

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Guilherme Campos Moreira



MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE ZEÓLITAS
HIERÁRQUICAS NO REFINO DE PETRÓLEO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

2023

Guilherme Campos Moreira

MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS NO REFINO DE
PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Prof^a Dra. Michelle Gonçalves Mothé EQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

M956m Moreira, Guilherme
 Monitoramento Tecnológico de Zeólitas / Guilherme
 Moreira. -- Rio de Janeiro, 2023.
 65 f.

 Orientadora: Michelle Mothé.
 Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
 Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

 1. Monitoramento Tecnológico. 2. Zeólitas
 Hierárquicas. 3. Catalisadores. I. Mothé, Michelle,
 orient. II. Título.

Guilherme Campos Moreira

MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS NO REFINO DE
PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado em 30 de Março de 2023.

Prof^a Michelle Gonçalves Mothé, D.Sc EQ/UFRJ

Prof^a Isabelli Basin – EQ/UFRJ

Doutoranda Ana Paula Senra Soares– EQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2023

“If you want something you have never had, you must be willing to do something you have never done.”

— Thomas Jefferson

AGRADECIMENTOS

Os últimos 2 anos foram marcados por grandes eventos que influenciam diretamente a forma de que vivemos e nossa saúde física e mental. Por isso só tenho a agradecer à Deus por guiar a mim e à minha família por estas provações com saúde, paz e harmonia. Muito além disto, Deus nos proporcionou diversas bençãos, sendo a de maior destaque a minha filha Helena, nascida em 04/10/21 com muita saúde.

Agradeço à minha família por proporcionar um cenário onde me foi possível focar no meu desenvolvimento e aprendizado, pois as necessidades básicas estariam disponíveis. Agradeço ao meu pai pelo trabalho duro e cansativo ao longo dos anos para permitir que fossemos livre de preocupações.

Sou com o orgulho o primeiro de minha família a se formar numa universidade federal, e isto só foi possível graças à minha família. Ao longo dos anos perdi pessoas importantes para mim, que fizeram e fazem parte da minha história e esta conquista é para eles também. Obrigado pela vida me dada, obrigado pelo amor cultivado em mim.

À minha orientadora Professora Michelle Mothé, por toda a compreensão e perseverança com seus alunos. Soube compreender meu cenário e adaptar sua orientação para me conduzir a conclusão do curso, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho final.

Obrigado à Escola de Química e UFRJ por disponibilizar toda a infraestrutura educacional necessária para o desenvolvimento individual de cada aluno, deixando a mensagem de que tudo que colocarmos foco e dedicação, conseguiremos alcançar.

Ao longo destes anos e desta jornada muitas pessoas entraram e saíram da minha vida, onde mesmo que brevemente, me acrescentaram algo que contribuiu para formar o profissional que sou hoje. Concluo que o mais importante desta jornada até o momento é a palavra gratidão, gratidão por chegar até aqui com saúde, gratidão pelos amigos e família, pela vida em si. Obrigado.

RESUMO

MOREIRA, Guilherme C.; **Monitoramento Tecnológico de Zeólitas Hierárquicas no Refino de Petróleo**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

As descobertas das zeólitas e suas propriedades singulares como um catalisador de processos químicos impulsionou as cadeias industriais mundialmente. Isto porque sua utilização traz benefícios na redução do custo produtivo além do aumento da eficiência operacional. Trazendo competitividade para diversos setores, certamente a aplicação das zeólitas sintéticas como catalisador trouxe avanços que modificaram processos no setor de óleo e gás. Este trabalho teve como objetivo o monitoramento tecnológico de zeólitas hierárquicas observando a série histórica de patentes, os principais países detentores dessas tecnologias, as principais empresas interessadas e as tendências tecnológicas para o tema. A pesquisa foi baseada no levantamento em bases de patentes com combinações de palavras-chave e análise dos dados. Identificou-se que o setor com maior predisposição para o investimento nesta tecnologia são os relacionados com produção e refino de petróleo. Foi observado que as principais empresas depositantes são grandes multinacionais de petróleo e gás. Tais empresas estão localizadas principalmente nos Estados Unidos, China e Japão. Os Estados Unidos e a China foram os países destaque em termos de número de depósitos de patentes. A pesquisa tecnológica sobre zeólitas está em constante desenvolvimento desde a década de 1970, com aumento progressivo no número de depósitos.

Palavras-chave: Zeólitas Hierárquicas 1. Catalisadores 2. Monitoramento Tecnológico 3.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do princípio básico de uma peneira molecular onde moléculas lineares menos volumosas são adsorvidas pelos poros(a), porém moléculas mais ramificadas(volumosas) não são absorvidas pelos poros (b)	4
Figura 2 - Exemplo de modelos estruturais de zeólitas.	5
Figura 3 - Fórmula molecular de uma célula unitária da zeólita.	5
Figura 4 – Estrutura bidimensional (a) e tridimensional(b) básica das zeólitas.	6
Figura 5 - Fórmula estrutural genérica de uma zeólita.	6
Figura 6 – Distribuição de poros em adsorventes microporosos, (a) Zeólita desidratada, (b) Sílica gel e (c) Carvão Ativado.	7
Figura 7 - Célula básica estrutural da zeólita.	8
Figura 8 - Estrutura Tridimensional(4;2)-conectada e sua subunidade representada de forma bidimensional. (A) Visão Tridimensional e (B) Visão em uma dimensão.	8
Figura 9 - Zeólitas correlacionados a cavidades- β comuns. Vista segundo eixos xyz encontra-se dentro dos colchetes.	10
Figura 10 - Comparação entre diâmetros de poros das estruturas de Zeólitas.	11
Figura 11 - Exemplos de Zeólitas por tamanho de poros	12
Figura 12 - Ilustração da estrutura de materiais da família M41S.	13
Figura 13 - Principais zeólitas naturais descobertas.	14
Figura 14 - Principais ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil.	15
Figura 15 - Construção de diferentes estruturas originadas da cavidade sodalita.	17
Figura 16 – Formação de zeólita pelo (a) mecanismo heterogêneo e (b) mecanismo homogêneo.	19
Figura 17 – Mecanismo de Síntese de zeólitas.	22
Figura 18 – Aplicação de zeólitas sintéticas na indústria do petróleo.	25
Figura 19 - Exemplo de busca na base Derwent.	30
Figura 20 - Exemplo de busca na base INPI	31
Figura 21 - Exemplo de busca na base <i>WIPO</i> .	32
Figura 22 - Exemplo de <i>query</i> de busca utilizado.	33
Figura 23 – Depósitos Totais de Patentes por palavra-chave e bases de busca comparando a base <i>Derwent</i> com o portal <i>Lens.org</i>	35
Figura 24 – Análise do total de patentes por palavra-chave no intervalo de 1972 a 2022.	36
Figura 25 - Análise do número de pedidos de depósitos de patentes por ano.	37
Figura 26 – Análise dos depósitos de patentes por país.	39
Figura 27 - Áreas com mais pedidos de patentes para a palavra “ <i>Zeolites</i> ” no período de 1972 até 2022.	40
Figura 28 – Principais empresas depositantes para palavra-chave “ <i>Zeolite</i> ” no intervalo de 1972 a 2022.	45
Figura 29 - Três das maiores empresas depositantes de patentes: (a) ExxonMobil, (b) BASF E (c) Shell para	

o período de 1972 até 2022.	47
Figura 30 - Maiores empresas depositantes de patentes para o período de 1972 até 2022 em janelas de 10 anos.	48
Figura 31 - Histórico de preço do Petróleo BRENT <i>versus</i> Depósitos de patentes por ano	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das zeólitas segundo suas estruturas secundárias.	9
Tabela 2 - Classificação quanto ao tamanho dos poros.	11
Tabela 3 - Disponibilidade de Zeólitas Naturais por País	14
Tabela 4 - Principais ocorrências e breves descrições dos depósitos brasileiros de zeólitas conhecidos.	16
Tabela 5 – Produção de zeólitas sintéticas por ano.	21
Tabela 6 – Palavras-chave em inglês utilizadas nas bases internacionais <i>DWPI</i> e <i>WIPO</i> .	27
Tabela 7 - Palavras-chave em português utilizadas na base nacional do INPI.	28
Tabela 8 - Famílias e Significados dos dados na Base <i>Derwent</i>	29
Tabela 9 – Resultado da busca de patentes nas bases de busca.	34
Tabela 10 - Depósitos de Patentes avaliados por década.	38
Tabela 11 – Análise da base de patentes por classe primária IPC no período de 1972 a 2022.	41
Tabela 12 – Dez principais códigos IPC para a base de patentes no período de 1972 a 2022.	42
Tabela 13 – Patentes de destaque tecnológico para o período de 1972 a 2022.	43
Tabela 14 – Principais depositantes classificados por Sede e Setor de Atuação	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al	alumínio
Al ₂ O ₄	alumina
BEA	tipo de estrutura Zeolítica (Beta)
CBU	Unidade de Construção (<i>Composite Building Unit</i>)
CIP	Classificação Internacional de Patentes
DC	Derwent Class Code
DII	Derwent Innovations Index
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FER	tipo de estrutura Zeolítica (Ferrierita)
INPI	Instituto Nacional da Propriedade Industrial
IPC	International Patent Classification
IZA	Associação Internacional de Zeólitas (<i>International Zeolite Association</i>)
LTA	tipo de estrutura Zeolítica (<i>Linde Type A</i>) – Zeólita A
O&G	Setor de Petróleo e Gás
SAR	razão silício-alumínio (<i>Silica Alumina Ratio</i>)
SiO ₄	silicato
USPTO	United States Patent and Trademark Office's
ZTM-5	Zeólita com Estrutura MEL(<i>Mobil Five-Zeolite Socony Mobil, n° 05</i>)
ZTM-11	Zeólita com Estrutura MEL(<i>Mobil Eleven-Zeolite Socony Mobil, n° 11</i>)
ZTM-12	Zeólita com Estrutura MEL(<i>Mobil Twelve-Zeolite Socony Mobil, n° 12</i>)

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	2
2.1. OBJETIVO GERAL.....	2
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1. BREVE HISTÓRICO.....	3
3.2. DEFINIÇÃO	5
3.3. ESTRUTURAS DAS ZEÓLITAS	7
3.3.1. TAMANHO DE POROS.....	10
3.3.1.1. ZEÓLITAS MICROPOROSAS E MACROPOROSAS	12
3.3.1.2. ZEÓLITAS MESOPOROSAS	12
3.4. ZEÓLITAS NATURAIS.....	13
3.4.1. ZEÓLITAS SODALÍTICAS	16
3.5. ZEÓLITAS SINTÉTICAS	18
3.5.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA.....	21
3.5.2. ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS	22
3.6. APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS	23
3.6.1. ZEÓLITAS NA INDÚSTRIA O&G	24
3.7. PATENTES	26
4. METODOLOGIA.....	27
4.1 MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE PATENTES	27
4.1.1. BASE DERWENT.....	28
4.1.2. BASE INPI	30
4.1.3. BASE WIPO	31
4.2. LENS.ORG.....	32
4.3. ANÁLISE DOS DADOS	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1. BASES DE BUSCA.....	34
5.2. PALAVRAS-CHAVE.....	35
5.3. SÉRIE HISTÓRICA.....	37
5.4. PAÍSES DEPOSITANTES	38
5.5. ÁREA DE CONHECIMENTO.....	40
5.6. CLASSIFICAÇÃO.....	40
5.7. INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E APLICAÇÕES	42
5.8. PERFIL DOS DEPOSITANTES	44
5.9. CORRELAÇÃO ECONÔMICA.....	48
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52

1. INTRODUÇÃO

As peneiras moleculares são materiais porosos capazes de separar moléculas com base em seu tamanho e forma. Caracterizam-se por uma estrutura altamente organizada e com poros de dimensões nanométricas que podem ser ajustados de acordo com a necessidade. Tal estrutura é composta por uma rede tridimensional de átomos e moléculas, conferindo-lhe alta estabilidade e seletividade na separação de moléculas. São amplamente utilizadas na indústria química, petroquímica e farmacêutica devido à sua capacidade de separar moléculas com alta eficiência e seletividade (SARTORI et al., 2018).

As zeólitas fazem parte deste grupo e são classificadas como peneiras moleculares por serem estruturas cristalinas constituídas por silicatos e aluminatos, tetraedros ligados através de átomos de oxigênio nos seus vértices (DERBE et al,2021). O termo zeólitas, “zéo” e “lítos”, tem origem no grego e significa “pedra que ferve” (TSCHERNICH,1992). Possuem poros de dimensões moleculares, nos quais encontram-se moléculas de água, adsorvatos e cátions atuantes como compensadores de carga (PACE et al.,2000). Este conjunto de características lhe confere uma ampla área superficial com poros uniformes, aumentando sua eficiência como peneira molecular e consequentemente como catalisador (CAMBLOR et al, 2011). A estrutura das zeólitas lhes proporcionam diversas propriedades intrínsecas, tais como: área superficial, capacidade de adsorção, criação de sítios ativos, tamanho dos canais e cavidades compatíveis com as moléculas utilizadas na matéria prima da indústria, além de uma complexa rede de canais que permitem a seletividade (LUZ, 1995). Apresentam diversas aplicações industriais, atuando em processos desde catalisadores no refino de petróleo até tratamento de efluentes e adsorção de gases (LUNA, 2001).

A descoberta científica das zeólitas sintéticas e a possibilidade de ajustar sua composição através de síntese intensificaram as buscas pelo catalisador ideal impulsionando as pesquisas por zeólitas. Ao final da década de 1980 existiam mais de 10.000 patentes relacionadas a síntese de zeólitas.

O setor industrial do petróleo e gás tem impacto direto na economia internacional e seus desdobramentos. Logo um aumento de eficiência de processamento com a utilização de zeólitas como catalisadores tem alta visibilidade pela indústria. A flexibilidade, seletividade e eficiência de aplicação nos processos as tornam materiais promissores como catalisadores ideais, sendo seu papel essencial para uma indústria de óleo e gás competitiva. Desta forma, é relevante conhecer as propostas tecnológicas existentes e suas aplicações através de um estudo de patentes, tornando possível a compreensão do direcionamento tecnológico do setor e o estado da arte atual.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar um monitoramento tecnológico em bases de patentes relacionadas as zeólitas hierárquicas aplicadas ao refino de petróleo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizar as bases de dados patentárias, DERWENT, INPI e WIPO, para realizar um monitoramento tecnológico de patentes referente a zeólitas hierárquicas para o refino de petróleo em um período de 50 anos (1972 até 2022).

Comparar os dados obtidos das bases com os dados do portal LENS.ORG, de modo a correlacionar as informações obtidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. BREVE HISTÓRICO

A primeira zeólita natural foi descoberta na Suécia pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Cronstedt em 1756. Ele identificou um material silicato que ao ser submetido a aquecimento começava a saltitar. Utilizou a nomenclatura grega para chamá-los de zeólitas, com os termos “*zéo*” e “*lithos*”, de significado literal “*pedra que ferve*” (TSECHERNICH, 1992).

No século IX, os árabes já utilizavam catalisadores para produzir éter (THOMAS, 1994). Em 1836, Berzelius através de observações anteriores sugeriu que a adição de uma quantidade específica de dada substância afetava as transformações, chamando este evento de catálise, em grego “*katalusis*”, o que significa dissolução (LUNA, 2001).

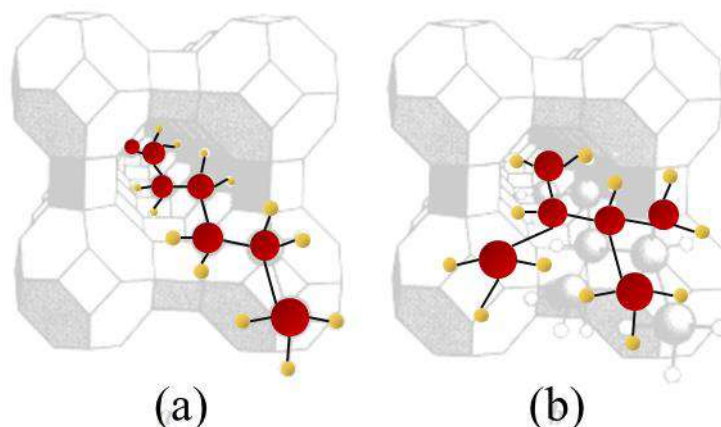
Até o ano de 1845 suas aplicações e características ainda eram desconhecidas, nove anos depois, se descobriu que determinados tipos de solos tinham a capacidade de reter sais de amônia. No mesmo período descobriu-se que havia troca iônica entre os sais de amônia e o silicato de alumínio hidratado presente no solo (BRECK, 1914).

Em 1862 foi relatado o desenvolvimento da primeira zeólita sintética a *levynita*, utilizando silicato de potássio e aluminato de sódio. Sendo esta a primeira zeólita desenvolvida sinteticamente (LUZ, 1995).

No período de 1925 a 1930 ocorreram duas descobertas significativas que mais tarde auxiliariam na definição dos princípios atuantes nas zeólitas. Em 1925, a dupla de pesquisadores Weigel e Steinhoff observaram o efeito de peneira molecular na zeólita natural *chabazita*, porém este termo ainda não existia. Já em 1930, os pesquisadores Tayllor e Pauling determinam a primeira estrutura básica de zeólita (BALL, 1974).

Em 1926, as características de adsorção foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5Å (ângström) que possibilitavam a adsorção de pequenas moléculas, excluindo as moléculas maiores (LUZ, 1995). Somente em 1932 foi definido o conceito de peneira molecular (Figura 1), como sendo um grupo de zeólitas naturais que tinham a capacidade de separar os grupos de moléculas menores das moléculas maiores. Essa propriedade serviu de base para novos tipos de materiais zeolíticos (MCBAIN, 1932).

Figura 1 - Ilustração do princípio básico de uma peneira molecular onde moléculas lineares menos volumosas são adsorvidas pelos poros(a), porém moléculas mais ramificadas(volumosas) não são absorvidas pelos poros (b)



Fonte: LUNA, 2001.

Visualizando as mais diversas aplicações para o conceito de peneira molecular, surgiram as primeiras zeólitas sintéticas, a *modernita* e as zeólitas A, de sigla LTA, onde se referem a “Linde Type” da organização Union Carbide (LUNA, 2001).

Em 1962, as *faujazit*s sintéticas (X e Y) foram introduzidas na indústria como catalisadores no craqueamento do petróleo (LUNA, 2001). Além de possuírem escalabilidade industrial, eram várias vezes mais ativas como catalisadores e proporcionavam a obtenção de produtos com maior pureza e rendimento. No período de 1965 a 1975, novas zeólitas sintéticas da família ZSM, *Zeolite Socony Mobil*, foram desenvolvidas. Esta nova metodologia de síntese abriu portas para a inserção de outros metais na estrutura das zeólitas ZSM, como por exemplo: ferro, gálio, titânio, entre outros. As zeólitas sintéticas desenvolvidas neste período reduziram o custo catalítico no processo de petróleo. O impacto econômico desta redução acelerou os investimentos em pesquisa e desenvolvimento do setor nas décadas de 80 e 90. Há duas grandes descobertas destaques para o período. Em 1985 a empresa Mobil desenvolveu o processo ZSM-5 para conversão de metanol em gasolina (ROLAND, 1996). Já em 1986, foi possível complexar íons de cobalto com uma base de Schiff no interior da zeólita Y, desenvolvendo a estrutura peneira “*ship in a bottle*” (HERRON, 1986).

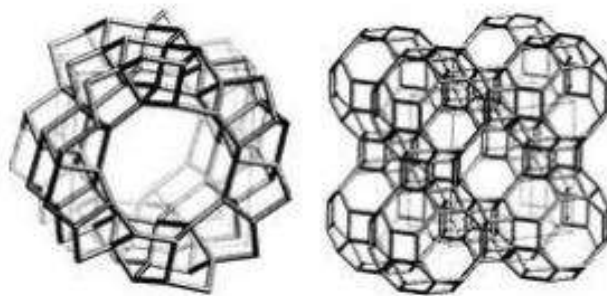
Desde os anos 90 até hoje diversas zeólitas sintéticas foram desenvolvidas com aplicações distintas desde a adsorção de gases até o tratamento de água (HAAG, 1994). Até o presente momento, foram descobertas mais de sessenta zeólitas naturais, porém as zeólitas sintéticas ainda são as mais empregadas comercialmente. Seu potencial máximo ainda foi atingido, o que corrobora com a promoção e estímulo a novos estudos e pesquisas.

Devido as propriedades uniformes de seus poros, tais materiais são ideais para utilização como catalisadores quando comparados a outros materiais. Logo ao longo da década de 90 novas família de silicatos ou aluminosilicatos mesoporosos foram descobertos (MEYNEM *et al.*, 2009).

3.2. DEFINIÇÃO

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados e cristalinos da família dos tectossilicatos, geralmente contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos como contra-íons. Em sua estrutura possuem as chamadas unidades primárias, sendo compostas por uma rede de poliedros com tetraedros do tipo $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ligados por oxigênios comuns sendo denominadas unidades secundárias de construção, conforme ilustrada na Figura 2 (BRAGA, 2007).

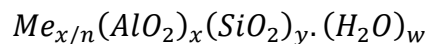
Figura 2 - Exemplo de modelos estruturais de zeólitas.



Fonte: BRAGA, 2007.

De acordo com SHINZATO, 2007 a fórmula molecular das células unitárias das zeólitas pode ser representada pela Figura 3.

Figura 3 - Fórmula molecular de uma célula unitária da zeólita.

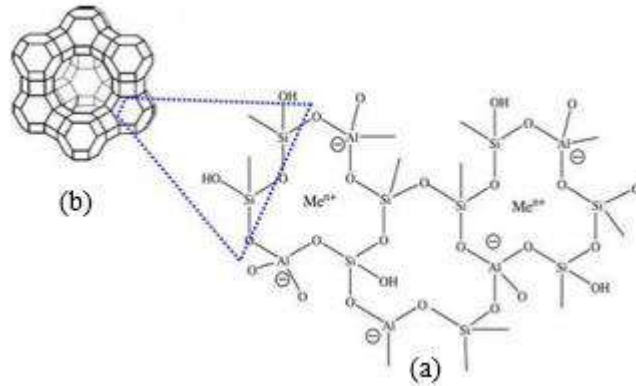


Fonte: SHINZATO, 2007.

Nesta representação, M é um cátion com valência n , y/x seguem a regra de Loewenstein (sendo sempre maior ou igual a um) os cátions de Al^{3+} não ocupam sítios adjacentes. O tamanho da célula unitária pode ser definido como o total de tetraedros presentes, sendo eles o somatório x e y (BRECK, 1974).

A representação estrutural básica, bi e tridimensional, das zeólitas segue representada na Figura 4 (VALDÉS *et al.*, 2006).

Figura 4 – Estrutura bidimensional (a) e tridimensional(b) básica das zeólitas.

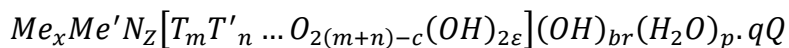


Fonte: VALDÉS *et al.*, 2006.

Uma forma mais atual e abrangente de definir as zeólitas é caracterizá-las como toda substância cristalina com estrutura caracterizada pela presença de tetraedros interligados, cada uma consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Moléculas de água e cátions trocáveis ocupam as cavidades e canais desta estrutura (MONTE *et al.*, 2005). Desta maneira, silicatos puros, como por exemplo, aluminofosfatos (AIPOs), sílica aluminofosfatos (SAPOs), dentre outros, são considerados como zeólitas (GIANNETTO, 1989; RESENDE *et al.*, 2008).

As zeólitas são definidas de forma mais ampla como uma estrutura molecular cuja organização contém outros átomos, tais como Be, Ga, Ge e P em coordenação tetraédrica (REHÁKOVÁ *et al.*, 2004). A Figura 5 apresenta a fórmula estrutural genérica onde Me e Me' são cátions metálicos, N é um cátion não metálico; Q são moléculas sorvidas na estrutura zeolítica, T e T' são metais de coordenação tetraédrica e ε tem valores 0,1,2,3 em diante.

Figura 5 - Fórmula estrutural genérica de uma zeólita.



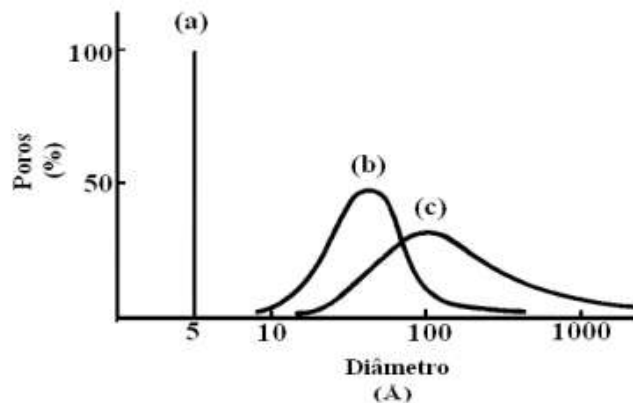
Fonte: REHÁKOVÁ *et al.*, 2004.

As zeólitas apresentam estruturas que possuem tamanho uniforme e cavidades com formas, responsáveis pelas suas propriedades. Sua uniformidade dos poros é uma das principais características que a permite desempenhar bem como catalisador e peneira molecular. Diferentes materiais podem ser utilizados como peneiras moleculares.

A Figura 6 apresenta uma análise da uniformidade dos poros de diferentes materiais, onde

destaca-se a uniformidade das zeólitas naturais (peneiras moleculares) contra materiais como a sílica gel e o carvão ativado.

Figura 6 – Distribuição de poros em adsorventes microporosos, (a) Zeólita desidratada, (b) Sílica gel e (c) Carvão Ativado.



Fonte: BRECK, 1974.

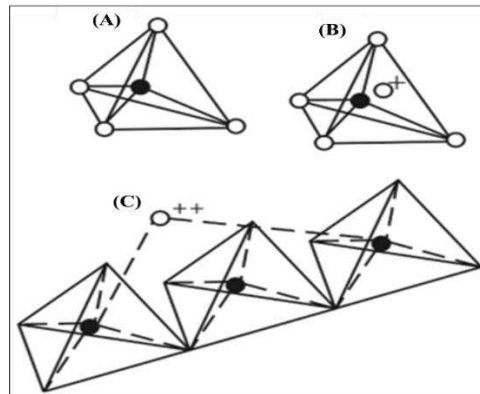
A uniformidade das zeólitas pode ser explicada pela sua organização tridimensional. São os sistemas porosos uni-, bi- ou tridimensional que aumentam a mobilidade das moléculas em seu interior reduzindo o bloqueio de canais, como ocorre no carvão.

A variedade existente em zeólitas e suas características, se dá pela organização tridimensional dos tetraedros, associada a uma possível substituição do silício por vários outros elementos.

3.3. ESTRUTURAS DAS ZEÓLITAS

As estruturas básicas das zeólitas são classificadas conforme suas células primárias e secundárias, que são suas unidades fundamentais de construção, constituídas por tetraedros com silicato e alumínio, Figura 7.

Figura 7 - Célula básica estrutural da zeólita.

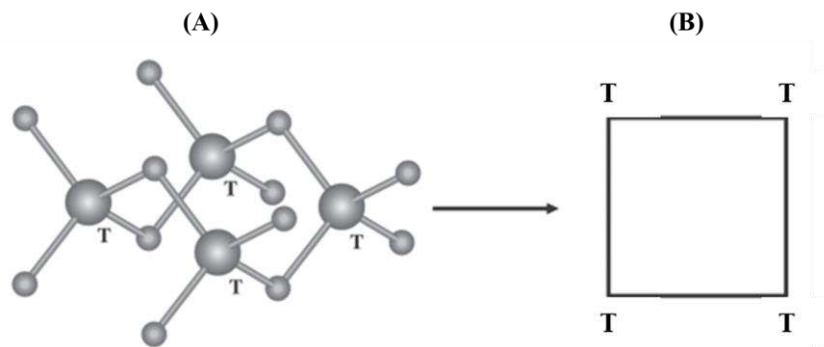


Fonte: LUZ, 1995.

A célula básica isolada de construção primária da zeólita é denominada pela sigla CBU. Representada na Figura 7 pelo tetraedro (A), é um átomo de silício no centro com átomos de oxigênio nos vértices. Na representação (B) é um tetraedro com átomo de alumínio substituindo o silício e ligado a um cátion monovalente (compensando a diferença de carga entre os átomos Al-Si). Já a representação na Figura 6-(C) é um átomo divalente (balanceando as cargas numa cadeia múltipla de tetraedro).

Por convenção e simplicidade, algumas disposições básicas dos tetraedros, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$, são agrupadas em subestruturas. Representadas por arestas e vértices, onde os átomos de silicato, alumínio e oxigênio ficam ocultos. Os átomos de oxigênio se situam nas arestas, entre os dois átomos T (Silicato e Alumínio) de cada vértice, conforme apresentado na Figura 8 (BRAGA, 2007).

Figura 8 - Estrutura Tridimensional(4;2)-conectada e sua subunidade representada de forma bidimensional. (A) Visão Tridimensional e (B) Visão em uma dimensão.



Fonte: BRAGA, 2007.

Os átomos T (Silicato e Alumínio) estão em cada vértice possuindo 4 ligações, já as arestas representam as pontes T-O-T. O átomo de oxigênio está a uma distância aproximada da mediana no valor de 0,3 a 0,7Å. Átomos T são conhecidos como vértices 4-conectados, enquanto os oxigênios são 2-conectados. Este tipo de ligação diferencia a estrutura de outros aluminossilicatos.

Devido as propriedades intrínsecas das zeólitas é necessário estudos na determinação das estruturas e consequente classificação das zeólitas para as mais diversas aplicações.

A subestrutura formada pela conexão da unidade primária(tetraedros) é denominada unidade fundamental de construção secundária, em inglês *Secondary Building Units*, SBU. Considerando-se as unidades secundárias de construção as zeólitas podem ser classificadas em 7 grupos, como exibido na Tabela 1 (BRECK, 1974).

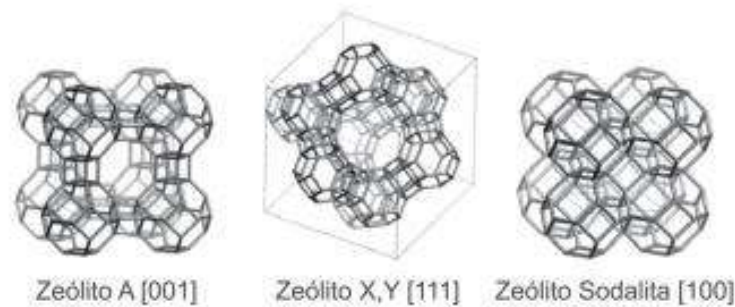
Tabela 1 - Classificação das zeólitas segundo suas estruturas secundárias.

<i>Grupo</i>	<i>Classe das zeólitas</i>
1	S4R – Anel de 4 tetraedros
2	S6R – Anel Simples de 6 tetraedros
3	D4R – Anel duplo de 4 tetraedros
4	D6R – Anel duplo de 6 tetraedros
5	T ₅ O ₁₀
6	T ₈ O ₁₆
7	T ₁₀ O ₂₀

Fonte: BRECK, 1974.

Atualmente já existem diversas novas classificações identificadas para as unidades secundárias de construção. As ligações das unidades primárias, tetraedros, formam as estruturas secundárias que podem ser anéis, cadeias e outras estruturas tridimensionais. Diferentes combinações destas estruturas permitem a construção de unidades mais complexas, envolvendo unidades finitas e infinitas, como cadeias simples, duplas e triplas, malhas 2D e poliedros. A cavidade-β, um octaedro truncado, pode dar origem a várias zeólitas estruturais, como apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Zeólitas correlacionados a cavidades- β comuns. Vista segundos eixos xyz encontra-se dentro dos colchetes.



Fonte: SHINZATO, 2007.

As Zeólitas do tipo A são sintetizadas na forma sódica e apresenta uma relação Si/Al igual a 1 pertencendo ao sistema cúbico. Quando hidratada possui um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å. Já Zeólitas X e Y apresentam a mesma estrutura cristalina diferindo do tipo A pela relação Si/Al intra-reticular (DERBE et al,2021).

3.3.1. TAMANHO DE POROS

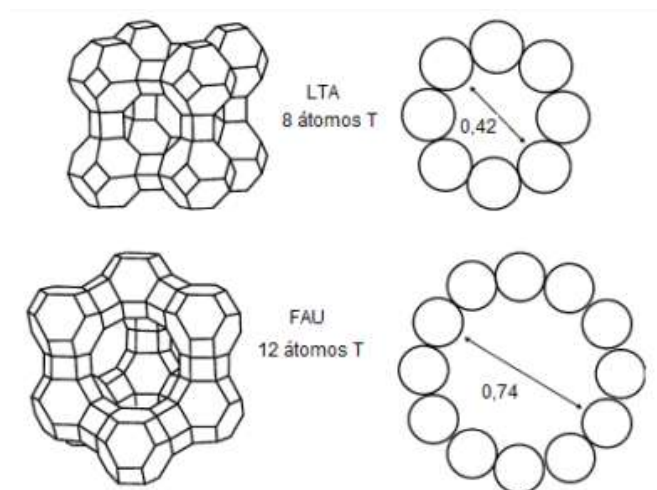
Baseada na classificação IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), é possível classificar as zeólitas a partir do tamanho de seus poros em 4 faixas de tamanho: pequenos, médio, grandes e supergrandes. Zeólitas com poros maiores que 20 Å e paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas. A *International Zeolite Association, IZA*, classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado na sua estrutura, conforme esquematizado na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação quanto ao tamanho dos poros.

<i>Classificação</i>	<i>Diâmetro dos poros (Å)</i>	<i>Nome Comum</i>	<i>Símbolo Estrutural</i>	<i>Maior Molécula Absorvível</i>
<i>Pequeno</i>	4,1	Zeólita A	LTA	<i>n-hexano</i>
	5.3 - 5.6	ZSM-5	MFI	<i>Ciclohexano</i>
<i>Médio</i>	3.9 - 6.3	AIPO-11	AEL	<i>Ciclohexano</i>
	5.5 - 6.2	ZSM-12	MTW	-
<i>Grande</i>	7.3	AIPO-5	AFI	<i>Neopentano</i>
	7.4	Zeólita X	FAU	<i>Tributilamina</i>
	6 - 7	Zeólita β	BEA	-
	7.9 - 8.7	AIPO-8	AET	-
<i>Supergrande</i>	12.1	VPI-5	VFI	<i>Triisopropil-benzeno</i>
	13.2 - 4.0	Cloverita	CLO	-
<i>Mesoporosas</i>	15 - 100	MCM-41	-	-

Fonte: LUNA, 2001.

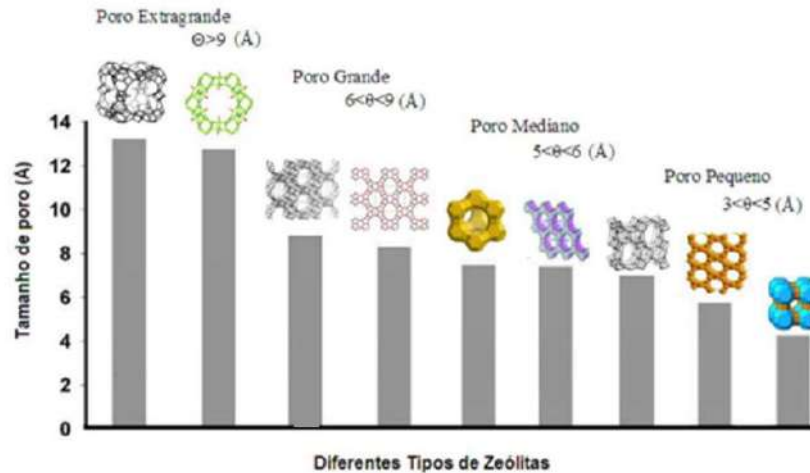
A Tabela 2 correlaciona o tamanho dos poros de uma zeólita com sua estrutura sendo importante para definir a melhor aplicação. O diâmetro da molécula é definido pelo número de átomos no anel de abertura, quanto maior o número de átomos presentes na zeólita maior a abertura dos microporos, conforme representado na Figura 10.

Figura 10 - Comparação entre diâmetros de poros das estruturas de Zeólitas.

Fonte: DAVIS, 2002.

A Figura 11 fornece alguns exemplos de zeólitas com classificação a partir do tamanho de poros.

Figura 11 - Exemplos de Zeólitas por tamanho de poros



Fonte: DAVIS, 2002.

3.3.1.1.ZEÓLITAS MICROPOROSAS E MACROPOROSAS

Dentre as propriedades físico-químicas das zeólitas que as tornam excelentes catalisadores, pode-se citar: o sistema estrutural que forma os microporos, a acidez, a basicidade e capacidade de troca iônica. A presença de microporos impõe limitações à difusão de reagentes ou produtos volumosos (CORMA, 1997). Isto ocorre, pois, a difusividade relativamente baixa de moléculas volumosas não só limita a taxa de reação como também favorece a ocorrência de reações indesejáveis. Aplicado a hidrocarbonetos, esta limitação contribui para a formação de coque, o qual obstruí os canais e envenena os sítios ativos (MAJANO *et al*,2003). Desta forma, a aplicação de melhor eficiência para as zeólitas deste grupo está na separação de gases, pois reduz o risco de obstrução dos poros.

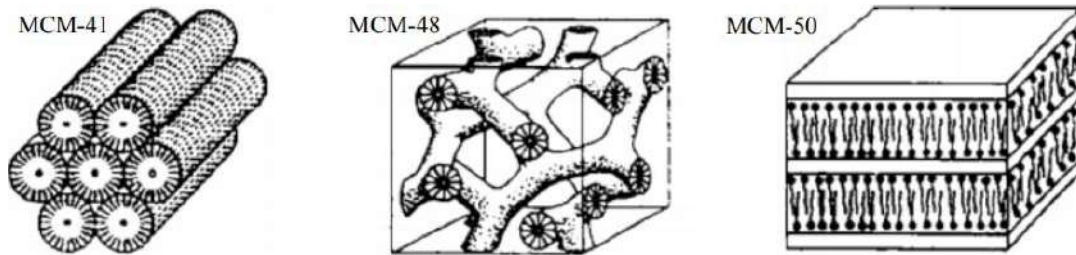
As zeólitas macroporosas, por sua vez, apresentam estruturas que reduzem essas limitações geradas pelos tamanhos dos poros, expandido suas aplicações industriais, por outro lado, ainda são incapazes de lidar com grandes hidrocarbonetos, devido ao tamanho destas moléculas.

3.3.1.2.ZEÓLITAS MESOPOROSAS

As limitações encontradas apontavam para um material que pudesse suportar moléculas

grandes, como hidrocarbonetos de alto peso molecular ou polímeros. Em 1992 pesquisadores da Mobil Corporation descobriram uma família de peneiras moleculares mesoporosas denominada M41S, desenvolvendo diversos materiais para esta família, conforme apresentado na Figura 12 (CORMA, 1997).

Figura 12 - Ilustração da estrutura de materiais da família M41S.



Fonte: CORMA, 1997.

O fator limitante desta tecnologia se dá devido pela baixa estabilidade térmica e mecânica dos materiais mesoporosos, uma vez que a principal finalidade é para aplicações catalíticas industriais. Desta forma muitos esforços têm sido feitos visando a combinação das vantagens das zeólitas e dos materiais mesoporosos (GRECCO, 2013).

3.4. ZEÓLITAS NATURAIS

A formação de zeólitas naturais se dá por processos geológicos em rochas basálticas, vulcânicas e sedimentares onde acontecem a precipitação de fluídos nos poros, tal como ocorrências hidrotermais ou alteração de vidros vulcânicos. Fatores como pressão, temperatura, intempéries, exposição a espécies iônicas e pressão de água; influenciam o solo e sua formação (KANG *et al.*, 1997; BLANCO VARELA *et al.*, 2006).

Os diversos condicionamentos geológicos e fatores tornam complexos os estudos sobre as propriedades das zeólitas e a razão de sua origem.

A recorrência das zeólitas na natureza é suficiente para consideramos ela como um recurso mineral explorável. Zeólitas naturais são encontradas na natureza principalmente em locais onde exista ativação alcalina de rochas vulcânicas.

Na antiguidade as zeólitas naturais eram aplicadas na fabricação de cimento e concreto. Zeólitas naturais por possuírem menor pureza, tem como uma de suas aplicações o tratamento de efluentes, devido a sua grande capacidade de troca catiônica.

Na Figura 13 são apresentados algumas das principais zeólitas naturais descobertas pela *International Mineralogical Association* até 1997 e suas respectivas fórmulas químicas simplificadas.

Figura 13 - Principais zeólitas naturais descobertas.

<i>Zeólita</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Porcentagem de porosidade</i>
<i>Analcima</i>	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25%
<i>Clinoptilolita</i>	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	50%
<i>Mordenita</i>	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40%
<i>Natrolita</i>	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36%
<i>Faujasita</i>	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	60%
<i>Chabazita</i>	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35%

Fonte: CEJKA et al, 2007.

A produção mundial de zeólitas naturais é uma estimativa complexa, porém são utilizados dados estatísticos de construção civil para aferir uma produção anual de zeólitas naturais adequada. Esta produção anual é estimada em torno de 1,5 a 3,0 milhões de toneladas. A Tabela 3 mostra os valores divulgados por alguns destes países (ÇULFAZ et al., 2004).

Tabela 3 - Disponibilidade de Zeólitas Naturais por País

<i>País</i>	<i>Disponibilidade (Milhares de toneladas)</i>
<i>China</i>	1750 a 2250
<i>Estados Unidos</i>	120
<i>Cuba</i>	35 a 45
<i>Coréia</i>	175
<i>Japão</i>	140 a 160
<i>Hungria</i>	30 a 35
<i>Turquia</i>	30 a 35
<i>Eslováquia</i>	25
<i>África do Sul</i>	15
<i>Itália</i>	3 a 5

Fonte: Adaptado de BERNADI et al, 2008.

A disponibilidade de zeólitas naturais como consequência de processos geológicos em rochas basálticas é estimada entre 2 a 3 milhões de toneladas. As que se destacam devido ao seu elevado valor agregado são as *clinoptilolitas* e *modernitas* devido ao grande número de depósitos disponíveis no mundo (ÇULFAZ et al., 2004). Seus depósitos podem ser encontrados em um dos seis ambientes geológicos sendo os solos de seus depósitos classificados como: salinos, alcalino, dia gênico, sistemas abertos, depósito hidrotermal e sedimentos marinhos.

Depósitos salinos são característicos em bacias fechadas em regiões áridas ou semiáridas, tornando-o um ambiente rico em carbonatos e com consequente pH na faixa de 9. As zeólitas mais comuns deste ambiente são *phillipsita*, *clinoptilolita* e *erionita*. O solo alcalino possui elevada concentração de sais de sódio, originada de processos de evaporação. O depósito diagênico é característico em espessos pacotes de sedimentos vulcanoclásticos. O hidrotermal inclui zeólitas associadas com depósitos metálicos. Nos depósitos de sistemas abertos as zeólitas foram formadas em lagos de água doce ou água subterrânea a partir de material vulcânico. Já nos depósitos formados por sedimentos marinhos vieram da relação de material vítreo e fluídos aprisionados (CLARKE, 1980; CLIFTON, 1987).

Para o cenário nacional, existem poucos depósitos de zeólitas sendo utilizados comercialmente. Existem três principais estudos sobre a ocorrência de zeólitas naturais em 3 localizações do Brasil: Bacia do Parnaíba, Bacia do Paraná e Bacia do Potiguar. Algumas delas representadas na Figura 14 (RESENDE, 1997).

Figura 14 - Principais ocorrências de zeólitas em rochas sedimentares no Brasil.



A principais descobertas de zeólitas naturais no Brasil estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais ocorrências e breves descrições dos depósitos brasileiros de zeólitas conhecidos.

<i>Localização</i>	<i>Descrição</i>
<i>Estilbita - Formação da Corda Bacia do Parnaíba (MA/TO)</i>	Zeólitas do tipo <i>estilbita</i> e <i>laumontita</i> , onde a região mineralizada estende-se através dos estados do Maranhão e do Tocantins por área superior a 1,000 m ² e espessura de 30 m. Existem estudos sendo realizados destacando potencial aplicação para agricultura e meio ambiente.
<i>Analcima – Formação Adamantina Bacia do Paraná (SP)</i>	Ocorrência subsuperficial na cidade a noroeste do estado de São Paulo. Similares as ocorrências geológicas da Formação da Corda (BRADT, 1987).
<i>Heulandita – Formação Botucatu Bacia do Paraná (MS)</i>	Descoberta em 1966, a heulandita ocorre como uma importante fase de cimentação, sendo potenciais prospectos de pesquisa das regiões das bacias do Paraná e do Parnaíba.
<i>Phillipsita, Harmotoma, Wellsita e Analcima – Formação Macau Bacia Potiguar (RN)</i>	Preenchem a vesícula dos espaços intersticiais nos hialoclástitos da Formação Macau, em subsuperfície.

Fonte: RESENDE, 1997.

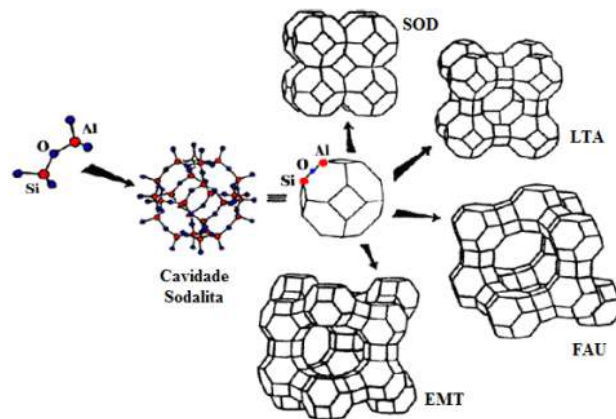
Algumas das principais zeólitas naturais são *clinoptilolita*, *chabazita*, *modernita* e *phillipsita* utilizadas em diversos campos em escala industrial. Apesar de amplamente estudadas e encontradas em abundância na natureza, as zeólitas naturais apresentam baixa pureza e uniformidade dos poros dificulta sua aplicação industrial. (GRECCO, 2013).

3.4.1. ZEÓLITAS SODALÍTICAS

Um tipo de zeólita natural de grande importância é a de cavidade sodalita também denominada cavidade- β . Zeólita sodalíticas é um tipo de zeólita sintética que possui uma estrutura tridimensional

composta por anéis tetraédricos de silício e alumínio ligados por átomos de oxigênio (GIANNETTO, 1989) e caracterizada por uma cavidade central, que é cercada por 24 anéis de tetraedros. Essa cavidade pode ser ocupada por cátions, moléculas de água e outras espécies químicas. Dessa forma, pode gerar diversas estruturas devido as possibilidades de combinação, resultando em diferentes unidades de construção, conforme exibido na Figura 15 (PAYRA, 2003). Isso possibilita uma variedade de aplicações industriais dentre elas na indústria de detergentes (como um agente de branqueamento) e na produção de cimentos, cerâmicas e materiais de construção.

Figura 15 - Construção de diferentes estruturas originadas da cavidade sodalita.



Fonte: PAYRA, 2003.

Duas das principais estruturas formadas são as estruturas da *faujasita* (FAU) e zeólitas tipo A ou Linde Type A (LTA) tanto em termos de atividade de pesquisa quanto em escala industrial. Isto ocorre, pois, a cristalização destas fases é muito mais sensível as condições de síntese, como: alcalinidade, razão Si/Al, tempo de envelhecimento e temperatura. O processo de síntese é diretamente sensível a alteração dessas variáveis, sendo decisiva para o produto formado (OGURA, 2003)

A estrutura da zeólita LTA é descrita como uma combinação de anéis duplos de 4 membros e cavidades sodalita dispostos em forma de cubo. A união dessas cavidades forma uma estrutura conhecida por supercavidade α de diâmetro interno igual a 1,14 nm, acessível através de poros delimitados por 8 átomos de oxigênio com abertura livre igual a 0,42 nm. A estrutura apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si, um pela união das supercavidades α e o outro formado pela conexão alternada de cavidades sodalita e supercavidades α , acessível por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio e com diâmetro igual a 0,22 nm (GIANNETTO, 1989).

Já a estrutura da zeólita FAU compreende as zeólita Y e X, sendo diferenciada pelas razões

Si/Al. Sua unidade de construção também é uma cavidade sodalita, no entanto, estas cavidades são conectadas pelas faces hexagonais com anéis duplos de 6 membros. A combinação também leva a formação de uma supercavidade α que apresenta um diâmetro interno de 1,24 nm e a combinação desta supercavidade com as unidades sodalíticas e os anéis de 6 membros cria uma estrutura de canais secundários com 0,22 nm (BRAGA, 2007).

3.5. ZEÓLITAS SINTÉTICAS

O pesquisador Barrer em 1948 propôs um método para sintetizar zeólitas através da adição de álcali a um material com alumínio e silício em proporções adequadas e meio aquoso. Acredita-se que a grande maioria das zeólitas sintéticas são geradas por métodos adaptados do original proposto em 1948. Esta síntese pode ocorrer por qualquer matéria-prima que contenha predominância de sílica e alumina (RAHMAN et al.,2009), porém seu foco está em materiais alternativos e de baixo custo, visando o reaproveitamento de materiais e redução do custo total de projeto.

As zeólitas sintéticas possuem alto grau de pureza e são amplamente empregadas como catalisadores na indústria petroquímica (BRAGA, 2007). Outra vantagem sobre as zeólitas naturais é apresentar uniformidade de suas características como tamanho, forma dos canais e composição química. A desvantagem, quando comparada a zeólitas naturais, é o seu custo de produção e aplicação eficiente que agregue viabilidade econômica e ganho real para o processo produtivo.

A síntese de zeólitas hierárquicas sintéticas envolve uma combinação de processos de formação de poros de diferentes tamanhos e a incorporação de moléculas orgânicas de tamanho controlado como agentes estruturais. Existem diversas estratégias para a obtenção desses materiais, sendo que algumas das mais comuns envolvem:

- Síntese sequencial: a zeólita microporosa é sintetizada primeiro e, em seguida, a molécula orgânica de tamanho controlado é adicionada para induzir a formação dos mesoporos.
- Síntese simultânea: a zeólita microporosa e a molécula orgânica de tamanho controlado são sintetizadas simultaneamente.
- Pós-síntese: mesoporos são criados em uma zeólita microporosa existente por meio de tratamentos físico-químicos, como a remoção seletiva de átomos de silício.

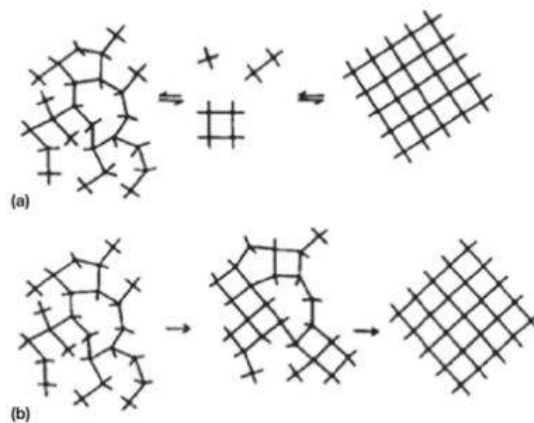
A escolha da estratégia de síntese depende das propriedades desejadas do material, como tamanho e distribuição dos poros, acidez e estabilidade térmica. As moléculas orgânicas utilizadas como agentes estruturais podem ser surfactantes, polímeros etc.; e sua escolha também afeta as propriedades do material final. A síntese de zeólitas hierárquicas é uma área de pesquisa ativa, e novas

estratégias e agentes estruturais estão sendo continuamente desenvolvidos para melhorar as propriedades dos materiais (RAHMAN, 2009).

A síntese de zeólitas é um mecanismo complexo com diversas etapas e variáveis, porém é possível destacar as mais importantes para o processo: a etapa de criação da menor estrutura cristalina, seu crescimento (que envolve o aumento dos núcleos em tamanhos macroscópicos) e a transformação no estado sólido da mistura reacional (que se organiza em cristais) (VIERA *et al.*, 2014).

Os mecanismos de formação de zeólitas podem ser consolidados em dois diferentes grupos. A difusão de espécies (silicato, aluminato e aluminossilicatos) solúveis da fase líquida para os núcleos formados é denominada mecanismo homogêneo, neste mecanismo, sua adição permitirá o crescimento dos cristais finais de zeólita. Já o mecanismo heterogêneo é a reorganização da fase sólida amorfa na estrutura final da zeólita e subsequente nucleação na interface hidro gel gerada. A Figura 16 demonstra brevemente como funciona ambos mecanismos de formação.

Figura 16 – Formação de zeólita pelo (a) mecanismo heterogêneo e (b) mecanismo homogêneo.



Fonte: MARTINEZ, 2013.

O cristal zeólita é um produto mais estável que seus reagentes, logo a reação está direcionada a formação do cristal e redução da energia do sistema. O raio originado do cristal está correlacionado com esta tendência de formação e estabilidade. O raio crítico é um ponto de inflexão que determina a estabilidade das partículas formadas. Cristais com um raio menor que o raio crítico são chamados de *germens* pois não adquirem estabilidade. Os núcleos do cristal por sua vez são partículas com raio maior que o raio crítico e podem ser consideradas estáveis (VIERA *et al.*, 2014).

Diversas variáveis podem vir a influenciar os mecanismos presentes no processo de síntese de zeólitas, tais como temperatura, água, tempo de cristalização e relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

A temperatura é uma variável que conforme seu aumento atua na energia de formação dos

núcleos, facilita superar a barreira de energia de ativação (LIMA, 2018). Núcleos com maior raio serão formados preferencialmente em baixas temperaturas (aproximadamente 100 °C) pois são sintetizadas em tempos relativamente curtos, exemplo disso são as zeólitas do tipo A (GIANNETTO, 1989). Além disso, a temperatura do meio reacional influencia o tempo de cristalização, variável essencial no processo produtivo de zeólitas e alvo de constante otimização.

A água é um componente essencial na mistura reacional, pois seu efeito mineralizante é a base da química hidrotérmica. Sua quantidade deve ser controlada para determinar saturação, cinética, tamanho do cristal e até as fases a serem formadas (LIMA, 2018). A concentração de hidroxila permite a dissolução do silício e alumínio, facilitando o processo reacional pela maior interação, modificando o tempo de nucleação e influenciando o transporte de silicatos a partir da fase sólida (GIANNETTO, 1989).

A relação molar de silício e alumínio definem o tipo de estrutura zeolítica que será formada. O alumínio afeta a distribuição de carga negativa na estrutura, modificando diversas características como troca iônica, estabilidade térmica e principalmente as dimensões da célula unitária (BRAGA, 2007). Já a concentração do silício, componente estrutural principal para a síntese das zeólitas, afeta a estrutura formada. O silício combinado com proporções variáveis de alumínio, dá origem a diferentes tipos de zeólitas. As zeólitas do tipo A, por exemplo, apresentam esta relação igual a 1. Zeólitas sodalíticas, por sua vez, possuem este valor igual a 2. A Zeólita ZSM-5 apresenta esta relação maior que 5 (BRAGA, 2007).

A Tabela 5 apresenta os dados estimados de produção anual de zeólitas sintéticas para seus respectivos anos.

Tabela 5 – Produção de zeólitas sintéticas por ano.

<i>ANO</i>	<i>Produção (Toneladas)</i>
2019	3.553.064
2018	3.397.529
2017	3.244.876
2016	3.157.446
2015	3.046.886
2014	2.925.142
2013	2.788.733
2012	2.604.881
2011	2.459.098

Fonte: IZA,2019.

Observa-se que a produção em 2019 foi estimada em 3,5 milhões de toneladas, sendo majoritariamente aplicada em catálises. No âmbito nacional a produção se resume a Petrobras em associação com a Akzo Chemie, com volume de produção chegando a 30 toneladas/ano (ROSKIL, 2020).

3.5.1. SÍNTESE HIDROTÉRMICA

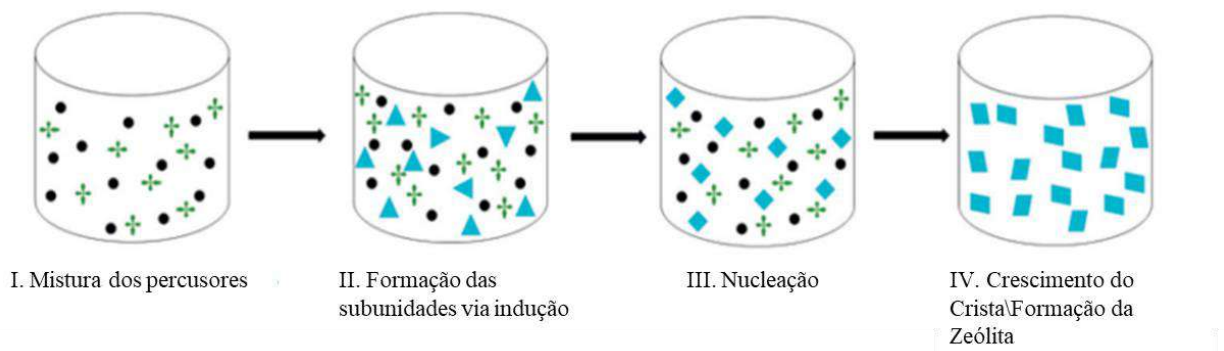
Zeolitização, é a síntese hidrotérmica de compostos de silício e alumínio, e outros reagentes formando aluminossilicatos cristalinos e microporosos. Condições hidrotérmicas adequadas influenciam a eficiência da síntese, pois aumentam a capacidade de solubilidade dos reagentes em água e melhoram a reatividade das partículas de silício e alumínio, ocasionando a aceleração do processo de dissolução e rearranjo do gel primário formado, além do aumento da velocidade reacional das etapas de nucleação e cristalização (GIANNETTO, 1989).

O processo hidrotérmico ocorre em etapas. Em um primeiro momento, reagentes amorfos são misturados para a formação de um gel homogêneo. Este gel é composto por fontes de silício e alumínio em uma proporção determinada, a partir de uma fonte catiônica e um meio fortemente básico. O gel obtido é envelhecido e levado para a etapa de cristalização. Nesta etapa é aplicado temperatura e pressão durante um período de indução. Este período é determinado pelo tempo

necessário para que o primeiro cristal seja observado. Engloba a distribuição dos íons moleculares pela solução, a formação do núcleo e o tempo que este leva para obter um tamanho detectável. No momento inicial, o meio reacional é amorfo e a aplicação das variáveis leva a mistura para um estado intermediário pseudo-estacionário denominado fase amorfa secundária, onde ocorre uma ordenação prévia das espécies de polímeros ionizados (WICHTELOVÁ, 2003).

A transição de uma rede semi-organizada para uma estrutura organizada é denominada nucleação, onde ocorre a formação de um centro viável de crescimento para desenvolvimento da rede cristalina. Para a aceleração desta etapa é aplicada a técnica de semear cristais, que consiste na inserção de partículas que servem de núcleo, o que ocorre em paralelo a redução na formação de impurezas e ao crescimento e distribuição uniforme das partículas geradas. A última etapa é o crescimento linear das dimensões dos cristais em relação ao tempo reacional, até sua saturação completa (VIERA *et al.*, 2014). A Figura 17 apresenta de forma simplificada todas as etapas que compreendem a síntese de zeólitas.

Figura 17 – Mecanismo de Síntese de zeólitas.



Fonte: OMISANYA, 2012.

3.5.2. ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS

A difusão em zeólitas é um processo fundamental para a sua utilização em diversas aplicações, como a catálise, adsorção e separação de produtos químicos. A capacidade de difusão de moléculas através dos poros da zeólita depende de vários fatores, incluindo o tamanho dos poros e o grau de conectividade entre eles (ZONES, 2010).

Ao contrário das zeólitas convencionais, que apresentam poros de tamanho uniforme, as zeólitas hierárquicas possuem poros de diferentes tamanhos, permitindo uma melhor difusão de moléculas dentro do material. Essa característica torna esses materiais úteis em aplicações como

catalisadores, adsorventes e trocadores de íons, onde a difusão de moléculas é importante para o desempenho da aplicação. Isto ocorre, pois, a combinação de poros microporosos e mesoporosos, torna a difusão de moléculas mais rápida do que nas zeólitas convencionais, que possuem apenas poros microporosos. Os poros mesoporosos fornecem caminhos mais curtos e diretos para a difusão de moléculas maiores, que não podem penetrar nos poros microporosos. Além disso, a presença de poros mesoporosos também aumenta a acessibilidade das moléculas aos sítios ativos da zeólita, o que pode melhorar a eficiência catalítica (FELICZAK-GUZIŁ, 2017).

Em diversos processos a utilização de zeólitas normais, ou seja, com poros de tamanho uniforme causa a formação de resíduo devido à acumulação de moléculas de maior tamanho nos poros microporosos, bloqueando o acesso de moléculas menores aos sítios ativos da zeólita. Esse processo é chamado de "envenenamento" e pode levar à perda de atividade catalítica da zeólita. Além disso, os resíduos podem se acumular nos poros microporosos e reduzir a capacidade de difusão de moléculas, limitando ainda mais a eficiência da zeólita (CEJKA, 2013).

A produção de zeólitas hierárquicas é feita geralmente a partir de zeólitas convencionais, que são tratadas com agentes químicos ou físicos para quebrar os cristais e criar poros adicionais de tamanhos variados. Podem ser sintetizadas a partir do zero, usando pré-polímeros orgânicos e inorgânicos como precursores para criar poros em vários tamanhos durante o processo de síntese (DAVIS *et al.*, 2005).

3.6. APLICAÇÕES DAS ZEÓLITAS

Nos últimos 50 anos, foram identificadas diversas aplicações para as zeólitas, que abrangem os mais variados setores, tais como: construção civil, indústria da celulose e principalmente aplicações em que se utilizem de suas propriedades físico-químicas (troca catiônica, adsorção etc.).

Zeólitas sintéticas vêm se destacando como catalisador em processos de refino de petróleo como no hidrocraqueamento e craqueamento de hidrocarbonetos, devido a excelente seletividade de forma (BIGOT, 1998). Sua aplicação está correlacionada com suas características seletivas no controle de poluentes como, por exemplo, na decomposição de N₂O e na redução catalítica seletiva de N₂O com NH₃ (REITZMANN, 2001).

Segundo Avila et al, 2014 a modernita natural pode ser aplicada na desidrogenação do etano, aumentando o rendimento de etileno, em comparação com seus valores de equilíbrio.

Zeólitas possuem diversas aplicações para com a agricultura, sendo utilizadas como condicionadores do solo e aditivos de fertilizantes, devido as suas propriedades de adsorção. Quando adicionadas ao solo, aumentam o tempo de retenção e melhoram a disponibilidade de água para as

plantas. Além disso, reduzem a salinidade ao absorverem íons de sódio e outros íons, o que reduz a condutividade. Além disso, reduzem também a lixiviação de nutrientes, permitindo que as plantas o tenham em maior disponibilidade, o que melhora a eficácia dos fertilizantes (AYDINALP, 2016).

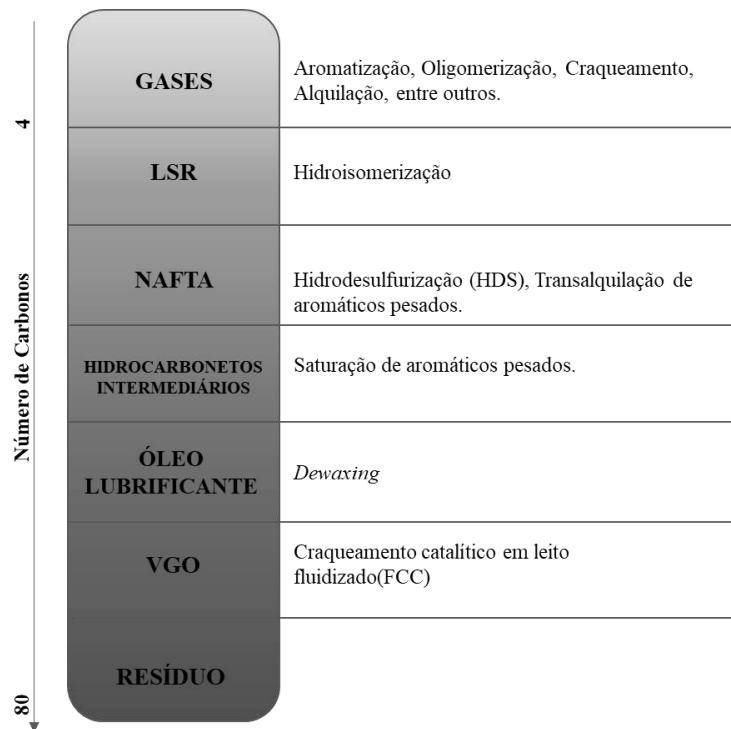
Suas propriedades de adsorção as tornam um excelente material para o tratamento de água e efluentes. Realizam a adsorção de metais pesados, íons de amônio, compostos orgânicos e partículas em suspensão. Apresentam também a vantagem de serem regeneradas, resultando em uma solução eficaz e econômica (CHU et al., 2003).

Cada zeólita possui características distintas de seletividade e capacidade de troca catiônica. A interação com a solução pode vir a alterar suas características, como mudanças no pH e temperatura. É possível apropriar-se de suas especificidades para utilização em processos de troca catiônica, como por exemplo, na remoção de amônia. no tratamento de águas e efluentes e na remoção de íons como. cádmio e chumbo (LUZ, 1995).

3.6.1. ZEÓLITAS NA INDÚSTRIA O&G

A utilização de zeólitas no setor de óleo e gás foi iniciada com a descoberta da zeólita tipo Y. A utilização de zeólitas sintéticas na catálise e suas propriedades de absorção transformou o refino de petróleo. Isto se deve ao aumento no rendimento do processo e redução de custos operacionais, de capital, e de energia, o que remodelou a indústria do petróleo. Atualmente, suas aplicações na indústria estão relacionadas a processos de síntese e conversão: alquilação, transalquilação, isomerização etc. A Figura 18 representa as aplicações de zeólitas na indústria do petróleo (DEGNAN, 2000).

Figura 18 – Aplicação de zeólitas sintéticas na indústria do petróleo.



Fonte: Adaptado de IZA, 2019.

O número de zeólitas, naturais e sintéticas, disponíveis hoje está bem avançado quando comparado ao seu descobrimento, chegando a ter 170 registros juntos a *International Zeolite Association*, IZA. A seleção do material adequado para o processo de catálise depende de suas propriedades intrínsecas.

As zeólitas tipo Y continuam a ser o principal componente no processo de craqueamento catalítico, do inglês “*Fluid Catalytic Cracking*” (FCC). Isso ocorre, pois, este tipo de zeólita apresenta os melhores desempenhos para obtenção de gasolina mantendo a estabilidade do processo (ROSKIL, 2020). A técnica é importante porque permite a formação de produtos de alto valor agregado, como gasolina e outros produtos de combustível. A zeólita é usada como catalisador para acelerar as reações de quebra de moléculas de hidrocarbonetos em temperaturas elevadas. Posteriormente, é regenerada por meio de queima de coque acumulado em sua superfície. O processo de craqueamento catalítico é altamente complexo e depende de uma série de fatores, incluindo a escolha da zeólita, as condições de reação e a composição do hidrocarboneto de alimentação.

A industrial de óleo e gás se utiliza processos químicos com catálises em cerca de 60% do refino. O setor de catálise no processo produtivo de petróleo é estimado em US\$ 6,5 bilhões. A utilização de zeólitas sintéticas provê uma economia estimada de US\$ 1,5 trilhões de dólares (GONZALES, 2005).

3.7. PATENTES

Uma patente é um título de propriedade concedido pelo governo a um inventor ou empresa, dando-lhes o direito exclusivo de fabricar, vender ou usar uma invenção por um determinado período de tempo. É concedida em troca da divulgação da invenção ao público, o que permite que outros construam em cima dela ou criem inovações a partir dela (Lei de Propriedade Industrial Brasileira, 1996).

A primeira patente brasileira foi concedida pelo Imperador D. Pedro I para o inventor brasileiro Francisco Adolfo de Varnhagen em 1830, e dizia a respeito do processo de fundição de ferro e cobre usando carvão mineral (INPI, 2022).

A validade jurídica das patentes refere-se a área geográfica a qual ela é válida. O governo de cada país implementa leis e regulamentos de propriedade intelectual visando a legalidade da patente, porém isto a limita ao território no qual ela foi concedida. Para aplicar a patente em outro país o titular deve solicitar a proteção de patente em cada país onde deseja proteger sua invenção (WIPO, 2022).

Um grupo de patentes que estão relacionados entre si por terem uma mesma invenção ou aplicação é denominado família de patentes. Em geral, foram registradas em diferentes jurisdições ao redor do mundo. O objetivo principal de sua criação é proteger a propriedade intelectual em diversas jurisdições e garantir que a mesma não possa ser burlada. A análise de famílias de patentes pode ser útil para avaliar a proteção de uma invenção em diferentes jurisdições e entender como determinada tecnologia está sendo desenvolvida (*European Patente Office*, 2019).

Em 2020 foram registrados cerca de 3,5 milhões de pedidos de patentes em todo o mundo, representando um aumento de 4% em relação ao ano anterior. No entanto, o número de pedidos de patentes pode variar significativamente de um país para outro e pode estar relacionado ao nível de desenvolvimento econômico e ao investimento em pesquisa e desenvolvimento. No ano de 2020, a China, por exemplo, registrou a maioria dos pedidos de patentes, com cerca de 68% do total mundial, seguida pelos Estados Unidos e Japão (WIPO, 2022).

É importante destacar que o número de pedidos de patentes não é necessariamente uma medida de inovação ou criatividade, mas sim uma indicação do nível de atividade econômica e do investimento em pesquisa e desenvolvimento em cada país.

O monitoramento tecnológico de patentes é uma prática utilizada para identificar tendências e inovações tecnológicas, mapear o mercado de patentes, acompanhar a concorrência e gerar *insights* para o desenvolvimento de novos produtos e serviços.

4. METODOLOGIA

4.1 MONITORAMENTO TECNOLÓGICO DE PATENTES

A metodologia utilizada para realizar um monitoramento tecnológico varia conforme o objetivo. Para um monitoramento adequado é necessário selecionar quais serão os termos de busca e as bases de busca. A estratégia utilizada para o monitoramento tecnológico foi correlacionar a utilização de palavras-chave nas bases de busca determinadas.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) disponibiliza acesso a plataforma denominada Portal de Periódicos Capes, que permite acessar as bases de busca de patentes mais relevantes e abrangentes. Visando a utilização correta dos termos de busca selecionados foi definido que as palavras-chave iriam ser correlacionadas com os campos “*Título*” e o campo “*Resumo*”, o último incluído para abranger patentes que não apresentem em seu título nenhum componente da palavra-chave.

O levantamento dos dados foi realizado para o período dos últimos 50 anos sendo definido no intervalo de 1972 a 2022.

Para realização do monitoramento tecnológico no aspecto internacional foram selecionadas as bases de busca reconhecidas e mais relevantes, sendo elas: *Derwent World Patents Index (DWPI)* e *World International Property Organization (WIPO)*. No âmbito nacional as buscas foram realizadas na base do Instituto Nacional de Propriedade Tecnológica (INPI), responsável pela proteção à propriedade intelectual no Brasil.

As bases de busca internacionais foram correlacionadas com palavras-chave da língua inglesa visando a utilização correta do sistema de busca destas bases. A Tabela 6 consolida as palavras-chave em inglês utilizadas nas bases internacionais.

Tabela 6 – Palavras-chave em inglês utilizadas nas bases internacionais *DWPI* e *WIPO*.

Inglês

Zeolite

Zeolite + Catalyst

Zeolite + Petroleum

Zeolite + Hierarchical

A base de patentes disponibilizada pelo INPI abrange o território nacional, logo foram realizadas buscas das palavras-chave em português, conforme exibido na Tabela 7.

Tabela 7 - Palavras-chave em português utilizadas na base nacional do INPI.

Português

Zeólita

Zeólita + Catalisador

Zeólita + Petróleo

Zeólita + Hierárquica

Fonte: Autoria própria

A plataforma *LENS.ORG* é um consolidador de informações patentárias das mais diversas bases de busca internacionais. Devido sua aplicação internacional foram utilizadas as palavras-chave em inglês para o levantamento dos dados patentários.

4.1.1. BASE DERWENT

A base de patentes Derwent utiliza a classificação internacional de patentes (CIP) para facilitar as análises em termos de grupos e subgrupos. Classificações utilizadas como filtros para as atividades de prospecção visando representar o objeto da patente e permitindo o tratamento estatístico quando as classificações.

A família de documentos representados por grupos na base *Derwent* pode ser identificada conforme a Tabela 8:

Tabela 8 - Famílias e Significados dos dados na Base *Derwent*

<i>Família</i>	<i>Significado</i>
<i>AE</i>	<i>Depositante da Patente</i>
<i>DC</i>	<i>Classificação Derwent</i>
<i>IP</i>	<i>Classificação Internacional de Patentes</i>
<i>PI</i>	<i>Prioridade da patente (Origem, primeiro depósito)</i>
<i>PN</i>	<i>Países/Regiões Protegidas</i>
<i>TI</i>	<i>Título da patente</i>

Fonte: Derwent, 2022.

A classificação internacional de patentes (CIP) é subdividida em 8 seções, 20 subseções, 120 classes, 628 subclasses e mais de 69 mil grupos. Onde o país da patente não é a origem do depositante, e sim o país que foi depositada.

A metodologia de pesquisa foi utilizada na seguinte ordem:

- A. Acesso ao portal Periódico CAPES: “<https://www.periodicos.capes.gov.br/>”
- B. Clicar em “Acesso CAFe” para utilizar o conteúdo pago do portal.
- C. Utilizar o botão “Acervo” em seguida “Lista de Bases”.
- D. Selecionar a Derwent Innovations Index - DII (Web of Science/ Clarivate Analytics).
- E. Digitar as palavras-chave no “Tópico”.
- F. As palavras-chave foram unidas com o operador booleano “AND” (*Zeolite + petroleum*) conforme a Figura 19.
- G. Depois da busca ser efetuada, pode-se analisar os resultados encontrados.

Figura 19 - Exemplo de busca na base Derwent.

The screenshot shows the Derwent search interface. At the top, there are two tabs: 'DOCUMENTOS' and 'PESQUISADORES'. Below the tabs, there is a search bar with the text 'Pesquisar em: Derwent Innovations Index'. Underneath, there are two sub-tabs: 'DOCUMENTOS' and 'PESQUISA DE PATENTE CITADA'. The main search area contains three rows of search criteria:

- Row 1: A dropdown menu set to 'Tópico' and a text input field containing 'zeolite' with a search example 'Exemplo: Enzym' and a clear button 'X'.
- Row 2: A dropdown menu set to 'And', a dropdown menu set to 'Tópico', and a text input field containing 'petroleum' with a search example 'Exemplo: Enzym' and a clear button 'X'.
- Row 3: A dropdown menu set to 'Data de publicação', a text input field containing '1972', the word 'até', and another text input field containing '2022'.

At the bottom left, there is a button '+ Adicionar linha' and the text 'Pesquisa avançada'. At the bottom right, there are two buttons: 'X Limpar' and 'Pesquisar'.

Fonte: *Derwent*, 2023.

4.1.2. BASE INPI

Instituto Nacional de Propriedade Intelectual, o INPI, é um órgão público onde são depositadas todas as patentes que desejam ser registradas no Brasil. A busca de patentes nesta plataforma é gratuita e pode ser realizada conforme metodologia abaixo.

- Acesso ao portal: <https://www.gov.br/inpi/pt-br>
- Seguir o caminho: “Patentes” → “Busca” → “Pesquisa Avançada”
- Clicar no símbolo “+” do item “Palavra-Chave”
- Digitar a palavra-chave conforme definido na metodologia, exemplificado pela Figura 20.

Figura 20 - Exemplo de busca na base INPI

PESQUISA AVANÇADA
 Forneça abaixo as chaves de pesquisa desejadas. Evite o uso de frases ou palavras genéricas.

<input type="checkbox"/> Números	
(21) Nº do Pedido: <input type="text"/>	<input type="radio"/> Calendário de Patentes expiradas/a expirar <input type="radio"/> Patente Concedida
(33)/(31) País/Nº da Prioridade: <input type="text"/>	
(86) Nº do Depósito (PCT): <input type="text"/>	
<input type="checkbox"/> Datas	
<input type="checkbox"/> Classificação	
<input checked="" type="checkbox"/> Palavra Chave	
(54) Título: <input type="text" value="zeólita"/>	
(57) Resumo: <input type="text"/>	
<input type="checkbox"/> Depositante/Titular/Inventor	

Fonte: INPI, 2023.

4.1.3. BASE WIPO

A WIPO é uma das principais organizações internacionais dedicadas à proteção da Propriedade Intelectual (PI) e desempenha um papel importante na promoção da inovação e do desenvolvimento econômico em todo o mundo.

A WIPO (World Intellectual Property Organization) é uma organização internacional com sede em Genebra, Suíça, criada em 1967 como agência especializada das Nações Unidas para questões de propriedade intelectual. Seu objetivo principal é promover a proteção da propriedade intelectual (PI) em todo o mundo, incluindo patentes, marcas, direitos autorais, desenhos industriais, entre outros. A WIPO atua como um fórum global para discutir questões de PI, estabelecer normas internacionais, promover a cooperação entre as nações e fornecer serviços de registro e administração de direitos de PI. A organização tem 193 Estados Membros e é responsável pela administração de vários tratados internacionais de PI, como o Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes (PCT) e o Tratado de Direito de Autor (WCT).

A busca patentária na base pesquisas WIPO (Organização Mundial da Propriedade Intelectual) pode ser realizada seguindo a metodologia explícita abaixo.

- A. Acesse ao site da WIPO em <https://www.wipo.int/patentscope/en/>
- B. Clicar na opção "Patent Search" na barra de navegação superior.
- C. Inserir os termos de pesquisa na barra de busca (como palavras-chave, nome do inventor, número de patente, entre outros).
- D. Escolher a língua de sua preferência para os resultados da pesquisa.

Figura 21 - Exemplo de busca na base WIPO.

Fonte: WIPO, 2023.

É possível utilizar filtros de pesquisa para refinar sua busca, tais como data de publicação, país de origem da patente, tipo de patente, entre outros. É importante lembrar que a WIPO é uma organização que reúne informações de diversas agências nacionais de patentes, por isso, nem todas as patentes estarão disponíveis em sua base de dados. Além disso, algumas informações podem estar em língua estrangeira e pode ser necessário realizar uma tradução.

4.2. LENS.ORG

O site Lens.org é um agregador de bases de busca de patentes com 140 milhões de documentos únicos cadastrados. É uma ferramenta para ser utilizada na avaliação do mercado global de patentes, pois em seu ambiente de pesquisa é possível obter dados gerais sobre as patentes presentes em diversos países e jurisdições, destacam-se Estados Unidos, China, Alemanha e a WIPO.

Foram utilizadas as mesmas palavras-chave definidas no escopo da metodologia para realizar as buscar e identificar padrões de mercado.

A metodologia de pesquisa para esta base foi utilizada na seguinte ordem:

- A. Acesso ao portal: “https://www.lens.org/”
- B. Digitar as palavras-chave no “*Search by Keyword or Patent Field*”.
- C. As palavras-chave foram unidas com o operador booleano “AND” e definiu-se onde no documento elas seriam buscadas.

Figura 22 - Exemplo de *query* de busca utilizado.



Fonte: Site lens.org

4.3. ANÁLISE DOS DADOS

A etapa de criação e consolidação dos dados é crucial para o monitoramento tecnológico, logo para avaliação das bases utilizou-se o total de pedido de patentes para cada base de busca e as diferentes combinações de palavras empregadas. As patentes registradas foram avaliadas no período de 1972 até 2022.

Outros fatores relevantes para seleção mais eficaz da base de pesquisa é a qualidade das informações disponibilizadas, as barreiras de entrada para utilização da plataforma e a abrangência dos dados.

O estudo dos dados obtidos tem como objetivo identificar tendências e inovações tecnológicas, mapear o mercado de patentes, acompanhar a concorrência e gerar *insights* para o desenvolvimento de novos produtos e serviços.

Com os dados tratados e organizados de maneira concisa, foi possível construir gráficos e tabelas para análises comparativas dos dados. As informações foram consolidadas para extrair dados como:

- Número de pedidos de depósito de patentes por ano;
- Número total de pedidos de depósitos de patentes;
- Principais países que realizam pedidos de depósito;
- Principais depositantes no período;
- Número de pedidos de depósito de patentes considerando o perfil de aplicação, código IPC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. BASES DE BUSCA

A partir do levantamento de dados realizado nas três bases de busca de patentes, determinou-se o número total de patentes correlacionadas com as respectivas palavras-chave.

A busca utilizando a base *Derwent*, por exemplo, recuperou um total de 138.672 documentos, referentes a depósitos de pedidos de patentes no período de 1972 a 2022 consolidando todas as palavras-chave utilizadas, explicitado conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Resultado da busca de patentes nas bases de busca.

<i>Palavras-chaves</i>	<i>Derwent</i>	<i>INPI</i>	<i>WIPO</i>	<i>Lens.org</i>
<i>Zeolite</i>	100.114	-	73.680	132.353
<i>Zeolite + catalyst</i>	33.579	-	27.168	52.112
<i>Zeolite + petroleum</i>	2.850	-	1.084	2.839
<i>Zeolite + Hierarchical</i>	2.129	-	329	3.061
<i>Zeólita</i>	-	232	-	-
<i>Zeólita + Catalisador</i>	-	36	-	-
<i>Zeólita + Petróleo</i>	-	12	-	-
<i>Zeólita + Hierárquica</i>	-	-	-	-
Total	138.672	280	102.261	190.365

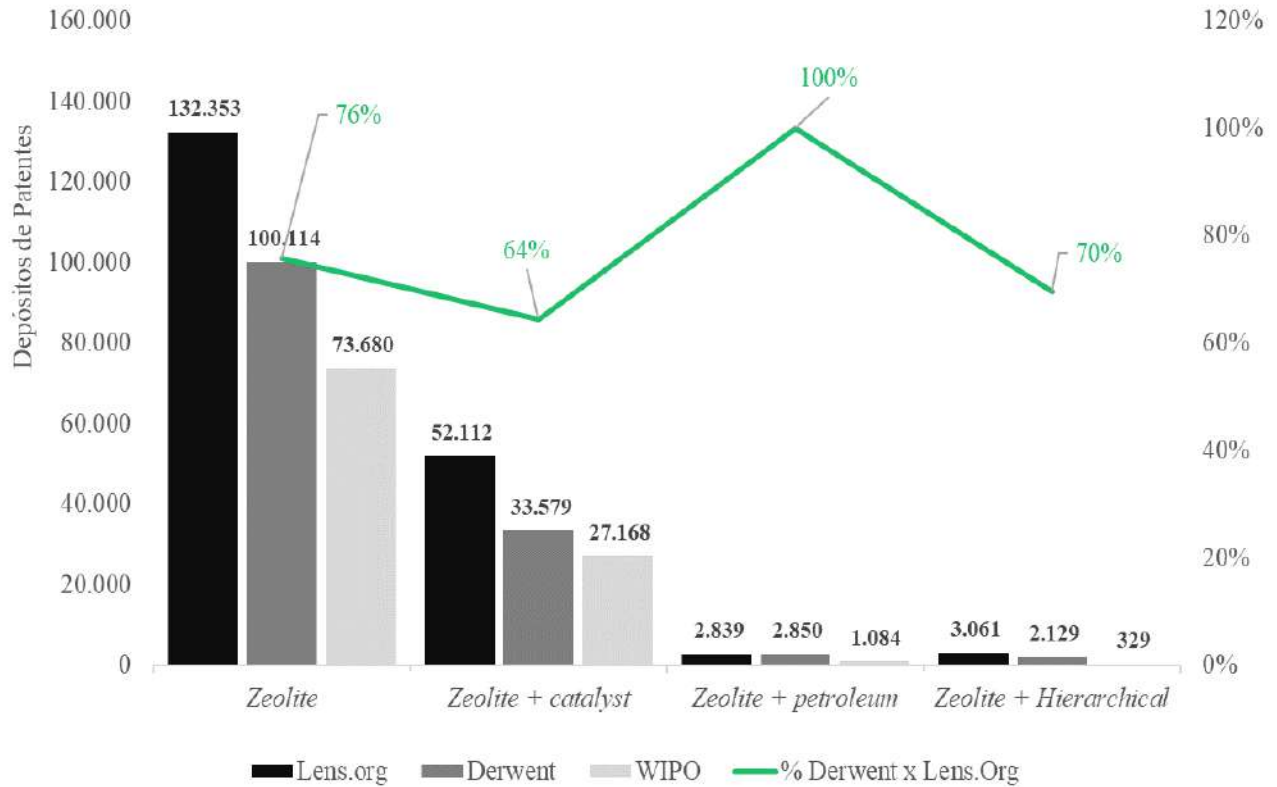
Fonte: Adaptado da base *Derwent*.

A Tabela 9 apresenta o número de pedidos de depósito de patentes correlacionando as palavras-chave, no título e/ou no resumo, com base nos depósitos mundiais nos últimos 50 anos. Na base *Derwent* foram registrados o maior número de pedidos de patentes e na base do INPI com o menor número, resultado esperado por ser uma base de patentes nacional.

Devido ao menor número de depósitos, o INPI foi removido das comparações entre as bases de pesquisa. Este número reduzido é explicado por diversos fatores, dentre eles a alta burocratização do processo, a lenta velocidade de expedição e a abrangência limitada do órgão nacional; quando comparado a órgãos protetores de propriedade intelectual, tais como *WIPO* e *Derwent*.

Utilizando como indicador o número total de patentes, realizou-se a comparação dos dados das bases *WIPO* e *Derwent* em relação ao resultado das buscas no portal *Lens.org*. Nesta análise verificou-se que a base *Derwent* foi a mais abrangente dentre as selecionadas, Figura 23.

Figura 23 – Depósitos Totais de Patentes por palavra-chave e bases de busca comparando a base *Derwent* com o portal *Lens.org*



Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

Na **Figura 23** é possível visualizar que do total de patentes, “zeólitas e suas aplicações como catalisadores” são predominantes frente as outras buscas realizadas. Pode-se inferir que o maior esforço de pesquisas de zeólitas está correlacionado com sua utilização como catalisadores do que outras aplicações como, por exemplo, tratamento de efluentes. Nota-se também que a utilização da palavra-chave “*petroleum*” não retornou a quantidade de resultados esperada, visto que a maior aplicação das zeólitas é no setor de óleo e gás, isso indica que tal termo não é comumente encontrado nas patentes.

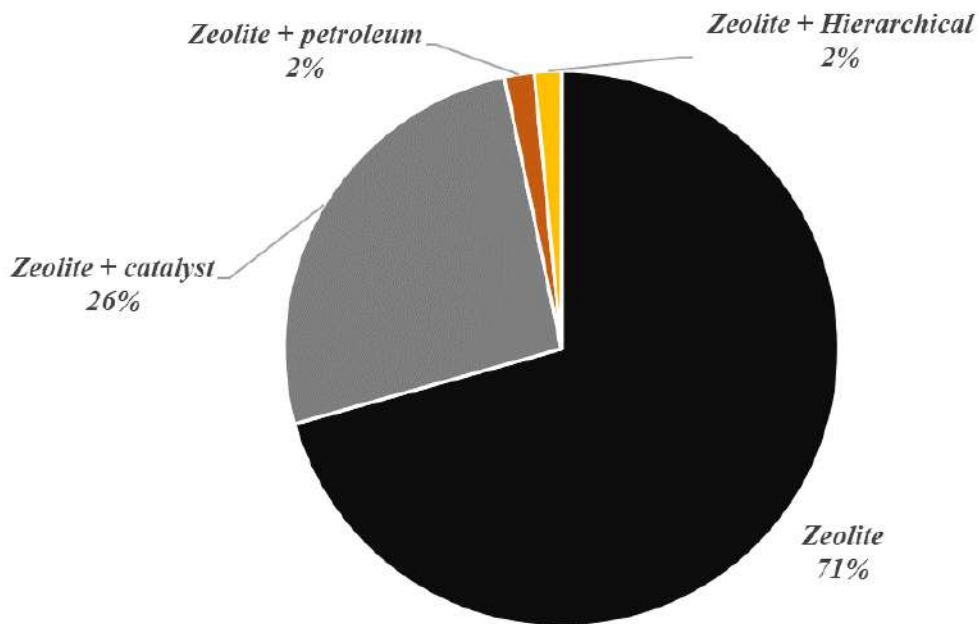
A comparação entre as bases mostra que a Base *Derwent* possui um grande acervo de patentes depositadas frente as outras bases de busca. Logo o monitoramento tecnológico se dará exclusivamente sobre os dados obtidos da base *Derwent*.

5.2. PALAVRAS-CHAVE

Para os dados da base *Derwent*, realizou-se uma análise por palavra-chave e total de patentes

encontradas. Extraindo o percentual que cada busca representou, vide Figura 24. Destaca-se a palavra-chave “*Zeolite*” dentre as palavras-chave com o maior número de resultados, pelo fato de ser uma busca mais abrangente, seguido pela combinação de “*Zeolite+Catalyst*”. Já as buscas com as palavras-chave: “*Zeolite+Petroleum*” e “*Zeolite+Hierarchical*” aparecem com a menor quantidade de patentes.

Figura 24 – Análise do total de patentes por palavra-chave no intervalo de 1972 a 2022.



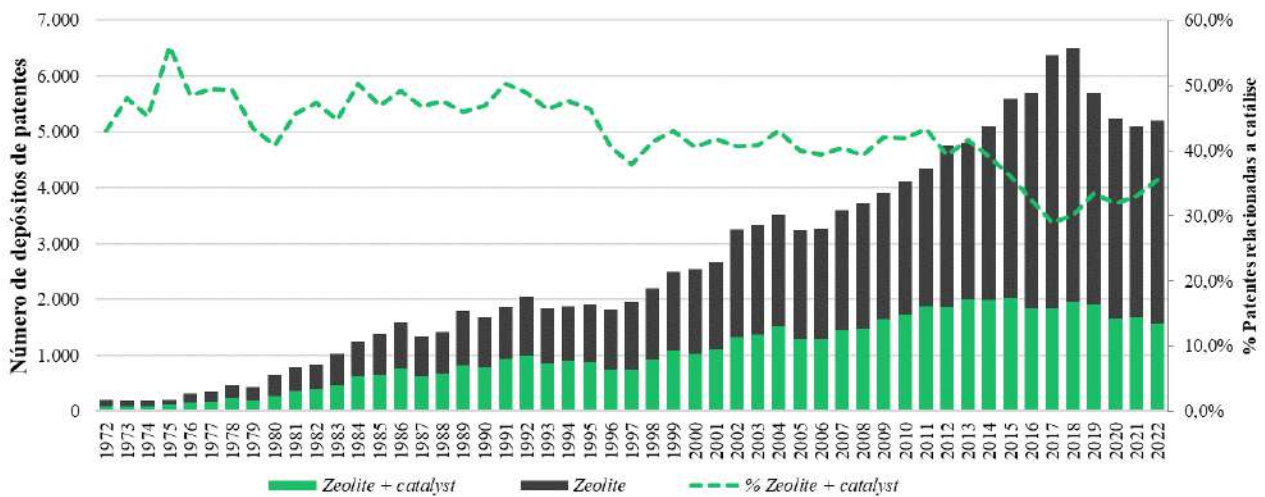
Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

A palavra-chave “*Zeolite*” teve maior quantidade de depósitos devido a sua ampla abrangência, englobando diversos processos, inclusive os de síntese zeólitas por variadas rotas. Apesar disso, é possível visualizar que 26% dos documentos estão relacionados a utilização de zeólitas como catalisadores.

5.3. SÉRIE HISTÓRICA

A análise anual do total de pedidos de patentes para o período de 1972 até 2022 resulta na Figura 25, onde é possível visualizar o crescimento progressivo junto a pesquisa e desenvolvimento na área de zeólitas.

Figura 25 - Análise do número de pedidos de depósitos de patentes por ano.



Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

A série de dados anuais apresentados na Figura 25 esboça o comportamento da pesquisa e desenvolvimento relacionado as zeólitas. Nota-se crescimento contínuo no número de depósitos totais de patentes por ano para o período estudado, como uma taxa de crescimento média de 323%, o principal período de retração identificado inicia-se a partir do ano de 2019. As patentes registradas em um ano específico, em geral, iniciaram suas pesquisas e desenvolvimentos em anos anteriores.

É possível determinar o percentual de patentes relacionadas a palavra-chave “catalyst” na base de busca geral por patentes. Determina-se quais pedidos dentre o total anual está relacionado com os processos de catálise. Nas décadas de 1970 e 1980 das pesquisas relacionadas a zeólitas, uma média de 50% das patentes estava relacionada a catálise. Nas décadas de 1990 e 2000, houve a diminuição deste percentual devido ao aumento no número de pedidos anuais e o aparecimento de novas aplicações no uso de zeólitas.

As décadas de 1970 e 80 impulsionaram a pesquisa e desenvolvimento com zeólitas sintéticas devido sua aplicação como catalisadores em processos do setor de óleo e gás, culminando no aumento expressivo do depósito de patentes nos anos posteriores. Avaliando-se a série de dados anuais por década, nota-se mais evidentemente o aumento de investimento em pesquisa para os períodos,

conforme Tabela 10.

Tabela 10 - Depósitos de Patentes avaliados por década.

<i>Década</i>	<i>Pedidos de Depósitos no período</i>	<i>% Crescimento Anual</i>
1970-1979	2.301	-
1980-1989	12.036	423
1990-1999	19.658	63
2000-2009	33.046	68
2010-2019	52.948	60

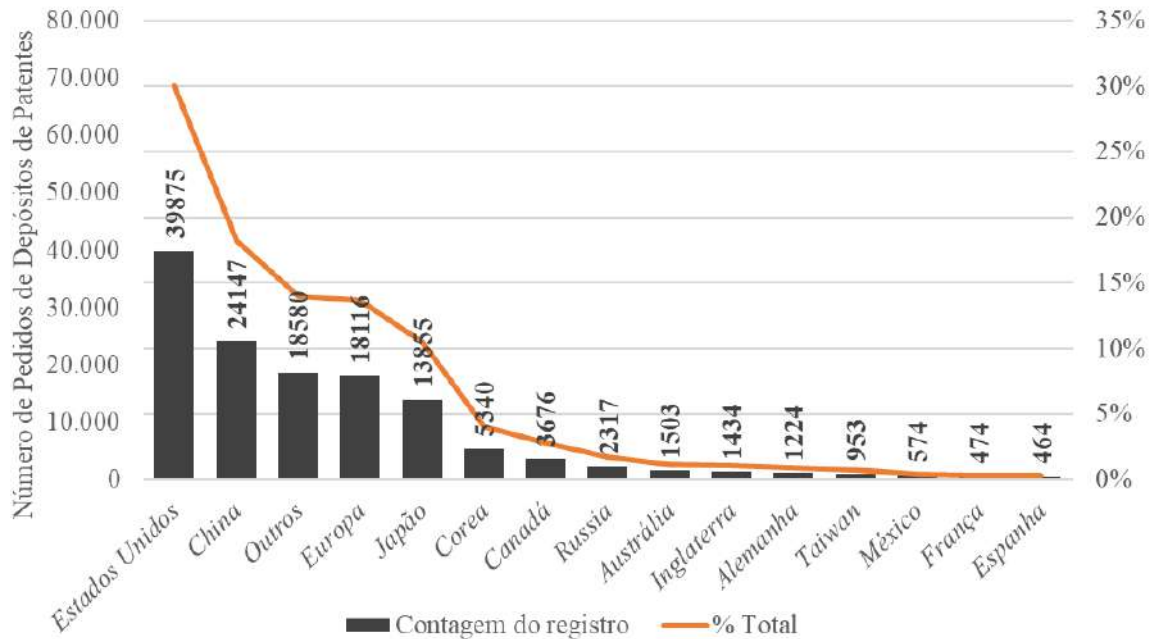
Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

O total encontrado para a primeira década é definido como marco zero, sendo utilizado como comparativo para décadas seguintes. A última década foi removida desta análise pois não representaria valores condizentes com a realidade, uma vez que estamos no início do intervalo de 10 anos. O elevado número de total de patentes para a década de 80 está atribuído a descoberta de uma maior variedade das zeólitas sintéticas e suas aplicações na área produção e refino de petróleo.

5.4. PAÍSES DEPOSITANTES

A avaliação por país originador da patente e a consolidação destes dados é representada na Figura 26. Destaque para os Estados Unidos e China, que juntos representam 30 e 18% respectivamente, do total. Nota-se também que o campo outros aparece em 3º lugar, consolidando o total de depósitos de aproximadamente 30 países.

Figura 26 – Análise dos depósitos de patentes por país.



Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

É possível inferir algumas informações sobre os principais mercados de zeólitas e suas aplicações, a partir dos dados de pedidos de patentes por países. Destaca-se os Estados Unidos com número bem representativo nos pedidos de depósitos de patentes para o período estudado. Agregando os valores da China e Europa, temos o maior *marketshare* mundial de patentes de zeólitas. Pode-se correlacionar a relação de tais regiões com o consumo/produção do petróleo mundial, visto que as principais empresas detentoras de patentes têm origem ou atuam nos países destacados.

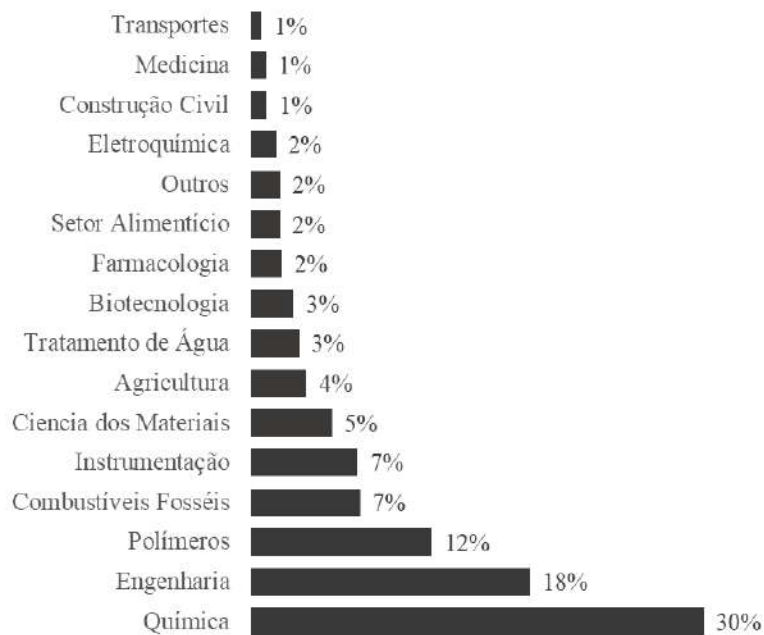
Outro fator potencial para o elevado número de pedidos nestas regiões é a menor barreira de entrada no depósito de patentes nestes países. Países menos desenvolvidos tendem a ter um processo mais burocrático para o depósito de patentes e consequente proteção da propriedade individual. Nesse aspecto ressalta-se que o Brasil, apesar de possuir grande potencial em termos econômicos, ainda se encontra atrasado em pesquisa e desenvolvimento na área de zeólitas.

A proteção da propriedade intelectual pelo processo de patentes tem limites de abrangência conforme país de origem e base selecionada para o primeiro depósito. É comum o depositante aplicar em outras bases de patentes para estender a proteção legal da propriedade intelectual e, por consequência, levar a criação de famílias da mesma patente em diferentes países. Esta estratégia tem como objetivo um maior alcance do mercado consumidor de tal patente.

5.5. ÁREA DE CONHECIMENTO

A analisando as patentes depositadas por área de conhecimento, determina-se os assuntos mais estudados e desenvolvidos. A Figura 27 determina que os temas com maior concentração de pesquisa são as áreas de Engenharia e Química, que juntas somam 48% do universo de patentes.

Figura 27 - Áreas com mais pedidos de patentes para a palavra “Zeolites” no período de 1972 até 2022.



Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

5.6. CLASSIFICAÇÃO

O código IPC (International Patent Classification) faz parte de um sistema de classificação de patentes usado para categorizar os diferentes tipos de invenções ou criações objeto de proteção patentária. Criados pela Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI), são baseados em uma hierarquia de seções, classes, subclasses e grupos de subgrupos; organizados de acordo com o campo tecnológico a que a invenção se refere.

Cada código IPC é composto por uma combinação de letras e números que descrevem a natureza da invenção. As letras representam uma seção ampla da tecnologia, enquanto os números representam classes e subclasses que cobrem campos de invenção ainda mais específicos. No código B01j-029/06, por exemplo, o primeiro segmento "B01J" se refere à classe principal de "Processos ou

aparelhos específicos para processos químicos ou físicos, reativos em si ou utilizados em combinação com outros processos ou aparelhos", enquanto o segundo segmento "029/06" se refere à subclasse específica para "catalisador compreendendo peneiras moleculares a base de sílica ou silicatos".

Os códigos IPC são usados para ajudar a organizar e pesquisar patentes em todo o mundo, facilitando a localização de informações sobre invenções em áreas específicas de tecnologia. Uma análise preliminar relacionada a classe primária nas quais as patentes são classificadas é representada na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise da base de patentes por classe primária IPC no período de 1972 a 2022.

<i>Classe Primária</i>	<i>Aplicações</i>	<i>Participação Relativa (%)</i>
<i>B01j-029</i>	Processos Químicos (Catálise; Peneira Molecular)	35
<i>B01d-053</i>	Processos de Separação (Absorção, Adsorção, etc.)	20
<i>B01j-037</i>	Processos Químicos (Catálise; Preparação de Catalisadores)	8
<i>C07b-061</i>	Catalisador em Síntese Orgânica	7
<i>B01j-020</i>	Processos Químicos (Absorção, Filtração)	7
<i>B01j-035</i>	Processos Químicos (Catálise; Catalisadores)	4
<i>C02f-001</i>	Tratamento de Água	3
<i>F01n-003</i>	Aplicações em Engenharia Mecânica	3
<i>C08k-003</i>	Aplicação em Macromoléculas	3
<i>C05g-003</i>	Fertilizantes	2
<i>C10g-011</i>	Aplicações na Indústria do Petróleo	2
<i>C07c-001</i>	Catalisador em Síntese Orgânica	2
<i>C07c-011</i>	Catalisador em Síntese Orgânica	1
<i>C07c-015</i>	Catalisador em Síntese Orgânica	1
<i>B01j-000</i>	Processos Químicos (Absorção, Filtração)	1

Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

A categoria de classe primária predominante está relacionada a utilização de zeólitas como catalisadores, com cerca de 35% das patentes classificadas em processos químicos relacionadas a peneiras moleculares e catalisadores.

A Tabela 12 destaca os 10 principais códigos IPC mencionados nas bases de patente e a quantidade de vezes que tais códigos apareceram

Tabela 12 – Dez principais códigos IPC para a base de patentes no período de 1972 a 2022.

<i>Código Internacional de Classificação de Patentes (IPC) e Descrição</i>	<i>Participação Relativa (%)</i>
<i>B01j-029/06</i> Catálise e Peneira Molecular utilizando aluminossilicatos	8,41
<i>C07b-61/00</i> Catalisador em Síntese Orgânica	6,96
<i>B01d-053/94</i> Absorção, Adsorção, Cromatografia, etc.	5,75
<i>B01j-029/40</i> Catálise e Peneira Molecular utilizando zeólitas ZSM-5, ZSM-8 ou ZSM-11	5,67
<i>B01j-037/02</i> Catálise e Preparação de Catalisadores	5,00
<i>B01j-029/08</i> Catálise e Peneira Molecular utilizando <i>faujasita tipo X ou Y</i>	4,91
<i>B01d-053/86</i> Processos de Separação (Absorção, Adsorção, Cromatografia, etc.)	4,87
<i>B01d-053/86</i> Processos de Separação (Absorção, Adsorção, Cromatografia, etc.)	4,87
<i>B01j-029/70</i> Catálise e Peneira Molecular outras estruturas não listadas	4,68
<i>B01j-029/04</i> Catálise e Peneira Molecular utilizando <i>zeólitas cristalinas</i>	4,36

Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

É notável a predominância do Código IPC B01j na Tabela 12, onde o somatório total de citações deste código representa cerca de 63% do total de pedidos de patentes, sendo 5 vezes maior do que outras utilizações.

Ampliando a análise destas patentes destacam-se que os 10 principais códigos IPC cadastrados, em sua maioria, se relacionam a aplicação das patentes ao segmento de catálise, Tabela 12. Cerca de 90% das patentes têm aplicação direta ou indireta relacionada ao setor de Óleo e Gás, demonstrando o potencial das zeólitas para este segmento.

5.7. INOVAÇÃO TECNOLÓGICA E APLICAÇÕES

Ao longo do período estudado diversas patentes tiveram papel fundamental no crescimento e desenvolvimento de pesquisas relacionadas às zeólitas. Essas patentes são importantes porque fornecem métodos mais eficientes para a síntese de zeólitas altamente cristalinas e uniformes em tamanho de poro, além de métodos para a produção de catalisadores e membranas de zeólita altamente seletivas. A **Tabela 13** destaca algumas das patentes com maior número de citações no período estudado.

Tabela 13 – Patentes de destaque tecnológico para o período de 1972 a 2022.

Ano da Patente	Título	Empresa	País	Número de Citações
1972	Zeolite Catalysts and Preparation Thereof	Union Carbide Corporation	EUA	531
1976	Synthetic Crystalline Zeolite and Preparation Thereof	Chevron Research Company	EUA	257
1978	Synthesis of Zeolites	Mobil Oil Corporation	EUA	72
1982	Crystalline Silica and Preparation Thereof	Exxon Research and Engineering Company	EUA	120
1986	Process for Making Zeolites	Union Carbide Corporation	EUA	121
1992	Modified Zeolite Molecular Sieve and Process for Its Manufacture	Sud-Chemie AG	Alemanha	65
1996	Process for Preparing Zeolites	Shell Oil Company	EUA	87
1999	Zeolite Membranes	California Institute of Technology	EUA	273
2001	Method of Making Zeolite Membranes	Honeywell International Inc.	EUA	80
2009	Preparation of Hydrophobic Zeolites	Saudi Basic Industries Corporation	Arábia Saudita	10
2015	Method for Synthesizing Zeolite with High Pore Volume	Dalian I. C. P.	China	21

Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

Em 1972, a patente intitulada "Zeolite Catalysts and Preparation Thereof", foi registrada pela empresa Union Carbide Corporation. Ela descreve um processo para produzir catalisadores de zeólitas (materiais cristalinos porosos com alta superfície específica e propriedades catalíticas únicas) a partir de uma mistura de reagentes contendo um agente de estruturação orgânico, um composto de alumínio e um composto de silício.

O processo envolve a formação de uma solução precursora que é posteriormente submetida a uma série de etapas de tratamento térmico, calcinação e lavagem para produzir as zeólitas finais. Esta patente foi considerada inovadora porque descreveu um método eficiente para produzir zeólitas em grande escala. Antes desta patente, a síntese de zeólitas era um processo complexo e de baixo rendimento, que limitava a utilização desses materiais em aplicações comerciais. Desta forma, a patente teve um grande impacto na área de catálise, sendo citada mais de 500 vezes em outros documentos de patentes e artigos científicos, ao longo dos anos.

O uso de zeólitas sintéticas como catalisadores teve um grande impacto na indústria química e de petróleo, permitindo o desenvolvimento de processos mais eficientes, sustentáveis e econômicos. Uma das inovações mais importantes dos últimos 10 anos relacionadas a zeólitas e o setor de óleo e gás foi sua utilização na produção de combustíveis renováveis, como o bioquerosene e o biodiesel.

A produção de bioquerosene e biodiesel a partir de matérias-primas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, é uma alternativa mais sustentável frente aos combustíveis fósseis. A zeólita é utilizada como catalisador nesses processos de produção, acelerando as reações químicas necessárias para a transformação das matérias-primas em combustíveis renováveis.

A utilização de zeólitas como catalisadores na produção de biocombustíveis apresenta diversas vantagens, como a redução do tempo de produção e a melhoria na qualidade do produto final. As zeólitas são mais seletivas, o que significa maior eficiência e economia. Essa inovação é extremamente importante para o setor de óleo e gás busca cada vez mais alternativas sustentáveis para a produção de combustíveis. A utilização de zeólitas como catalisadores na produção de biocombustíveis é uma solução promissora e que contribui para a transição energética em curso.

Outra inovação importante para o período foi o desenvolvimento de zeólitas hierárquicas, estas possuem propriedades catalíticas únicas pois são materiais cristalinos com porosidade adicional em comparação com as zeólitas convencionais. Algumas patentes se destacam, como as da Chevron U.S.A. Inc. e ExxonMobil Research and Engineering Company. Nelas são descritos métodos para a síntese de zeólitas hierárquicas utilizando diferentes agentes de modelagem, resultando em zeólitas com maior porosidade e atividade catalítica. A Total Petrochemicals Research Feluy também patenteou o uso de zeólitas hierárquicas como catalisadores em processos de *hidrocracking*, resultando em combustíveis de alta qualidade de forma mais eficiente. Além disso, a BASF SE inovou ao utilizar o aquecimento por micro-ondas para a síntese de zeólitas hierárquicas, resultando em uma maior eficiência catalítica. Todas essas patentes tiveram um grande impacto na indústria de produtos químicos e combustíveis, uma vez que a eficiência catalítica é fundamental para a produção desses materiais.

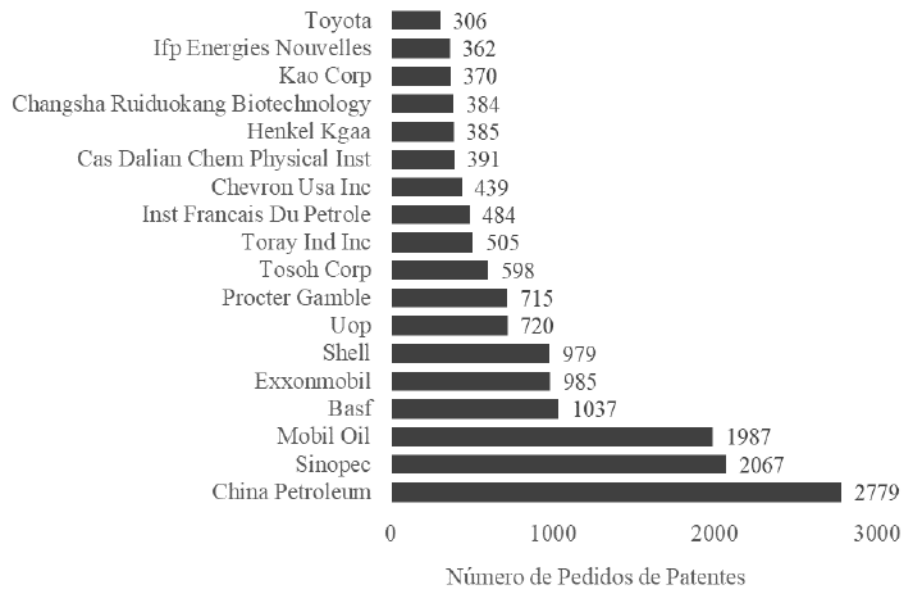
5.8. PERFIL DOS DEPOSITANTES

Visando um melhor panorama e monitoramento assim como uma base amostral mais abrangente, selecionou-se a base de busca *Derwent* em combinação com palavra-chave “Zeolite” para análise do perfil dos principais depositantes, assim como países de origem e aplicações.

A análise do perfil de depositantes determina que aproximadamente 15% de todas as patentes

são propriedades intelectuais de 19 grandes empresas ligadas ao setor de óleo e gás, com uma média de 800 patentes por depositante. A Figura 28 consolida os principais depositantes para a base de patentes *Derwent*, com a palavra-chave “Zeolite” no período de 1972 a 2022. Além disso, nota-se que 85% das patentes restantes está pulverizada na mão de diversos depositantes, onde se calculado patentes totais dividida por depositantes chegaríamos a um valor de duas patentes por depositante.

Figura 28 – Principais empresas depositantes para palavra-chave “Zeolite” no intervalo de 1972 a 2022.



Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

Os depositantes com um número expressivo de patentes possuem diversas origens e setores de atuação na economia, logo a avaliação mais aprofundada destas empresas auxilia a determinar os líderes em pesquisa e desenvolvimento na área. Esta análise está representada na Tabela 14.

Tabela 14 – Principais depositantes classificados por Local da Sede e Setor de Atuação

<i>Empresa</i>	<i>Local da Sede</i>	<i>País</i>	<i>Setor de Atuação</i>
<i>China Petroleum</i>	Beijing	China	Petróleo
<i>Sinopec</i>	Beijing	China	Petróleo
<i>Mobil Oil</i>	Fairfax, Virginia.	Estados Unidos	Petróleo
<i>Basf</i>	Ludwigshafen	Alemanha	Química
<i>ExxonMobil</i>	Irving, Texas.	Estados Unidos	Petróleo
<i>Shell</i>	The Hague	Holanda	Petróleo
<i>Uop</i>	Des Plaines, Illinois.	Estados Unidos	Engenharia Química
<i>Procter Gamble</i>	Cincinnati, Ohio.	Estados Unidos	Produtos de Consumo
<i>Tosoh Corp</i>	Tokyo, Japan	Japão	Química
<i>Toray Ind Inc</i>	Tokyo, Japan	Japão	Têxtil
<i>Inst Francais Du Petrole</i>	Rueil-Malmaison	França	Petróleo
<i>Chevron Usa Inc</i>	San Ramon, California.	Estados Unidos	Petróleo
<i>Cas Dalian Chem Physical Inst</i>	Dalian	China	Química
<i>Henkel Kga</i>	Düsseldorf	Alemanha	Produtos de Consumo
<i>Changsha Ruiduokang Biotechnology</i>	Changsha	China	Biotecnologia
<i>Kao Corp</i>	Tokyo	Japão	Produtos de Consumo
<i>Ifp Energies Nouvelles</i>	Rueil-Malmaison	França	Energia
<i>Toyota</i>	Toyota City	Japão	Automotivo

Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

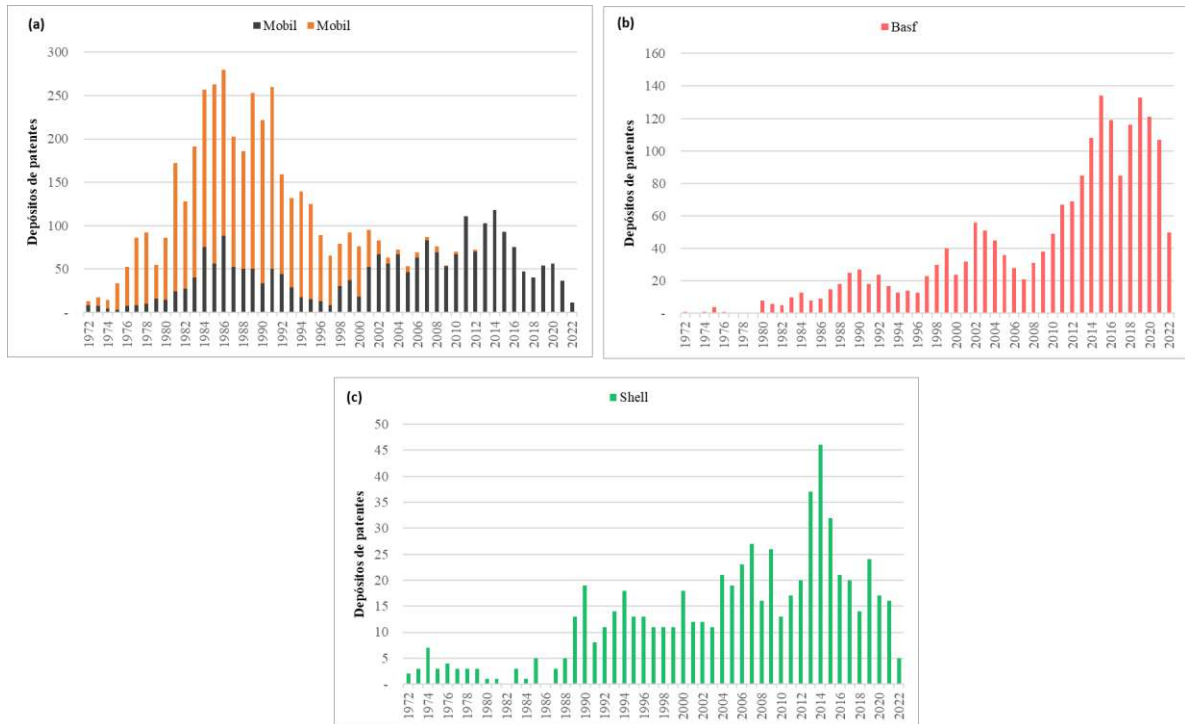
As principais empresas depositantes têm sua origem ligadas a 6 países: Alemanha, China, Estados Unidos, França, Holanda e Japão. A China lidera com um total de 5621 patentes, um dos motivos é porque a empresa *Sinopec* adquiriu a *China Petroleum* em 2013, tornando-se a maior empresa detentora de patentes para o setor de óleo e gás no mundo.

O segundo país destaque é os Estados Unidos, com 5 empresas detentoras de 4846 patentes, onde a *ExxonMobil* adquiriu a *Mobil Oil* em 1999 tornando-se a segunda maior empresa detentora de patentes para o setor de óleo e gás.

Em seguida, temos o Japão, com 1779 patentes originadas de 4 empresas, a Alemanha com 1422 patentes originadas de duas empresas, a Holanda com 979 patentes originadas de uma empresa e França com 846 patentes originadas de 2 empresas. Ressalta-se a *Shell* (Holanda) e *BASF* (Alemanha) como empresas detentoras de patentes possuindo 979 e 1037 patentes depositadas, respectivamente. Estas empresas são líderes em pesquisa e desenvolvimento de zeólitas e na proteção da propriedade intelectual de suas descobertas.

Analisando o histórico de depósitos das três maiores empresas, conseguimos identificar o período de tempo em que houve pesquisa e desenvolvimento de forma mais acentuada, para cada uma delas, a Figura 29 mostra a análise ano a ano.

Figura 29 - Três das maiores empresas depositantes de patentes: (a) ExxonMobil, (b) BASF E (c) Shell para o período de 1972 até 2022.

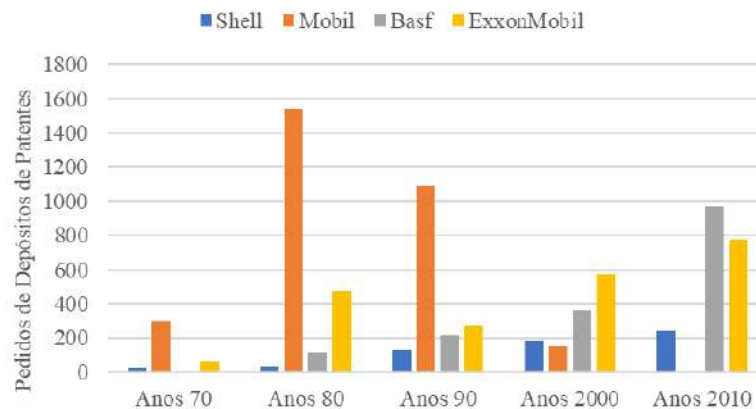


Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

A redução de participação da empresa Mobil na pesquisa e desenvolvimento de zeólitas se dá pela fusão com a empresa Exxon em 1998, quando a partir de então os novos depósitos foram feitos sob o nome da empresa ExxonMobil. A Shell teve um pico de depósitos de patentes nos anos de 2014 e 2016 justificado pelo aumento de investimento na área de pesquisa e inovação.

Analisando tais dados em intervalos de 10 anos, Figura 30, visualiza-se uma disparidade da Mobil em relação as outras empresas para a década de 80 e 90. A Exxon teve mais destaque a partir dos anos 2000, muito provavelmente devido sua união com a Mobil em 1999. Ressalva para a BASF com crescimento de 160% no número de depósitos, quando se compara a década de 2010 com o início dos anos 2000.

Figura 30 - Maiores empresas depositantes de patentes para o período de 1972 até 2022 em intervalos de 10 anos.



Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent*.

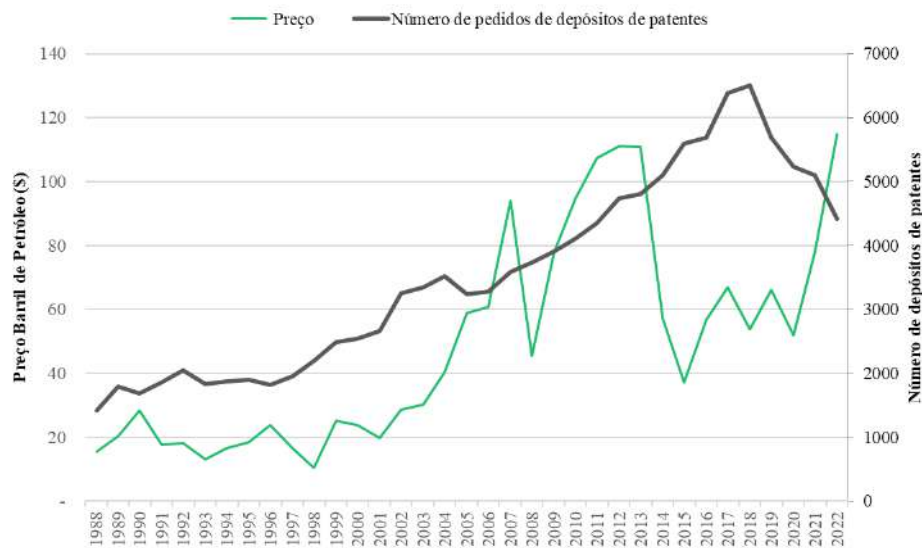
5.9. CORRELAÇÃO ECONÔMICA

Os depositantes com maior volume de patentes nos últimos 50 anos são empresas ligadas ao setor de Óleo e Gás, logo espera-se uma alta correlação entre o investimento em pesquisa e desenvolvimento gerando patentes relacionadas às zeólitas e os principais *drivers* econômico do setor de óleo e gás. O indicador financeiro que melhor mensura o setor é o preço do barril de petróleo Brent em dólares.

Existe uma relação direta entre as pesquisas de zeólita e os preços do petróleo. Quando os preços do petróleo estão altos, geralmente há uma demanda maior por zeólitas como catalisadores no processo de refino. Isso pode levar a um aumento no investimento em pesquisa e desenvolvimento de zeólitas à medida que as empresas buscam melhorar a eficiência e a eficácia de seus processos de refino. Por outro lado, quando os preços do petróleo estão baixos, pode haver menos demanda por zeólitas, levando a uma diminuição no investimento em pesquisa e desenvolvimento. No entanto, mesmo em tempos de preços baixos do petróleo, ainda pode haver a necessidade de zeólitas em outras indústrias, como para fins de remediação ambiental ou tratamento de águas.

Em geral, a relação entre investimentos em pesquisa de zeólita e os preços do petróleo é complexa e multifacetada, com uma variedade de fatores influenciando ambas as indústrias. A Figura 31 consolida o comportamento do preço do petróleo BRENT com o número de depósitos de patentes por ano.

Figura 31 - Histórico de preço do Petróleo BRENT *versus* Depósitos de patentes por ano



Fonte: Adaptado dos dados obtidos na base *Derwent* e no site *Investing.com*

O crescimento de ambos tanto no número de depósitos de patentes quanto no preço do barril de petróleo está diretamente até o ano de 2007, ano em que ocorreu a crise econômica desencadeada por uma bolha imobiliária dos estados unidos, gerando uma reação em cadeia que causou uma recessão na demanda global por petróleo. Além disso a produção de petróleo proveniente de xisto nos EUA aumentou consideravelmente, auxiliando na redução do preço do petróleo.

A queda nos preços do petróleo de 2012 a 2020 foi causada por uma combinação de aumento da produção de petróleo, desaceleração econômica, concorrência de outras fontes de energia e políticas da OPEP. Para os anos de 2012 a 2020 a correlação entre preço e número de patentes inverte-se, onde o número de patentes por ano continuou numa vertente de crescimento até o período de 2017 devido a alguns fatores como: horizonte de tempo e eficiência energética.

A pesquisa em zeólitas é muitas vezes conduzida com um horizonte de tempo mais longo, com o objetivo de desenvolver soluções que possam ser aplicadas a longo prazo. Os preços do petróleo podem flutuar no curto prazo, mas a pesquisa em zeólitas pode continuar com fins de atender a uma necessidade futura, independentemente dos preços atuais do petróleo. O aumento da demanda por fontes de energia renováveis e mais eficientes pode ter levado a um aumento no interesse em pesquisas sobre zeólitas, uma vez que esses minerais podem ser usados como catalisadores na melhoria de processos ou novas rotas que promovem a eficiência energética.

O aumento da produção de petróleo de xisto nos Estados Unidos e em outros países, como Canadá e Rússia, levou a um excesso de oferta no mercado global, pressionando para baixo os preços.

Além disso, houve uma desaceleração econômica global e uma queda na demanda de energia por empresas e consumidores que também contribuíram para a redução dos preços. Além disso, a política da OPEP também desempenhou um papel importante na queda dos preços do petróleo, já que a organização decidiu manter sua produção em níveis elevados em uma tentativa de manter sua participação no mercado global de petróleo, o que contribuiu para o excesso de oferta e, conseqüentemente, a queda dos preços do petróleo. Outras fontes de energia também pressionaram para baixo os preços do petróleo, uma vez que os consumidores começaram a considerar alternativas mais baratas e ambientalmente amigáveis. Por fim, a pandemia de COVID-19 em 2020 agravou a queda nos preços do petróleo, reduzindo ainda mais a demanda por petróleo devido à desaceleração econômica global resultante.

O aumento do preço do barril ocorreu somente no pós-pandemia com a normalização da oferta e da demanda global por petróleo. Já o número de patentes por ano teve uma redução significativa, como possível reflexo da recessão econômica sofrida nos anos anteriores, o que pode ter impactado o investimento em inovações.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O setor de óleo e gás permanece como um dos mais promissores e essenciais na economia mundial. Apesar da crescente busca por fontes de energia alternativa, a dependência global de petróleo e seus derivados ainda se mostra presente em todos os aspectos da economia.

Essa importância econômica tem reflexo direto nas áreas de inovação e pesquisa relacionados a produção e refino de petróleo. A descoberta das zeólitas trouxe um possível diferencial produtivo para as empresas do setor, ocasionando em uma maior predisposição ao investimento na área de pesquisa e desenvolvimento. Isso pode ser comprovado nos últimos 50 anos.

A análise histórica dos pedidos de depósitos realizados nos últimos 50 anos para a palavra-chave “*Zeolites*” apresentou cerca de 100.000 resultados na base Derwent. A busca acrescentando a palavra-chave “*Catalyst*” alcança um valor aproximado de 30.000 documentos encontrados. Pode-se inferir que em média 30% de todos os pedidos históricos realizados tem relação com o uso de zeólitas no processo de catálise, o que evidencia o seu potencial e também a correlação da pesquisa e desenvolvimento com o preço do petróleo.

Os principais depositantes são grandes empresas do setor de petróleo e gás, onde juntas representam mais de 50% dos pedidos solicitados. Empresas como a Shell, ExxonMobil e Basf foram pioneiras na pesquisa de zeólitas e suas aplicações em catálise e refino no mundo.

As principais classificações IPC dessas patentes depositadas citadas foram da família B01j, que as classifica como utilizadas para processos químicos e físicos em destaque para Catálise ou processos com a utilização de catalisadores.

Algumas barreiras de entrada podem ser visualizadas em relação a otimização dos processos de produção e refino de petróleo, tais como o custo de substituição dos insumos já existentes e a implementação de novas etapas na cadeia produtiva. Devido a isto, é mais eficiente e rentável buscar zeólitas sintéticas atuando como catalisadores e altas taxas de recuperação.

É possível inferir que a alta do preço do barril de petróleo impulsiona a pesquisa por zeólitas, desta forma enquanto houver viabilidade econômica, a pesquisa por novas zeólitas continuará. Em relação às zeólitas hierárquicas, elas apresentam propriedades superiores às zeólitas sintéticas, devido a isso, é esperado um maior crescimento da sua aplicação no setor de óleo e gás nos próximos anos. Em períodos de alta de produção e/ou alto preço do petróleo, a expectativa é de maiores investimentos para ganhos de eficiência nos processos produtivos e redução dos custos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYDINALP, C.; MARINOVA, S. **Zeolites in sustainable agriculture and forestry**. *Zeolites in Sustainable Chemistry*, pp. 361-382, 2016.
- BALL, P.; **Designing the Molecular World - Chemistry at the Frontier**. Princeton University Press, Princeton, 1994
- BLANCO VARELA, M.T., RAMIREZ, S.M., GENER, M., CARMONA, P. **Characterization and pozzolanicity of zeolitic Rocks from two Cuban deposits**. *Applied Clay Science*, .33: 149, 2006.
- BRANDT NETO, M.; BARELLI, N.; BARCHA, S. F.; COIMBRA, A. M.. **Ocorrência de analcima em sedimentos da Formação Adamantina em Macedônia (Estado de São Paulo), uma evidência de hidrotermalismo no Grupo Bauru**. SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 6, Rio Claro. São Paulo, SBG, vol. 1. p. 113-121, 1987.
- BERNARDI, A.C.C.; MONTE, M.B.M; PAIVA, P.R.P.; WERNECK. C.G.; HAIM, P.G.; POLIDORO, J.C. **Potencial de uso de zeólitas na agropecuária**. Documento 85, Embrapa Pecuária Sudeste, 2008, 45p
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H.; **Descrições Estruturais Cristalinas de Zeólitas**. *Quim. Nova*, 30, 178, 2007.
- BRECK, D. W.; **Zeolite Molecular Sieves**. Wiley, Nova Iorque, 1974
- CAMBLOR, M.A., Hong, S.B., **Inorg. Mat. Ser.** John Wiley And Sons. 2011
- CEJKA, J.; BEKKUM, H.; CORMA, A.; SCHUT, F. **Introduction to zeolite Science and Practice**. Elsevier, 2007.
- CEJKA, J.; ZONES, S. I. **Zeolites and catalysis: synthesis, reaction and applications**. John Wiley & Sons, 2013.
- CHU, K. H.; CHOW, K. L.; WONG, P. K. **Removal of heavy metals and ammonium from municipal wastewater using natural zeolite**. *Water Research*, 37, pp 4389-4397, 2003.
- CLARKE, C.; **Zeolites: Take off for the Tuff Guys; Industrial Minerals**, p. 21-32. Feb. 1980.
- CLIFTON, R. A.; **Natural and Synthetic Zeolites, Washington: Bureau of Mines**, 21p, 1987.
- CORMA, A., **Chem Review.**, 97, p. 2373, 1997.
- ÇULFAZ, M.; YAGIZ, M. **Ion Exchange properties of natural clinoptilolite: lead-sodium and cádmium-sodium equilibria**. *Separation and Purfication Tchnology*, v. 37, p. 93-105, 2004
- DAVIS, M. E. **Ordered porous materials for emerging applications**. *Nature*, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 2002.
- DAVIDA, M. E.; LOBO, R. F. **Zeolite chemistry and catalysis**. John Wiley & Sons, 2005.

DEGNAN, T. F., **Top. Catal.**, 12, 349, 2000.

DERBE, T.; FEDEL, M.; TEMESGEN, S.; BITEW, M. **A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites**. Advances in Materials Science and Engineering, Hindawi, 2021.

EUROPEAN PATENT OFFICE. **Patent Family, 2019**. Acessado em 5 de março de 2023, em: <https://www.epo.org/searching-for-patents/helpful-resources/patent-families.html>

FELICZAK-GUZIŁ, A. **Hierarchical Zeolites: Synthesis and catalytic Properties**. Microporous and Mesoporous Material, 2017.

GIANNETTO, P.; **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales. Síntese de Zeolites**. Caracas, 1989.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; **Zeólitas Hierarquicamente Estruturadas**. Quim. Nova, v. 36, p. 13-142, 2013.

GONZALES, R. G. **Zeolite Production**. Petroleum Technology Quartely, 10, 2005.

HAAG, W.O.; **Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art**. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84; Princeton, New Jersey;1994.

KANG, S. J., EGASHIRA, K. **Modification of different grades of Korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity**. Applied Clay Science, 12: 131,1997.

BRASIL. **Lei nº 9.279, de 14 de maio de 1996. Regula direitos e obrigações relativos à propriedade industrial**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9279.htm. Acesso em: 10/02/2023.

LUNA, F.; **Modificação de zeólita para uso em catálise**. Química Nova, Campos dos Goytacazes, v. 24, n. 6, p.885-892, dez. 2001.

LUZ, A. B.; **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**, Série de Tecnologia Mineral, CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 1995.

MAJANO, G.; MINTOVA, S.; OVSITSER, O.; MIHAILOVA, B.; BEIN, T.; **Microporous Mesoporous Mater.** 80, 227m, 2003.

MARTINEZ,C.; CORMA, A. **Inorganic Molecular Sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes**. Coordination Chemistry Reviews, 255, p. 15558-1580, 2011.

MEYNEM, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F.; **Microporous Mesopouros Mater.** 125, 170, 2009.

MCBAIN, J. W., **The Sorption of Gases and Vapors by Solids**. Rutledge and Sons, London, 1932.

MONTE, M.B.M., RESENDE, N.G.A.M. **Zeólitas Naturais**. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, cap.3, 21p, 2005.

MONTES, G. G.; RODRIGUÉZ, G. **Zeólitas – Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales**. Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

OGURA, M.; KAWAZU, Y.; TAKAHASHI, H.; OKUBO, T. **Aluminosilicate species in the hydrogel phases formed during the aging process for the crystallization of FAU zeolite**. Chemistry of Materials, v. 15, n. 13, p. 2661-2667, 2003.

ODEBUMNI, E. O.; NWOSU, F. O., ADEOLA, A. O.; ABAYOMI, T. G.; **Synthesis of zeolite from kaolin clay from ErusuAkoko southwestern Nigeria**. Journal of Chemical Society of Nigeria, vol. 43, pp. 1–7, 2018.

OMISANYA, N. O.; FOLAVAN, S. Y. **Synthesis and characterization of zeolite a for adsorption refrigeration and application**. Advances in Applied Science Research, Vol 6, pp 3746 – 3754. 2012.

N. O. Omisanya, C. O. Folayan, S. Y. Aku, and S. S. Adefila, “Synthesis and characterization of zeolite a for adsorption refrigeration application,” Advances in Applied Science Research, vol. 6, pp. 3746–3754, 2012.

PACE G, RENDÓN A. FUENTES, G. R. **Zeolitas: Características, Propriedades Y Aplicaciones Industriales**. Ed. Innov. Tec. 2000. 2.

PAYRA, P.; DUTTA, P. K. AUERBACH, S. M. (Ed.); CARRADO, K. A. (Ed.); DUTTA, P. K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, Capítulo 1, Zeolites: A Primer, 1184f., 2003.

REHÁKOVÁ, M., ČUVANOVÁ, S., DZIVÁK, M., RIMAR, J., GAVAL’OVÁ, Z. **Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of clinoptilolite type**. Current Opinion in Solid State and Material Science, 8: 397, 2004.

REITZAMANN, A. A.; HARDACRE, C.; YALCIN, H. **Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites applied catalysis**. General, 2011, Version 407, pg 67-75.

RESENDE, N. G. A. M.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P.; **Rochas e Minerais Industriais**. Capítulo 39, 2ª Edição. CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2008.

REZENDE, N. G. A. M.; ANGÉLICA, R. S. **Geologia das zeolitas sedimentares no Brasil**. SCHOBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, C. E. S. (eds) Principais Depósitos Minerais do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM, vol. 4-B, p. 193-212; 1997.

ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P.; **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5a. ed., vol. A28 (B. Elvers e S. Hawkins, eds.) VCH, Weinheim, 476, 1996.

ROSKIL; **Roskill Information Services**, p. 23/68, 1990.

SARTORI, E. R. et al. **Peneiras Moleculares na Indústria Química e Farmacêutica**. Quim. Nova, v. 41, n. 10, p. 1177-1188, 2018.

SHINZATO, M. C. **Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão bibliográfica**. Revista do Instituto Geológico, 27-28(1/2): 65, 2007.

THOMAS, J. M.; **Angewandte Chemie International Edition**. 33, 913, Ano: 1994.

TSCHERNICH, R. W. **Zeolites of the world**. Geoscience Press Inc., 563p., Phoenix, 1992.

VALDÉS, M.G., PÉREZ-CORDOVES, A.I., DÍAZ-GARCÍA, M.E. **Zeolites and zeólita-based materials in analytical chemistry**. Trends in Analytical Chemistry, 25(1): 24, 2006.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES, M. V; QUÍMICA, I. DE; et al. Revisão. , v. 37, n. 9, p. 1515– 1524, 2014.

WITCHEKIVÁ, B.; SOBALÍK, Z.; DEDECEK, J. **Redox catalysis orver metallozeolites contribution to environmental catalysis**. Applied Catalysis B: Environmental, 41, p. 97-114, 2003.