alkylation, catalytic reforming, dewaxing and dimethylamines synthesis. The search for new properties of the known zeolites, the reduction of the crystallization time and cost of reagents, synthesis makes the process a critical step for its commercial viability. This work aimed to highlight the importance of developing routes to achieving mordenite, as their application potential in the petrochemical industry. Therefore, it has developed a theoretical framework from patents and accessible articles in the databases of the INPI, Espacenet, WIPO, USPTO and Portal periodicos Capes. As a result of these analyzes were established trends to obtain the mordenite zeolite.

Keywords: Zeolite. Synthesis. Mordenite. Seed.

Área tecnológica: Petróleo e petroquímica, energia e meio ambiente.

## INTRODUÇÃO

As zeólitas são aluminosilicatos porosos, constituídas de uma rede tridimensional de canais e cavidades, possuindo características intrínsecas, como troca iônica, adsorção seletiva e acidez, onde devido a estas vêm despertando grande interesse industrial (SOUSA JÚNIOR et al., 2014). Atualmente a aplicação das zeólitas a nível industrial pode ser dividida nas seguintes áreas: 10% em adsorção, 72% em troca iônica (majoritariamente como detergente) e 18% em catálise (FLANIGEN; BROACH; WILSON, 2010).

A mordenita (MOR) é uma zeólita com composição ideal  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  e estrutura espacial Cmc. Sua cela unitária possui dimensões  $a = 18,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,5 \text{ \AA}$ , e  $c = 7,5 \text{ \AA}$ , apresentando uma morfologia dos cristais caracterizada pelo formato de agulhas na direção  $c$ . A mordenita possui uma relação  $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$ , sendo formada por dois sistemas de canais de abertura elíptica que se interconectam através da combinação de anéis de cinco tetraedros, com 12 átomos de oxigênio medindo  $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ , unidos entre si por anéis de quatro tetraedros, com 8 átomos de oxigênio, com diâmetro de  $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$ , formando cadeias que originam lâminas características da mordenita (SHIOKAWA; ITO; ITABASHI, 1989).

Devido a sua alta estabilidade térmica e acidez, a zeólita mordenita é utilizada como adsorvente na separação de gases ou misturas líquidas, tão como catalisador nos processos de hidrocrackeamento, hidroisomerização, alquilação, reforma catalítica, desparafinação e síntese de dimetilaminas. Além disso, foi recentemente aplicada como matriz de materiais de semicondutores, sensores químicos e materiais não-lineares (FERNANDES et al., 1998).

Atualmente, existe um grande interesse na síntese da mordenita, especialmente com altas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (*high-silica*), por proporcionar uma alta estabilidade térmica e hidrotérmica da estrutura. É relatada na literatura, a síntese da mordenita *high-silica* com a utilização de agentes orgânicos direcionadores de estrutura, como o hidróxido de benziltrimetilamônio, hidróxido de tetraetilamônio, hexametileimina e o benzeno-1,2-diol (SHAO et al., 2002). Embora exista um grande interesse nesta zeólita com altas razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , o desafio reside no custo oneroso para a produção do material, devido ao uso de direcionadores orgânicos, que além de gerarem efluentes tóxicos durante as etapas de separação dos sólidos (CASCI, 2005), tem um custo elevado, o que inviabiliza a produção destes materiais em larga escala. A possibilidade mais viável para eliminar o uso de direcionadores orgânicos na obtenção da mordenita seria a utilização de sementes de cristalização, pois as mesmas promovem a redução do tempo de cristalização do material, resultando na obtenção de materiais com menor teor de impurezas e o controle do tamanho de partículas (CUNDY; COX, 2005).

Este trabalho teve por objetivo realizar um monitoramento tecnológico baseado em patentes depositadas, as quais discutem distintas rotas de síntese da mordenita e a identificação dos artigos publicados em revistas científicas no período de 1959-2014. Realizou-se uma análise dos documentos recuperados das tecnologias existentes, dos países e das instituições desenvolvedoras, para determinar as tendências e os desafios na síntese da mordenita.

## METODOLOGIA

A busca foi realizada utilizando-se palavras-chave específicas em distintas bases de dados de patentes e de artigos científicos, durante os meses de março e abril de 2015. Posteriormente, foram verificados todos os documentos recuperados, considerando a pertinência da tecnologia apresentada ao assunto em discussão. A procura foi realizada em quatro bases de dados: Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), focando nos documentos depositados em território nacional;

*Espacenet*, focando nos documentos depositados na Europa; *United States Patent Trademark Office (USPTO)*, focando nos documentos depositados nos Estados Unidos; *World Intellectual Property Organization (WIPO)*, focando nos documentos depositados internacionalmente. As palavras-chave escolhidas para realizar a busca foram: zeólita, síntese, mordenita e semente. Para bases de dados internacionais utilizou-se *zeolite, synthesis, mordenite and seed*. Durante a busca surgiu uma grande quantidade de patentes relacionadas à aplicação catalítica do material. Devido a isto, buscou-se identificar somente as patentes que tratavam diretamente da parte de modificação da síntese para obtenção da zeólita estudada.

Utilizou-se a base de dados de artigos científicos disponibilizada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), focando em artigos revisados por pares. Permitindo avaliar o número de estudos que estão sendo publicados sobre a mordenita. As palavras chave escolhidas para realizar a busca foram: *zeolite, synthesis, mordenite and seed*. Logo, identificaram-se os artigos que tratavam diretamente da parte de modificação da síntese para obtenção da zeólita estudada.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta o número de patentes depositadas no Brasil de acordo com o INPI. A pesquisa realizada indicou que existem 66 patentes depositadas relacionadas à tecnologia de zeólitas no Brasil, dos quais foram obtidos 4 documentos utilizando os termos “zeólita and mordenita”, sendo que nenhum destes relacionados à síntese da mordenita, indicando uma baixa atividade de pesquisa sobre o assunto por parte das instituições nacionais e como no registro deste material no Brasil. Este fato indica uma lacuna que pode ser explorada pelos pesquisadores, desenvolverem processos sobre a síntese da zeólita mordenita a serem patenteados.

**Tabela 1** - Palavras chave utilizadas durante a busca no INPI

Palavras chave	Número de patentes depositadas no Brasil
zeólita	66
zeólita and síntese	14
zeólita and mordenita	4
zeólita and síntese and mordenita	0
zeólita and síntese and mordenita and sementes	0

Fonte: Autoria própria, 2015.

A Tabela 2 apresenta o número de patentes depositadas nas diferentes regiões de acordo com o Espacenet, USPTO e WIPO. A análise das tecnologias apresentadas nas patentes recuperadas mostrou que 30 patentes relacionavam-se com o tema aqui discutido. Destas 30 patentes, 29 documentos faziam referência a processos únicos. Os documentos repetidos foram eliminados para evitar dupla contabilização. Isto significa que a prospecção tecnológica através da busca de patentes a nível internacional, resultou em 29 documentos os quais foram usados para a análise de tendências e desafios na síntese da mordenita.

A busca no Espacenet forneceu 19 documentos relevantes, destacando-se as patentes EP0014544, EP0182542 que descrevem a síntese da mordenita em sistema sob agitação, direcionador orgânico, tempo de cristalização de 5 dias, na faixa de temperatura de 140 a 160°C. A patente EP0109729 relata a síntese do material através de sistemas sem compostos orgânicos direcionadores de estrutura, substituindo-os pela utilização de precursores lamelares inorgânicos. O tempo de cristalização apresentado pelo inventor foi de 12 a 72 horas, utilizando temperaturas no intervalo de 150 a 180°C.

**Tabela 2** - Palavras chave utilizadas durante a busca no Espacenet, USPTO e WIPO

Palavras chave	Número de patentes depositadas		
	Espacenet (Europa)	USPTO (EUA)	WIPO (Int.)
zeolite	47.493	41.768	31.292
zeolite and synthesis	2.284	14.926	11.066
zeolite and synthesis and mordenite	51	2.974	1.498
zeolite and synthesis and mordenite and seed	19	7	3

Fonte: Autoria própria, 2015.

Através da busca realizada no USPTO, foram identificadas 7 patentes de interesse. As patentes US5219546, US5219547, US5173282 e US5211935 apresentam resultados da cristalização da mordenita utilizando quantidades mínimas de direcionador orgânico, sementes de cristalização, sob agitação, temperaturas no intervalo de 145 a 175°C, e tempos de cristalização por volta de 1 semana. As patentes US6692640, US4861571 e US4564512 utilizaram sistema sob agitação, sementes de cristalização, temperaturas entre 150 a 200°C, com tempos entre 24 e 72 horas, relatando a obtenção do material sem a necessidade de compostos orgânicos.

A pesquisa no WIPO forneceu 3 resultados relativos ao assunto de síntese da mordenita. As patentes WO2015000254 e WO9317661 apresentam o processo de síntese da mordenita utilizando direcionador orgânico e sementes, através do envelhecimento do gel de síntese entre 40 e 80°C por 6 a 24 horas, e posterior cristalização. Já a patente WO2008147190 utilizou um sistema sob agitação, sementes de cristalização, temperaturas entre 150 e 180°C, com tempos entre 24 e 72 horas, realizando um pós-tratamento da zeólita, utilizando hidróxido de sódio para a geração de mesoporosidade.

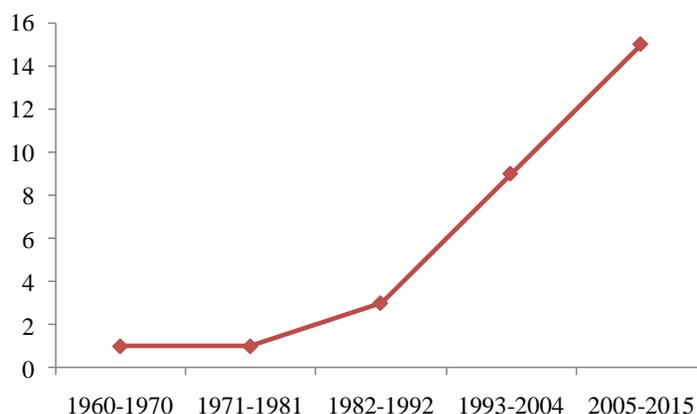
A Figura 1 apresenta o número de patentes relacionadas à síntese da mordenita consideradas importantes para discussão deste trabalho e seus respectivos períodos de publicação. Observa-se que a partir da década de 1980, há uma forte crescente no depósito de patentes sobre a síntese da zeólita mordenita, demonstrando um grande interesse industrial, sobretudo na sua utilização como catalisador.

Levando-se em conta as patentes escolhidas e analisadas, a Figura 2 mostra o pequeno número dos países desenvolvedores da tecnologia, porém distribuídos em continentes distintos (Europa, América, Ásia e Oceania). Fica evidenciado que os Estados Unidos e a China apresentam o maior número de resultados no desenvolvimento tecnológico da síntese da mordenita, e como nenhum

país da América do Sul aparece nos registros, confirma que o Brasil tem espaço para investimentos no desenvolvimento destas tecnologias.

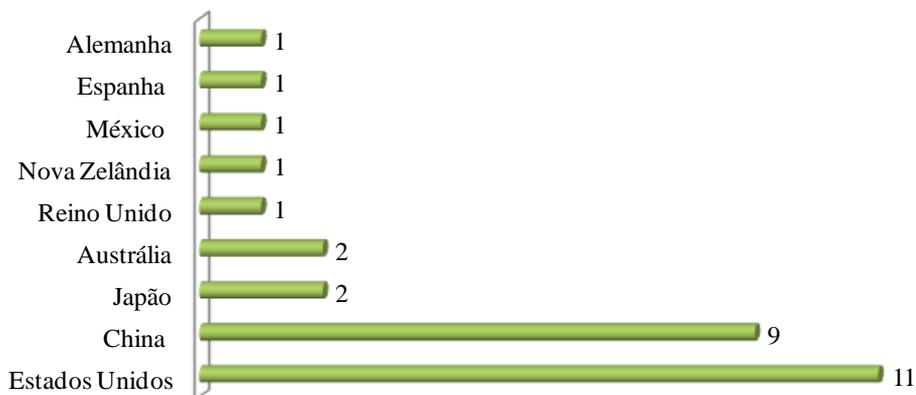
A Figura 4 apresenta a quantidade de artigos publicados em diversos períodos, os quais mencionam a mordenita. Destas publicações a maioria refere-se a técnicas de modificação e/ou aplicações da estrutura, onde grande parte das que tratam da síntese da mordenita com altas razões de sílica-alumina (SAR) utilizam direcionadores orgânicos de estrutura com/sem o uso de sementes de cristalização em sistemas estáticos. É possível verificar um expressivo aumento no número de publicações sobre o material a partir do ano de 1984 até os dias atuais, demonstrando períodos de alta atividade de pesquisa. Nota-se que tanto a pesquisa acadêmica como o registro de patentes com relação à síntese do material encontra-se atualmente ativas, sugerindo relevância científica e interesse comercial.

**Figura 1** - Número de patentes depositadas relacionadas com a síntese de mordenita por período de depósito



Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura 2** - Países depositantes de patentes relacionadas com a síntese da mordenita

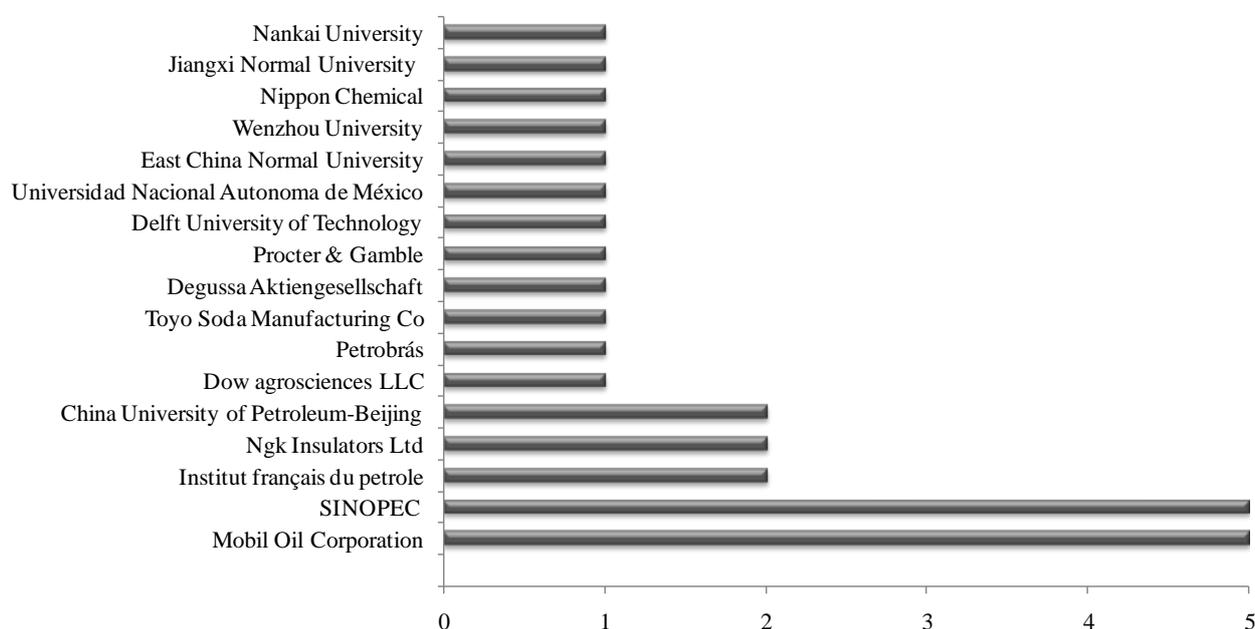


Fonte: Autoria própria, 2015.

Na Figura 5, encontra-se o levantamento do número de artigos sobre a zeólita mordenita de acordo com a revista em que foram publicados, no período entre 1959 e 2015. Verificou-se que maior parte dos trabalhos publicados é em revistas relacionadas à catálise como *Applied Catalysis A, General*. Além disto, os artigos foram publicados em revistas internacionais de alta significância na área como *Microporous and Mesoporous Materials* (que atualmente engloba a *Zeolites*).

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos da pesquisa de artigos científicos realizada na base de dados disponibilizada pela CAPES. Foi observado que a primeira publicação relacionada a este material foi no ano de 1959.

**Figura 3** - Empresas e instituições depositantes de patentes relacionadas à síntese da mordenita



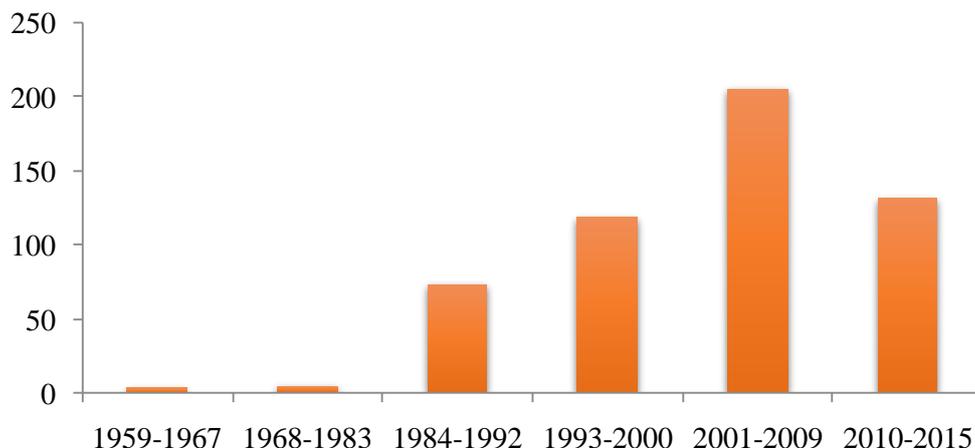
Fonte: Autoria própria, 2015.

**Tabela 3** - Quantidade de artigos científicos relacionados à síntese de mordenita, entre 1959-2015.

Palavras chave	Número de artigos científicos
zeolite	78.296
zeolite and synthesis	6.397
zeolite and synthesis and mordenite	793
zeolite and synthesis and mordenite and seed	27

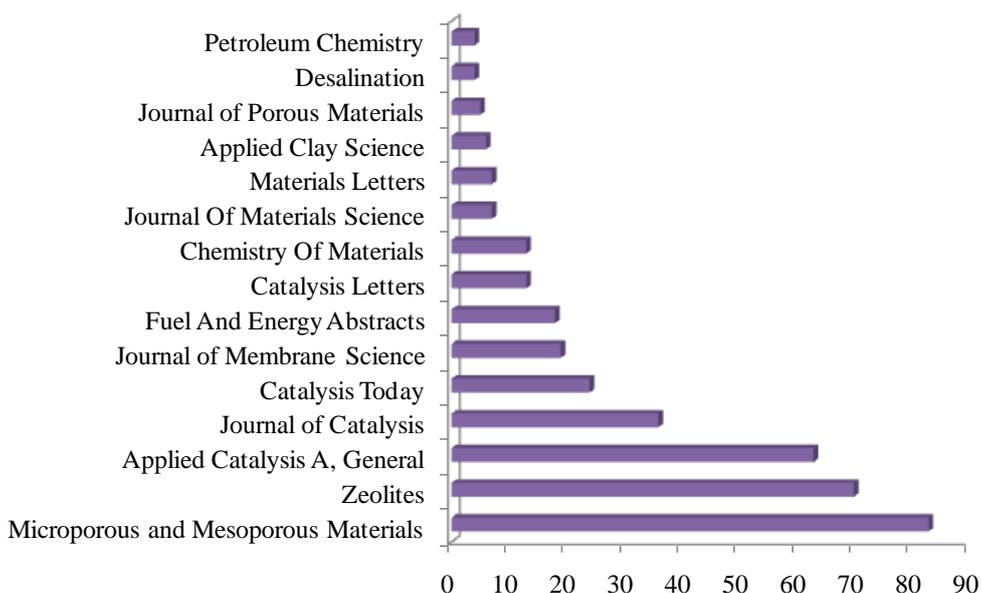
Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura 4** - Quantidade de artigos científicos publicados por ano que mencionam a mordenita



Fonte: Autoria própria, 2015.

**Figura 5** - Quantidade de artigos científicos publicados sobre a mordenita por revistas da área



Fonte: Autoria própria, 2015.

Percebeu-se que a tendência da pesquisa recente é o tratamento da mordenita por métodos que incluem: troca iônica, encapsulação de espécies ativas, substituição isomórfica durante a cristalização ou após a síntese do material. Diversos grupos têm estudado a preparação da mordenita a partir de caulins, pois são matérias-primas de baixo custo que oferecem vantagens econômicas sobre padrões químicos sintéticos (MIGNONI et al., 2008).

A incorporação de metais na estrutura da mordenita vem sendo estudada para sua aplicação na proteção ambiental, em reações tais como a redução de óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), a oxidação de compostos orgânicos voláteis (VOCs) (PÉREZ-PARIENTE; MARTENS; JACOBS, 1987).

## PERSPECTIVAS

Existe uma grande tendência do estudo e aperfeiçoamento da síntese da mordenita entre outras zeólitas, utilizando sementes de cristalização, pois estas permitem controlar melhor o tempo e qualidade dos processos de cristalização, tornando viável o emprego industrial destes materiais ainda sem potencial de aplicação, inviabilizados pelo alto custo do direcionador orgânico, a destinação dos resíduos provenientes de sua decomposição e complexidade da síntese. Também havendo uma grande vertente da pesquisa direcionada a modificação das zeólitas através de tratamento pós-síntese, resultando na aplicação catalítica do material, tornando a zeólita mais reativa.

## CONCLUSÃO

A divulgação em patentes da síntese da zeólita mordenita com o uso de sementes é um reflexo da importância deste material 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 se desvendar.

## REFERÊNCIAS

CASCI, J. L. Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 3, p. 217-226, Amsterdam, ago. 2005.

CUNDY, C. S.; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 1-2, p. 1-78, Amsterdam, jul. 2005.

CUP. China University of Petroleum (Beijing). **Method for preparation of mordenite**. WO2015000254, 3 jul. 2013, 8 jan. 2015.

DEGUSSA AG. Degussa Aktiengesellschaft (Frankfurt). **Process for the production of coarse particle mordenite**. US4564512, 1 out. 1982, 14 jan. 1986.

FERNANDES, L. D.; MONTEIRO, J. L. F.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; MARTINEZ, A.; CORMA, A. Ethylbenzene hydroisomerization over bifunctional zeolite based catalysts: The influence of framework and extra framework composition and zeolite structure. **Journal of Catalysis**, v. 177, n. 2, p. 363-377, jul. 1998.

FLANIGEN, M.; BROACH, R. W.; WILSON, S. T. **Zeolites in Industrial Separation and Catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, p. 1-27.

MIGNONI, M. L.; PETKOWICZ, D. I.; MACHADO, N. R. C. F.; PERGHER, S. B. C. Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source. **Applied Clay Science**, v. 41, n. 1-2, p. 99-104, out. 2007.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (Houston). **Synthesis of crystalline mordenite-type material**. US5173282, 4 out. 1991, 22 dez. 1992.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (Houston). **Synthesis of crystalline mordenite-type material**. US5211935, 4 out. 1991, 18 maio 1993.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (Houston). **Synthesis of crystalline mordenite-type material**. US5219547, 4 out. 1991, 15 jun. 1993.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (Houston). **Synthesis of crystalline mordenite-type material**. US5219546, 4 out. 1991, 15 jun. 1993.

MOBIL. Mobil Oil Corporation (Houston). **Synthesis of mordenite and mordenite so synthesized**. EP n. 0014544, 1 fev. 1979, 20 Ago. 1980.

NGK. NGK Insulators, Ltd. (Nagoya). **Mordenite zeolite membrane and method for producing the same**. US6692640, 28 fev. 2000, 17 fev. 2004.

P&G. Procter & Gamble (Cincinnati). **Cosmetic compositions free of malodors**. WO1993017661, 11 mar. 1992, 16 set. 1993.

PÉREZ-PARIENTE, J.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Crystallization mechanism of zeolite beta from (TEA)<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O containing aluminosilicate gels. **Applied Catalysis**, v. 31, n. 1, p. 35, fev. 1987.

SHAO, C.; KIM, H. Y.; LI, X.; PARK, S. J.; LEE, D. R. Synthesis of high-silica-content mordenite with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios by using benzene-1,2-diol as additives. **Materials Letters**, v. 56, n. 1-2, p. 24, dez. 2001.

SHIOKAWA, K.; ITO, M.; ITABASHI, K. Crystal structure of synthetic mordenites. **Zeolites**, v. 9, n. 3, p. 170, mai. 1989.

SOUSA JÚNIOR, L. V.; SILVA, B. J. B.; SILVA, A. O. S.; UCHÔA, S. B. B.; CASTEDO, R. V., COSTA, T. P. M. C.; MENDONÇA, T. R. D. Análise das tendências de rotas de síntese para obtenção da zeólita ZSM-22. **Cadernos de Prospecção**, v. 7, n. 4, p. 589-600, dez. 2014.

STANDARD. Standard Oil Company (Cleveland). **Synthesis of molecular sieving high silica mordenite using synthesis directing organic dyes**. EP0182542, 6 nov. 1984, 24 fev. 1988.

TOYO SODA. Toyo Soda Manufacturing Co., LTD. (Yamaguchi). **Process for preparation of mordenite type zeolite**. EP0109 729, 20 out. 1982, 30 maio 1984.

TOYO SODA. Toyo Soda Manufacturing Co., LTD. (Yamaguchi). **Process for preparation of synthetic mordenite molded body**. US4861571, 20 set. 1985, 29 ago. 1989.

Olívia Maria Silvestre CYSNEIROS et al. Tendências da síntese da zeólita mordenita com o uso de sementes de cristalização

TU DELFT. Delft University of Technology (Delft). **Mesoporous mordenite, preparation and use thereof.** WO n. 2008147190, 29 maio 2007, 4 dez. 2008.