

# Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc)

Álvaro Henrique de Oliveira, Silvestre\*  
Eros Barreto Vieira\*\*  
Leília Silva Barreto\*\*\*

## Resumo

A produção de derivados de petróleo em especial a gasolina processo de craqueamento catalítico mostra a interdisciplinaridade da química e a importância da ciência e da tecnologia para o desenvolvimento do país. Ao longo da história, alguns materiais, em especial as zeólitas, ajudaram o Brasil a evoluir muito na produção de derivados nobres do petróleo. Elas apresentam uma grande diversidade de formas e arranjos estruturais, que lhes atribui a seletividade, muito importante em reações de craqueamento. Seus sítios ácidos lhes permitem participar com bom aproveitamento em reações como catalisadores. Esse trabalho mostra a evolução histórica dos métodos de craqueamento no mundo, aplicações das zeólitas na indústria do petróleo, com alguns exemplos de estruturas, explicando sua seletividade e seus sítios ácidos, apresentando um mecanismo comum de craqueamento, tanto de reações primárias quanto reações secundárias.

**Palavras-chave:** Zeólitas. Craqueamento catalítico. Petróleo. Catalisador.

## Introdução

Quando se pensa em catalisadores, pensa-se em muitas vezes nas enzimas, pois sem elas muitas das reações nos seres vivos não aconteceriam. Mas quando se fala em catalisadores na indústria do petróleo, pensamos em substâncias que permitam que as reações aconteçam, e/ou melhorem o rendimento das reações de refino. E os argilominerais em especial as zeólitas lideram o ranking dessas substâncias.

O primeiro zeólito mineral (stilbita) foi descoberto na Suécia, pelo Barão Cronstedt (1756); no entanto apenas em 1926 as características de adsorção dos zeólitos (em especial a chabazita) foram atribuídas aos pequenos poros de cerca de 5 Å (ångström) de diâmetro, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo, assim, o termo "peneira molecular".

A natureza microporosa dos zeólitos (< 2nm de diâmetro) permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros (Figura 1).



Figura 1 - Princípio básico de uma peneira molecular  
Fonte: Braga, 2007

Cada tipo de zeólito possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de tamanhos específicos. A tabela 1 exemplifica tamanhos de poros característicos para alguns dos zeólitos mais citados, assim como o número de átomos de Si ou Al que constituem o perímetro das aberturas.

**Tabela 1: Diâmetro (nm) e átomos constituintes de poros característicos de alguns zeólitos\***

Zeólito	Diâmetro (nm)	Nº(Si + Al)
A	0,41	8
Y	0,74	12
Mordenita*	0,65x0,70	128
	0,26x0,57	
ZSM-5*	0,53x0,56	10
	0,51x0,55	

\*Duas dimensões referem-se a aberturas não circulares (BRAGA, 2007).

No final da década de 40 surgiram os primeiros zeólitos sintéticos, primeiramente a mordenita e depois a produção comercial dos zeólitos A ou LTA ("Linde Type A", referente à "Linde Division" da organização "Union Carbide"), X ("Linde Type X") e Y ("Linde Type Y"). A grande explosão ocorreu nas décadas de 80 e 90, com o desenvolvimento de espécies com microporos polimórficos baseados em aluminofosfatos e metalosílica.

\* Técnico em Química pelo IF Fluminense, campus Campos-Centro.

\*\* Técnico em Química pelo IF Fluminense, campus Campos-Centro.

\*\*\* Técnico em Química pelo IF Fluminense, campus Campos-Centro.

Pesquisas recentes têm se preocupado em estudar zeólitos que "limpem" os processos de produção, adequando o produto às exigências ecológicas, mas evitando-se um aumento significativo dos custos. Por exemplo, o desenvolvimento de zeólitos que limitem a porcentagem de enxofre em 0,05% do diesel combustível; processos de catalisadores alternativos à degradação térmica usada na reciclagem de derivados do petróleo, principalmente plásticos, como polietileno; ou, ainda, propostas para conversão de hidrocarbonetos presentes no gás natural (metano, etano, propano, etc) em compostos aromáticos (BRAGA, 2007).

O termo zeólito designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo alcalinos e alcalinos terrosos como contra íons. Consiste de uma rede de poliedros com tetraedros do tipo  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  ligados por oxigênios comuns, formando as unidades primárias. Não apenas o modelo, mas também a disposição espacial das ligações precisam ser bem definidas, nas descrições geométricas das estruturas zeolíticas. Por exemplo, o tetraedro  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  pode se ligar a um segundo de maneira a formar uma cadeia linear sem ramificações ou uma estrutura ramificada, altamente empacotada, ou mesmo uma série não ramificada, mas com periodicidade diferente, ou seja, variando-se o número de tetraedros ligados na cadeia até uma repetição do agrupamento. Isto ocorre com minerais como o piroxeno (periodicidade 2) e com a alamosita (periodicidade 12), estruturalmente formados por tetraedros ligados em cadeias não ramificadas (BRAGA, 2007).

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos. A separação de frações dá-se por destilação atmosférica e à pressão reduzida. Contudo, a demanda de derivado quase nunca é igual à obtida pela destilação. Produtos mais leves e de maior valor agregado como a gasolina e o gás liquefeito do petróleo (GLP), que estão presentes normalmente em quantidades muito menores que as necessidades de atender a sua demanda, enquanto produtos mais pesados, na faixa do óleo combustível, estão presentes em quantidades superiores a sua demanda. Inicialmente, a distribuição percentual dos derivados comercializados era controlada pela origem do petróleo, havendo variações conforme a natureza, mais ou menos pesada do petróleo destilado. Estes fatos e o rápido desenvolvimento da indústria automobilística no início deste século levaram ao desenvolvimento de novos processos para obtenção da gasolina.

A tabela 2 mostra a evolução da tecnologia de produção de gasolina automotiva por craqueamento catalítico. O primeiro grande avanço tecnológico foi o desenvolvimento do processo de craqueamento

térmico (pirólise) no qual, frações pesadas de óleo combustível eram transformadas em gasolina e GLP (MOTA, 1994).

Posteriormente, o conceito de ligação química estava firmemente estabelecido e as teorias sobre a formação de radicais livres, intermediários em reações de craqueamento térmico, estavam sendo estabelecidas. Houve também uma evolução para a versão catalítica, inicialmente à base de argilas naturais. Este foi o segundo grande avanço na tecnologia de produção de gasolina, propiciando assim um aumento significativo no rendimento e na qualidade (octanagem) de sua produção. O aperfeiçoamento da versão catalítica tem sido constante. Inicialmente pelo emprego de materiais amorfo sintéticos e mais tarde pelo emprego de zeólitas (aluminossilicatos) (MOTA, 1994).

**Tabela 2: A evolução do processo de craqueamento**

Ano	Evento	Significado
1912	Craqueamento térmico	Produção de gasolina a partir de frações pesadas.
1934	Mecanismo de reação de hidrocarbonetos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Teoria iônica de reações orgânicas (carbocátions).
1936	Craqueamento catalítico	Uso de argilas naturais. Maior rendimento de gasolina.
1940	Uso de sílica-alumina sintética	Performance superior às argilas naturais.
1942	Craqueamento catalítico em leito móvel	Craqueamento e regeneração contínuos.
1954	Síntese do zeólito X	Futuro componente do catalisador de craqueamento.
1962	Craqueamento catalítico com catalisador zeolítico	Performance bem superior à sílica-alumina amorfa.
1970	Síntese da zeólita Y ultraestável	Atual componente ativo do catalisador de craqueamento.
1971	Introdução do "rise" de baixo tempo de contato	Maximização de produção de gasolina.
1976	Unidade de craqueamento catalítico da Nigéria	Última unidade no mundo convertida para uso zeolítico.
1982	Craqueamento catalítico com zeólito Y ultrasensível	Menor produção de coque. Maior produção de gasolina.

Fonte: Mota, 1994

Já o crescimento do setor petrolífero brasileiro tem recebido o apoio de vários planos e programas nacionais que contribuem para o desenvolvimento de pesquisas, tecnologia e uso racional do petróleo e seus derivados. Tais programas incentivam a associação entre setor privado e público para o desenvolvimento de ciência e tecnologia (LUNA, 2001).

Em face da importância da obtenção de zeólitos específicos, o controle durante a síntese deve considerar propriedades como: aspectos estruturais; razão Si/Al (Silício e Alumínio); tamanho do poro e, densidade da rede (número de átomos por cela unitária) (BRAGA, 2007).

As principais aplicações das zeólitas são em adsorção e catálise. Durante muitos anos os adsorventes usados nas indústrias foram à base de géis de sílica ou alumina e carvão ativado. Devido a exigências de pureza internacionais, se tornou indispensável pesquisar novos materiais com potencial para alcançar as especificações que o mercado exigia. As zeólitas vêm sendo, então, usadas desde a década de 70 com muito

êxito, principalmente na indústria do petróleo, as quais fazem papel de catalisador em uma grande quantidade de processos petroquímicos e de refino (SOUZA, 2003).

Na indústria de refino de petróleo os principais derivados obtidos são o gás liquefeito de petróleo (GLP), a nafta (principal componente da gasolina), o diesel e o óleo combustível. Para a obtenção destes produtos, o óleo cru deve ser separado em faixas de compostos de interesse. Com esta finalidade é inicialmente submetido a uma separação físico-química por destilação em condições de pressão próximas à atmosférica. A quantidade de produtos obtida através do processo de destilação atmosférica não corresponde à demanda do mercado, sendo necessário reduzir a quantidade do produto mais pesado (óleo combustível) e aumentar a quantidade de produtos mais leves, especialmente o GLP (EINSFELDT, 2005).

O motivo pelo qual a utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) tornou-se uma tecnologia promissora foi, principalmente, por conta das vantagens que tais catalisadores mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A acidez da zeólita encontra-se no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Além disso, alguns tipos possuem acidez cerca de 10 milhões de vezes maior do que o ácido sulfúrico concentrado (AFONSO et al., 2004).

Diversos são os componentes ativos do catalisador de FCC. Primeiramente a zeólita sintética, material extremamente poroso e elemento-chave na atividade e seletividade do catalisador, compõe cerca de 15 a 50 % em peso do catalisador fresco. O segundo componente ativo encontrado na maioria dos catalisadores comerciais é alguma forma de alumina, usualmente denominada matriz ativa, também porosa e presente na faixa de 5 a 30 % em peso do catalisador fresco. A matriz ativa promove a conversão dos hidrocarbonetos pesados que não conseguem acessar os pequenos poros da zeólita (EINSFELDT, 2005).

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões t/ano, sendo que grande parte se destina à manufatura de detergentes, e cerca de 1/3 aos processos catalíticos. A produção brasileira (Fábrica Carioca de Catalisadores - RJ), da ordem de 25 mil t/ano, é destinada ao craqueamento catalítico de petróleo (LUZ, 1995).

O presente trabalho irá apresentar as características das zeólitas utilizadas em processos de refino, bem como suas propriedades físicas e químicas.

## Objetivos

Este trabalho tem como objetivo reunir informações sobre as zeólitas em suas utilizações na indústria do petróleo, pelo processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC).

Apresentam-se os principais usos da zeólita no refino, que são:

- A transformação de cargas com baixo valor agregado em derivados nobres como gás liquefeito de petróleo e gasolina, utilizando o processo químico de quebra das ligações entre carbonos nos hidrocarbonetos.

- O uso das zeólitas como peneiras moleculares para reter espécies indesejáveis.

## Revisão Bibliográfica

### Histórico

Houve a brilhante descoberta do Barão Cronstedt em 1756. O termo zeólitas (zéo e lithos) vem do grego e significa pedra que ferve. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorve seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais.

Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita através do aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio (LUZ, 1995).

O desenvolvimento do catalisador sempre teve um papel importante na evolução do processo de FCC. Os primeiros catalisadores, desenvolvidos por Houdry, eram argilas naturais tratadas com ácido.

Um primeiro grande avanço ocorreu em 1942 com o surgimento do catalisador de sílica-alumina sintética. Neste período as partículas de catalisador possuíam aparência de seixos quebrados, com superfície irregular e ângulos agudos que se quebravam facilmente por atrito durante a operação, acarretando perdas elevadas de catalisador. A melhoria significativa das propriedades de fluidização ocorreu com a mudança de tecnologia de fabricação de catalisadores, a

partir da introdução da técnica de secagem com *spray* (*spray-drier*) em 1948. As partículas obtidas através deste processo de fabricação possuem formato de microsferas.

Os primeiros catalisadores de alumina sintética possuíam aproximadamente 13% em peso de alumina. Inicialmente as tentativas de melhoria da atividade pelo aumento do teor de alumina não alcançaram resultados viáveis, devido à maior seletividade a coque e gás combustível. Apenas em 1955 foram produzidos comercialmente catalisadores contendo 25 a 30 % de alumina, com bons resultados de seletividade.

Ainda assim, porém, para obtenção de uma conversão razoável era necessário longo tempo de contato com a carga, devido à baixa atividade destes catalisadores. As unidades eram, então, projetadas para operação de craqueamento em leito fluidizado no reator, com tempo de contato na faixa de minutos e temperatura de reação na faixa de 480 a 510°C (EINSFELDT, 2005).

Segundo Scherer (2009), a revolução do processo FCC ocorreu com o uso das zeólitas X e Y, durante o início dos anos 60. A adição dessas zeólitas aumentou substancialmente a atividade e a seletividade do catalisador. Além da boa estabilidade térmica e hidrotérmica, o catalisador zeolítico apresentou maior rendimento em gasolina, menor rendimento em coque e gás e boa resistência ao atrito. A gasolina produzida tinha menor octanagem e menor teor de olefinas devido à alta capacidade de transferência de hidrogênio desse tipo de zeólita.

Ainda segundo Scherer (2009), em 1984, a zeólita ZSM-5 foi introduzida comercialmente como aditivo ao catalisador FCC. Suas propriedades permitiram um aumento da octanagem da gasolina, porém o rendimento da mesma diminuiu em detrimento da produção de propeno e butenos.

Wilson (1997) cita que uma grande mudança no processo de FCC ocorreu em 1964 com o advento dos catalisadores zeolíticos, resultado do trabalho pioneiro de Plank e Rosinski, da Mobil Oil. Com estes catalisadores mais ativos e com melhor seletividade a produtos nobres, foi possível operar com nível mais elevado de conversão utilizando tempo de contato e relação catalisador/óleo menores. Essa redução foi tão dramática, que na maioria das unidades foi eliminado o leito de catalisador no reator, sendo possível alcançar elevada conversão apenas no interior do *riser* de vaporização e transporte pneumático da carga para o antigo leito, onde ocorriam as reações de craqueamento.

As unidades convertidas ou os novos projetos de FCC com estas características foram denominados *all riser cracking*, contemplando tempo de contato da carga com o catalisador da ordem de poucos segundos (EINSFELDT, 2005).

## Zeólitas

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$ ) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. Na Tabela 3 estão apresentadas as fórmulas naturais das zeólitas mais comuns. Tanto o átomo de Si quanto o de Al se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga.

Considerando a carga trivalente do alumínio em especial, os tetraedros  $AlO_4$  induzem cargas negativas na estrutura das zeólitas. Estas cargas são neutralizadas por cátions de compensação passíveis de troca (LUZ, 1995).

As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (AFONSO et al., 2004).

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa (LUZ, 1995).

A estrutura da zeólita permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas.

Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita para a outra (LUZ, 1995).

Segundo Mortier (1982), a figura 2 mostra a estrutura cristalina, com as cavidades e canais e a distribuição dos cátions e algumas impurezas.

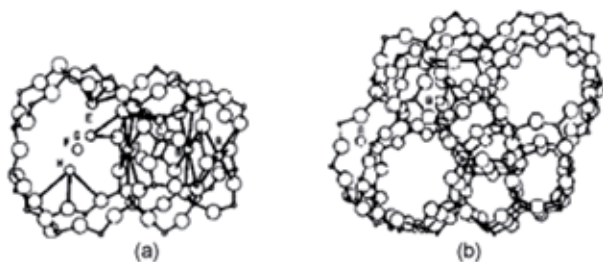


Figura 2 - Estrutura cristalina da zeólita natural (a) Mor e zeólita sintética (b) ZSM-5

Fonte: Mortier, 1982

A Figura 2 mostra dois exemplos de zeólitas, uma natural (mordenita) e outra sintética (ZSM-5), observar-se a diferença estrutural entre elas.

**Tabela 3: As zeólitas naturais mais comuns com usos e propriedades industriais**

Zeólita	Fórmula Química
Laumonita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na, K, Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al, Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$
Phillipsita	$(\text{K, Na, Ca})_{1-2} (\text{Si Al})_6 \text{O}_{16} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca, Na})_2 \text{Al}_4 \text{Si}_{14} \text{O}_{36} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5 \text{Al}_{10} \text{Si}_{26} \text{O}_{72} \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$
Faujzita	$(\text{Na}_2 \text{Ca}) \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Thonsonita	$\text{Na Ca}_2 \text{Al}_5 \text{Si}_5 \text{O}_{20} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca, Na}_2, \text{K}_2) \text{Al}_2 \text{Si}_{10} \text{O}_{24} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{Ca Al}_2 \text{Si}_5 \text{O}_{16} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Na, Ca})_{2-3} \text{Al}_3 (\text{Al, Si})_2 \text{Si}_{13} \text{O}_{36} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula  $\text{TO}_4$ , onde T representa o Si ou o Al.

A fórmula química por célula unitária é (LUZ, 1995):

$$M_x/n[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m \text{H}_2\text{O}$$

M	cátion de valência n
m	Número de moléculas de água
x + y	Número de tetraedros por célula unitária

### Uso e importância das zeólitas na indústria

Ambos os processos de craqueamento (térmico e catalítico) reduzem a produção de compostos menos valiosos, tais como o óleo combustível pesado, e aumentam a produção de gasolina.

Comparado ao craqueamento catalítico, o térmico tem a desvantagem de trabalhar a pressões elevadas (25 a 70 kg/cm<sup>2</sup>), enquanto que o primeiro trabalha em pressões bem baixas (1 a 3 kg/cm<sup>2</sup>).

Outra desvantagem refere-se ao rendimento dos produtos obtidos, pois o processo térmico fornece um maior rendimento em coque e gás combustível e o processo catalítico tem maior

rendimento em nafta e GLP. Além disso, a nafta obtida no processo térmico apresenta uma grande quantidade de moléculas insaturadas, mono e di olefinas, compostos esses que favorecem a formação de gomas, fato altamente indesejável.

Esses e outros fatores, aliados a problemas de natureza econômica e operacional tornaram o craqueamento térmico obsoleto frente ao processo catalítico, e por esse motivo ele tem sido amplamente substituído. Atualmente, a maior parte das refinarias não mais o emprega (MARIANO, 2001).

Segundo Degnan (2000), as pesquisas sobre refino e o desenvolvimento da comunidade têm respondido a estes desafios pela introdução de uma série de novos processos catalíticos e encontrando maneiras de adaptar muito dos processos das grandes refinarias para produzir os combustíveis, lubrificantes, produtos da petroquímica e produtos especiais, necessários por seu valor a uma sociedade ambientalmente consciente. Muitas dessas inovações de processos vieram como resultado de novas aplicações da catálise zeolítica.

### Uso das Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (MORAES et al., 2003).

De acordo com Marcus et al. (1999), as motivações para a utilização de catalisadores de zeólita são principalmente de lucro e o cumprimento da regulamentação ambiental.

As zeólitas podem ajudar a produzir produtos com temperaturas e pressões mais amenas que reduzem os custos operacionais. Também são utilizados para o controle da seletividade da reação, que reduz os custos com suprimento das cargas e os fluxos de resíduos e custos do tratamento.

### Zeólitas na indústria

Zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å. (LUNA, 2001).

A figura 3 mostra as zeólitas mais testadas para a produção de n-octano, um dos principais componentes da gasolina (derivado nobre).

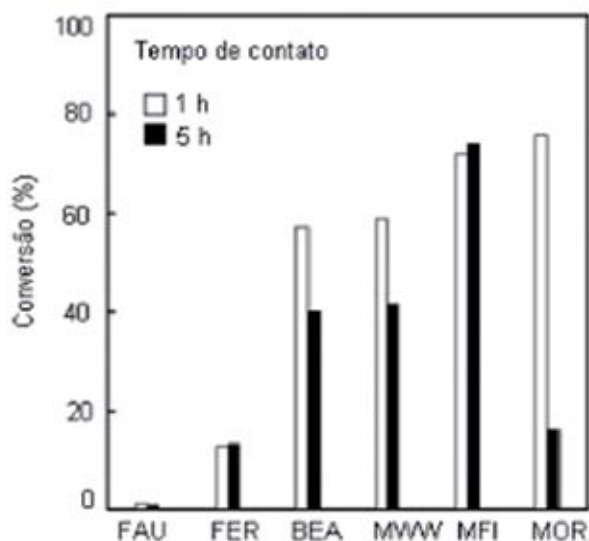


Figura 3 - Conversão em n-octano através de várias zeólitas a 500°C em períodos iguais de 1h e 5h  
Fonte: Jung, 2003

### Catalisadores e peneiras moleculares

Segundo Fonseca (2001), catalisador é qualquer substância que aumenta a velocidade de uma reação química sem, contudo, ser consumida depois que a reação cessa. A substância é estranha à estequiometria da reação.

A utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos é uma tecnologia promissora para o futuro, mas já existem processos comerciais e plantas piloto utilizando esses catalisadores por causa das vantagens que mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A acidez da zeólita se encontra no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo.

Um derramamento de uma carga de zeólitas numa rodovia traria consequências inócuas comparado a um acidente equivalente com ácido sulfúrico. Além disso, alguns tipos de zeólita possuem acidez 10 milhões de vezes maior do que o ácido sulfúrico concentrado (LUNA, 2001).

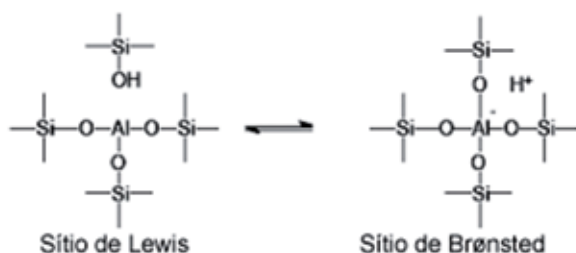


Figura 4 - Sítios ácidos em zeólitas

Além de realizar a separação dos vários componentes do petróleo por destilação, a indústria do petróleo tem como objetivo reformar o produto destilado de forma a produzir a variedade de produtos do petróleo: hidrocarbonetos C1-C4; gasolina; nafta; querosene; e gásóleo leve. A indústria do petróleo depende basicamente de catalisadores contendo zeólitas. O uso pioneiro de zeólitas no craqueamento de petróleo ainda continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais (LUNA, 2001).

Segundo Scherer (2009), alterações em variáveis operacionais, tais como a temperatura de reação, temperatura de carga, temperatura de regeneração, vazão de vapor entre outros, contribuem para alterar o rendimento e qualidade dos produtos. Contudo, o catalisador interfere diretamente no mecanismo de reação de craqueamento, direcionando a reação desejada, e, portanto, é considerado o principal agente de mudança da unidade conversora.

Além de servirem como catalisadoras em reações de catálise na indústria petroquímica para obtenção de derivados mais nobres do petróleo como a gasolina e o GLP (Gás Liquefeito do petróleo), elas também apresentam grande e mais importante função na indústria do petróleo e outros segmentos, que é ser uma espécie de peneira, pois seus poros muito pequenos que passam a ser muito seletivos, a ponto de não deixar passar moléculas maiores que seus poros.

Duzentos anos de trabalho científico acumulados foram necessários para que McBain criasse o conceito de peneira molecular em 1932 (LUNA, 2001).

Segundo Luna (2001), a eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: alta área superficial e capacidade de adsorção; propriedades de adsorção essas que variam num amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (Figura 5).

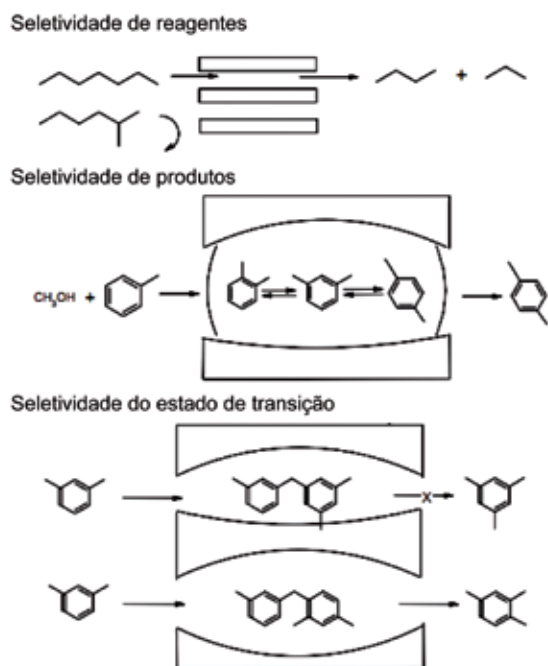


Figura 5 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares

## Estrutura e Classificação

Argilominerais são silicatos de Al, Fe (Ferro) e Mg (Magnésio) hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídas por folhas contínuas de tetraedros  $\text{SiO}_4$  (silicatos), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de  $2\mu\text{m}$  (COELHO, 2006).

Embora, classicamente, as zeólitas ainda sejam definidas como uma classe de aluminossilicatos cristalinos, essa definição foi ampliada mais recentemente para acomodar uma grande classe de materiais microporosos relacionados.

Com essa descrição expandida, qualquer estrutura tridimensional com átomos tetraedricamente coordenados (átomos T) um com o outro através de átomos de oxigênio compartilhados e com uma densidade estrutural menor que 21 átomos T por  $1000 \text{ \AA}^3$  (ångström) pode ser considerada do tipo zeolítica (MACEDO, 2007).

Portanto, alguns materiais contendo apenas silício, os aluminofosfatos, alguns berilofosfatos e algumas estruturas com cavidades, mas sem canais, podem ser incluídas em discussões de estruturas zeolíticas. A Figura 6 exhibe algumas estruturas de zeólitas (MACEDO, 2007).

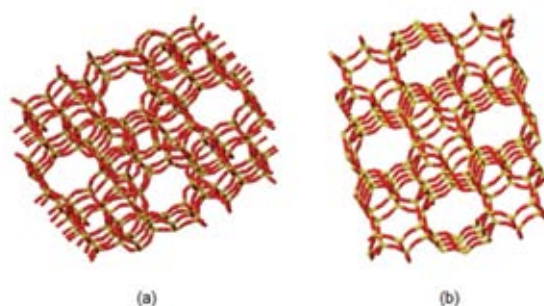


Figura 6. Estrutura tridimensional das zeólitas ZSM-5 (a) a ferriterita (b) a cor vermelha representa átomos de oxigênio e a amarela representa os tetraedros T  
Fonte: MACEDO, 2007

## Síntese das zeólitas

A síntese das primeiras zeólitas ocorreu entre o final dos anos 1940 e o início dos anos 1950 por R. M. Milton, Donald W. Breck (1980) e colaboradores nos laboratórios da Union Carbide Corporation-Linde Division, quando foram preparados aproximadamente vinte diferentes tipos de aluminossilicatos (MACEDO, 2007).

Em 1948, R. M. Barrer reportou a síntese da primeira zeólita sem análogo natural. As primeiras zeólitas sintéticas usadas industrialmente foram as do tipo A e X, ricas em alumínio, sintetizadas por R. M. Milton e D. W. Breck. Essas zeólitas exibiram maiores capacidades de troca iônica e hidratação/desidratação do que qualquer outro material.

Durante os anos 1950 e 1960 foram sintetizadas e comercializadas várias zeólitas contendo maiores teores de silício, como a zeólita Y. Em 1962, faujasitas (zeólitas X e Y) sintéticas foram introduzidas em escala industrial, no craqueamento catalítico em leito fluidizado (*fluid catalytic cracking* ou FCC) de destilados de petróleo bruto, um dos mais importantes processos químicos do mundo. Os novos catalisadores zeolíticos não eram apenas ordens de magnitude mais ativos que o catalisador usado anteriormente (sílica-alumina amorfa), mas também provocaram um aumento significativo no rendimento da gasolina, o produto mais valioso das fábricas de FCC (MACEDO, 2007).

Até então, zeólitas eram sintetizadas usando-se apenas reagentes inorgânicos, através da cristalização de géis de aluminossilicatos altamente reativos em meio alcalino.

A primeira descrição do mecanismo de síntese de zeólitas foi reportada por Edith M. Flanigen e D. W. Breck no Encontro Nacional de Química Inorgânica da American Chemical Society realizado em 1960. No artigo intitulado "Crystalline Zeolites, V. Growth of Zeolite Crystals from Gels", os autores elucidavam a formação do gel aluminossilicato, e as etapas de nucleação e crescimento dos cristais zeolíticos.

Uma típica síntese de zeólitas pode ser descrita nos seguintes termos (Figura 7):

i. Reagentes amorfos contendo sílica e alumina são misturados com uma fonte catiônica, normalmente em um meio básico (pH >11).

ii. A mistura reacional aquosa é aquecida, normalmente (para temperaturas reacionais acima de 100°C) numa autoclave selada.

iii. Por algum tempo, após o aumento da temperatura de síntese, os reagentes continuam amorfos.

iv. Após o “período de indução” citado (iii), onde ocorre a nucleação (processo aonde pequenos agregados do precursor dão origem ao núcleo inicial), o produto zeolítico cristalino pode ser detectado.

v. Gradualmente, praticamente todo material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais zeolíticos (que são recuperados por filtração, lavagem e secagem) (MACEDO, 2007).

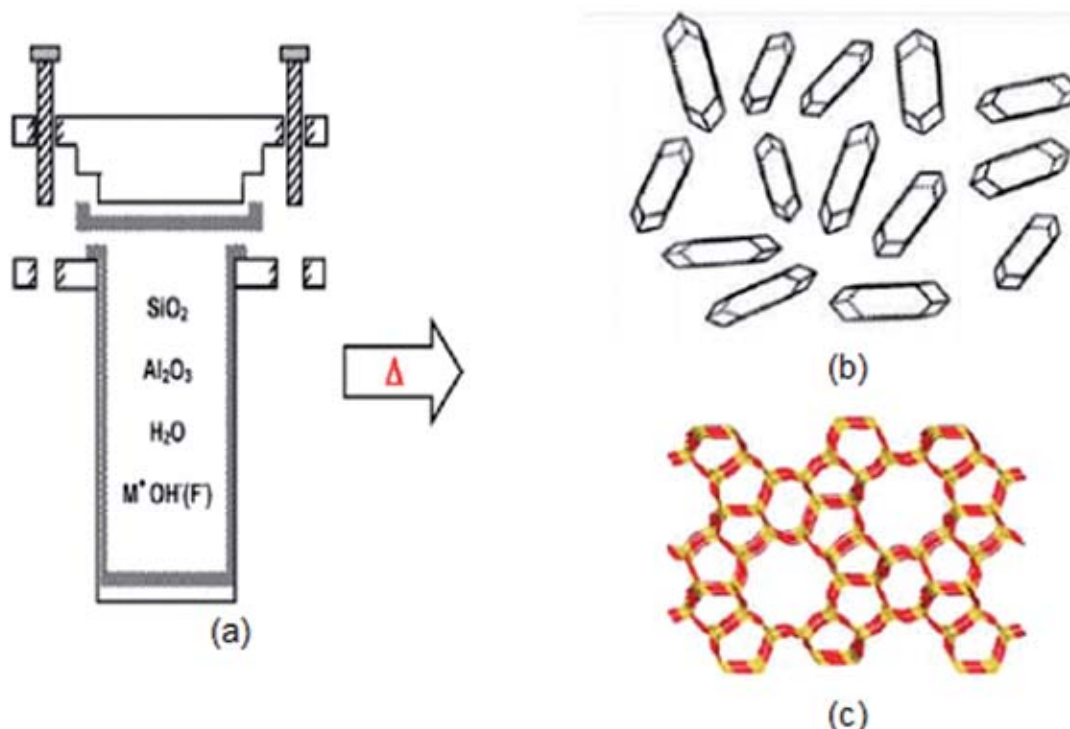


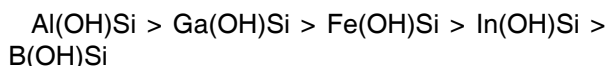
Figura 7 - Síntese hidrotérmica das zeólitas: os materiais de origem (a) (ligação Si-O e Al-O) são convertidos por um meio aquoso mineralizante (OH<sup>-</sup> e/ou F<sup>-</sup>) no produto cristalino (b) (ligação Si-O-Al) cuja microporosidade é definida pela estrutura (c).

## Reatividade das zeólitas

Zeólitas contendo apenas unidades SiO<sub>2</sub> são neutras: Si<sup>4+</sup>/2O<sup>2-</sup>, mas quando um átomo Si<sup>4+</sup> é isomorficamente substituído por um cátion trivalente M [em geral, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> (Gálio), Fe<sup>3+</sup>, etc.] a unidade tetraédrica MO<sub>4</sub> resulta em uma rede de carga negativa: M<sup>3+</sup>/2O<sup>2-</sup>. Essa carga negativa é balanceada, entre outros [e.g., NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Amônia), Na<sup>+</sup> (Sódio) K<sup>+</sup> (Potássio) etc.], pelo contraíon H<sup>+</sup>. Os prótons estão ligados ao oxigênio, ponte de uma ligação Si-O-M para formar grupos hidroxila que agem como ácidos fortes de Brønsted na interface sólido/gás ou sólido/líquido (Figura 8) (MACEDO, 2007).

Dentre os átomos trivalentes citados, o Al é o mais encontrado tanto em zeólitas naturais quanto

em sintéticas. A previsão teórica confirmada por medidas experimentais, mostra a seguinte ordenação de força dos centros ácidos gerados por heteroátomos trivalentes:



o que explica o maior uso do átomo de Al em zeólitas sintéticas.

Segundo Macedo (2007), as propriedades ácido-base das zeólitas devem estar relacionadas com a eletronegatividade dos sólidos e com as correspondentes energias de abstração dos prótons.



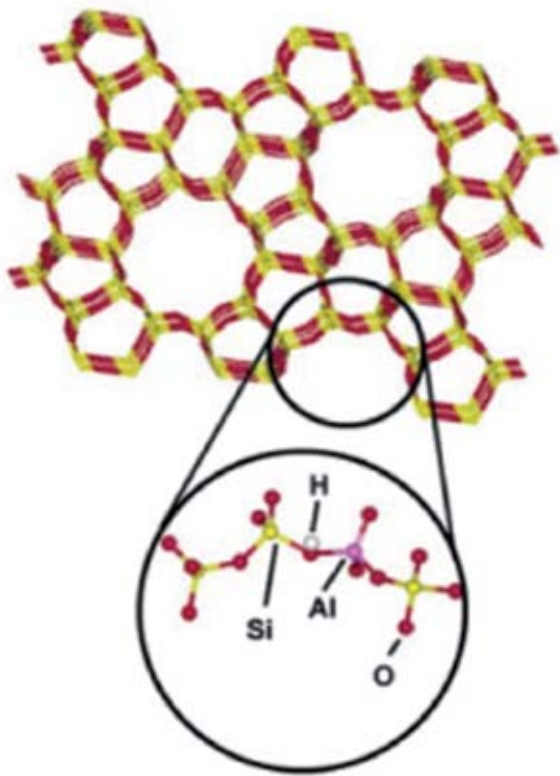


Figura 8 - Estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5 ilustrando um Al substituído com um átomo de hidrogênio ocupando o sítio de troca iônica associado  
Fonte: Macedo, 2007

A força ácida de sítios de Brønsted depende também de seu ambiente, i.e., depende da composição química e da estrutura da zeólita. Isso indica que a acidez mais forte de aluminossilicatos cristalinos em relação aos amorfos pode estar relacionada à estrutura altamente ordenada de longo alcance das zeólitas, e que o melhor modo de distinguir grupos hidroxila de forças ácidas diferentes é usando a energia de suas dissociações heterolíticas (MACEDO, 2007).

Sítios ácidos de Lewis (sítios que aceitam pares de elétrons) estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons dentro dos poros das zeólitas. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina, formadas por extração do alumínio da rede, ou íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted (MACEDO, 2007).

Os sítios de Lewis estão associados à alumina fora da rede cristalina ou podem ser formados, também, por defeitos da estrutura, que geram elementos receptores de um par de elétrons. O grupo silanol, apresentado na figura é um exemplo disso (SCHERER 2009).

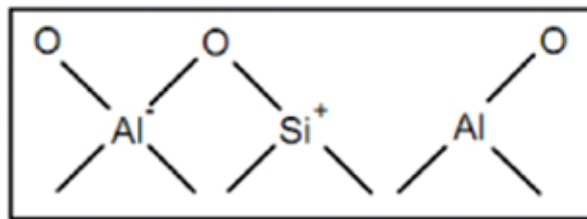


Figura 9 - Estrutura representativa de um sítio ácido de Lewis

Dependendo da natureza do cátion, eles podem conter grupos hidroxilas, gerados por hidrólise parcial da água. Esses cátions juntamente com os átomos de oxigênio adjacentes da rede irão agir como pares ácido-base de Lewis e podem polarizar ligações em moléculas reagentes. Agregados de óxidos de alumínio contendo átomos de Al em coordenação octaédrica e tetraédrica serão normalmente sítios de Lewis mais fortes que contraíons metálicos.

Estas espécies de alumínio fora da rede (extra framework aluminum ou EFAL) são classificadas principalmente como condensadas ou não condensadas e podem: bloquear um sítio ativo por troca iônica com o próton; aumentar a acidez de um sítio de Brønsted devido a efeitos de polarização; ou bloquear o acesso aos microporos formando volumosas espécies oligoméricas.

As espécies não condensadas podem assumir diversas formas (em geral,  $Al^{3+}$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $AlO^+$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $AlO(OH)$ ,  $Al(OH)_3$ , etc.).

Devido à formação de tais espécies, a influência de EFAL no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa, podendo, aumentar e diminuir a força de sítios ácidos de Brønsted; polarizar moléculas, aumentando sua reatividade química; e catalisar uma transformação química.

## Zeólitas no Processo

São muitas as atividades em que as zeólitas estão presentes, existem muitos processos de Conversão, todos de natureza Química. Cada um deles é realizado numa unidade própria.

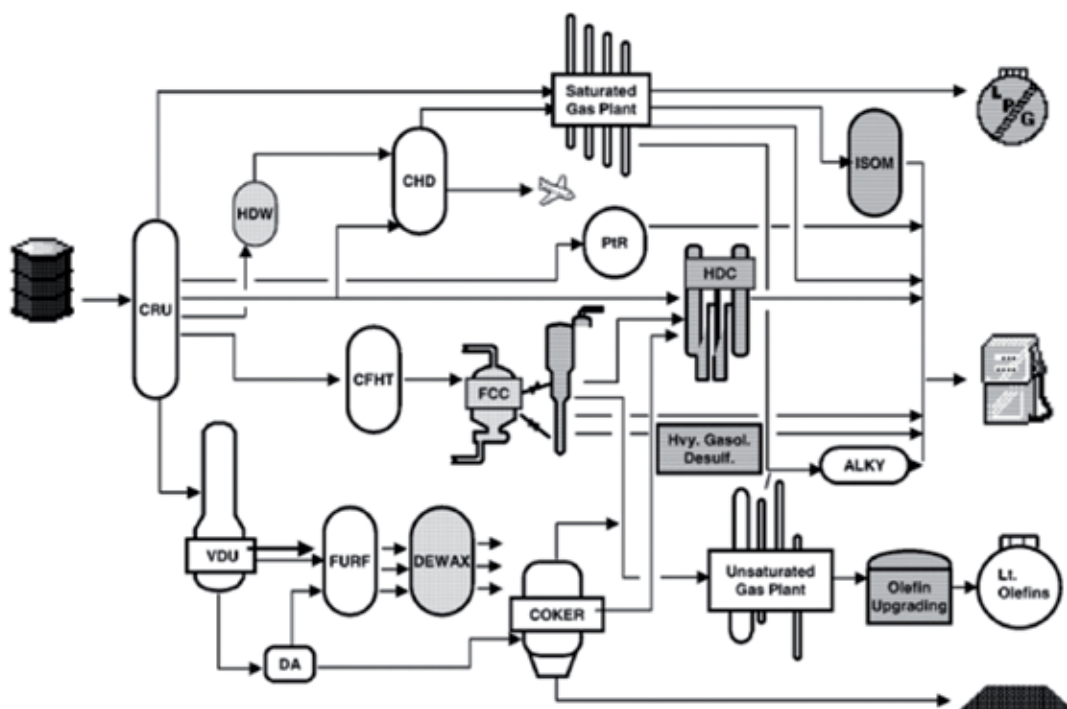


Figura 10 - Processos onde as zeólita são catalisadoras da refinaria estão sombreados. CRU - unidade de destilação de petróleo bruto, HDW - hidrodessulfurização, CHD - hidrodessulfurização catalítica, PiR - reforma, ISOM - isomerização, CFHT - alimentação catalítica com hidrogênio, FCC - Craqueamento Catalítico Fluido, DC -hidrocraqueamento, ALKY alquilação, VDU - unidade de destilação de vácuo, FURF - extração furfural, Dewax - hidrodessulfurização de lubrificantes, DA - desasfaltagem  
 Fonte: DEGNAM, 2000

Mesmo com vários ajustes possíveis na Unidade de Destilação (UD), cada tipo de petróleo tem seus limites quanto à quantidade e qualidade de suas frações leves, médias e pesadas que dele possam ser obtidas. O Craqueamento Catalítico é um dos mais importantes processos nas quais as zeólitas fazem parte.

### Craqueamento catalítico

No processo de craqueamento catalítico, as reações conhecidas como primárias são: o craqueamento (ruptura da cadeia) de n-parafinas, olefinas e naftênicos e a desalquilação de aromáticos. Estas reações requerem altas temperaturas, ou seja, são endotérmicas e são as primeiras a ocorrerem no processo (SCHERER, 2009).

Existem alguns termos químicos que são específicos e muitos importantes para a indústria do petróleo. O termo carbocátion foi sugerido por Olah (1962) para designar qualquer espécie catiônica do carbono. Os dois principais tipos de carbocátions são os íons carbênio, que possuem uma estrutura planar com hibridização  $sp^2$  no carbono catiônico e um sexteto eletrônico, e os íons carbônio, que têm o octeto eletrônico completo no átomo de carbono, possuindo ao menos uma ligação de três centros

e dois elétrons, onde três átomos compartilham um par de elétrons e a representação é feita como na Figura 11. São exemplos de íons carbênio os cátions t-butila e benzila. Dentre os íons carbônio podemos destacar o íon metônio e o cátion 2-norbornila (MOTA, 1999).

Os íons carbênio são normalmente formados como intermediários reacionais em reações de solvólise de halogenetos de alquila ( $SN_1$ ), desidratação de álcoois e protonação de ligações  $\pi$  dentre outras, podendo ser considerados como os principais intermediários em química orgânica. Até a década de 60 eles eram tidos, somente, como intermediários reacionais e, a exceção de alguns exemplos como o cátion trifenilmetila, onde a carga positiva se encontra bastante deslocalizada por ressonância, não era possível um estudo mais detalhado acerca de sua estrutura.



Figura 11. Estrutura de íons carbênio e carbônio, mostrando a ligação de 3 centros e 2 elétrons  
 Fonte: Mota, 1999

Os íons carbônio não são somente uma curiosidade teórica, eles têm papel importante como intermediários ou estados de transição em diversas reações de interesse industrial, destacando-se o craqueamento catalítico de petróleo e a isomerização de alcanos para formação de gasolina de alta octanagem. A estrutura e a reatividade química dos íons carbônio em meio superácido e em forma gasosa ainda não são tão bem estudadas como às dos íons carbênio (MOTA, 1999). Neste trabalho serão mostrados os tipos de íons carbônio, onde o carbono encontra-se pentacoordenado e não pentavalente, sua formação em reações de protonação de alcanos e seu papel como intermediário ou estado de transição das reações orgânicas.

A formação dos carbocátions nas moléculas reagentes de hidrocarbonetos em zeólitas ácidas pode ocorrer através de diferentes mecanismos dependendo da natureza do hidrocarboneto e das propriedades ácidas do catalisador.

De acordo com o Mecanismo 1 (Figura 12), um próton do catalisador é adicionado a uma olefina. A protonação dos alcenos por uma zeólita ácida (HZ) leva a formação de um íon carbênio.

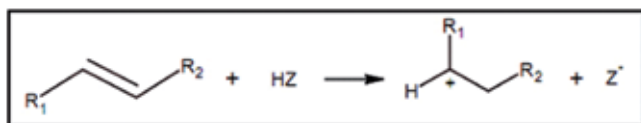


Figura 12 - Etapa de iniciação: Mecanismo 1  
Fonte: Scherer, 2009

O Mecanismo 2 (Figura 13) envolve a adição de um próton de uma zeólita a uma molécula saturada (parafina). A protonação dos alcanos leva à formação do íon carbônio. O íon carbônio pode ser transformado em um íon carbênio pela eliminação de uma molécula eletricamente neutra (um alcano ou um hidrogênio molecular), reação denominada craqueamento protolítico.

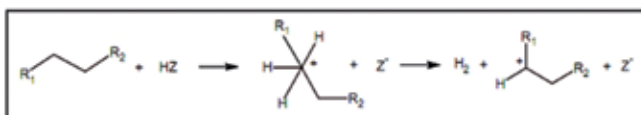


Figura 13 - Etapa de iniciação: Mecanismo 2  
Fonte: Scherer, 2009

Os mecanismos 1 e 2 ocorrem sobre zeólitas que possuem acidez de Brønsted. O mecanismo 1 é muito mais rápido que o 2 e são operados a altas temperaturas (SCHERER, 2009).

O Mecanismo 3 (Figura 14) consiste na eliminação de um hidreto (H<sup>-</sup>) da molécula de um alcano. Este mecanismo envolve sítios ácidos de Lewis que se liga ao hidreto liberado.



Figura 14. -Etapa de iniciação: mecanismo 3  
Fonte: Scherer, 2009

A propagação da reação envolve a transferência de um hidreto de uma parafina para um íon carbênio adsorvido (Figura 15). Esta reação é desfavorecida em zeólitas com poros menores, já que é uma reação bimolecular.

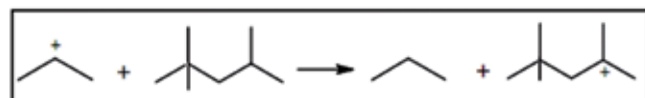


Figura 15 - Etapa de propagação: Transferência de hidreto  
Fonte: Scherer, 2009

A seguir ocorre o craqueamento na ligação carbono-carbono na posição β em relação ao carbono que possui a carga positiva.

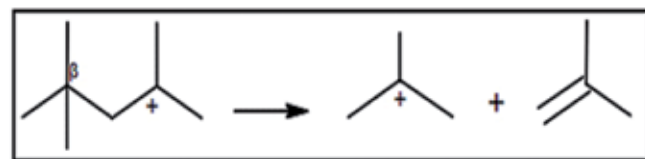


Figura 16 - Etapa de propagação: Craqueamento  
Fonte: Scherer, 2009

Para íons carbocátions de cadeias longas, contendo oito ou mais átomos de carbono, existem quatro modos de ocorrer a cisão β (beta), os quais são apresentados na tabela 4. A taxa de reação de cisão β decresce na seguinte ordem A>>B>C>D.

Tabela 4 - Possíveis mecanismos de cisão β para carbânions secundários e terciários

Tipo	Íons envolvidos	Exemplo
A	terc → terc	
B	sec → terc	
C	terc → sec	
D	sec → sec	

Fonte: Scherer, 2009

O íon carbocátion formado de uma parafina de alto peso molecular continua a reagir reduzindo seu tamanho.

A reação termina quando o íon carbocátion perde um próton para seu sítio básico e se transforma numa olefina, etapa conhecida também como dessorção (Figura 17).

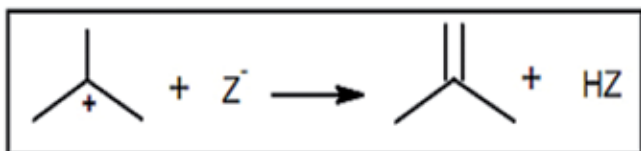


Figura 17 - Etapa de terminação  
Fonte: Scherer, 2009

A dessorção térmica é uma tecnologia de tratamento inovador para solos, lamas ou sedimentos contaminados com resíduos tóxicos, baseando-se no aquecimento direto dos mesmos.

### Reações secundárias no craqueamento catalítico

Além das reações primárias, outras reações ocorrem durante o craqueamento de hidrocarbonetos. Estas reações, secundárias, envolvem a transferência de hidrogênio intermoleculares ou intramoleculares e a formação de carbocátions intermediários.

Estas reações são favorecidas pela queda de temperatura do catalisador, pois são exotérmicas e mais lentas que as reações primárias.

Um resumo das reações: primárias e secundárias que ocorrem no craqueamento são mostradas na Tabela 5.

**Tabela 5 – Reações no processo de craqueamento catalítico**

Hidrocarbonetos	Reações Primárias e secundárias	Produto formado	Reações secundárias	Produto formado
Parafinas	Craqueamento	Parafinas + olefinas		
	Craqueamento	Olefinas leves		
	Cicização Isomerização	Naftênicos Olefinas ramificadas	Transferência de H <sub>2</sub>	Parafinas ramificadas
Olefinas	Transferência de H <sub>2</sub> Cicização, condensação e desidrogenação	Parafinas Coque		
	Craqueamento	Olefinas		
Naftênicos	Desidrogenação	Ciclo-olefinas	Desidrogenação	Aromáticos
	Isometização, transalquilação e desproporcionamento	Naftênicos com anéis diversos		
	Craqueamento da cadeia lateral	Aromáticos não substituídos + olefinas		
Aromáticos	Transalquilação	Alquaromático diferentes		
	Condensação e desidrogenação	Polaromáticos	Alquilação, condensação e desidrogenação	Coque

Fonte: Scherer, 2009

## Metodologia

O presente trabalho foi realizado a partir de pesquisa documental através da citação de artigos, periódicos, dissertações de mestrado e teses de doutorado.

## Considerações finais

O investimento em pesquisas nas áreas de química, fez com que países antes esquecidos pelo resto do mundo, tivessem voz ativa na comunidade econômica no mundo, como por exemplo, a Nigéria que foi o último país que converteu suas unidades de craqueamento em unidades catalíticas.

Após as observações feitas nas pesquisas para melhoramento dos alumino-silicatos, evidenciou-se que as zeólitas são os mais importantes catalisadores da indústria do petróleo; por contribuírem com o maior rendimento e seletividade nas reações de produção de gasolina, gás liquefeito e demais produtos, ocorridos através do craqueamento em leito fluidizado.

Além disso, sua utilização em grande escala como peneira molecular promove alterações nas propriedades físico-químicas dos derivados, como melhoramentos de odor, aspecto, corrosividade etc.

## Referências

- AFONSO, Júlio Carlos et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 27, n. 2, p.315-319, 2004.
- BRAGA, Atualpa. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, Tarragona, Catalunia - Espanha, v. 30, n. 1, p.178-188, fev. 2007. Tradução Nelson Morgon.
- COELHO, Antonio C. Vieira; SANTOS, Pérsio de Souza. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 1, p.146-152, ago. 2006.
- DEGNAN, Thomas. Applications of zeolites in petroleum refining. Corporate Strategic Research, Annandale-usa, p.349-356, 2000.
- EINSFELDT, Mônica. Dinâmica e estabilidade de um conversor de craqueamento catalítico de resíduo. 2005. 130 f. Tese (Mestrado) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <[http://teses.ufrj.br/COPPE\\_M/MonicaEinsfeldt.pdf](http://teses.ufrj.br/COPPE_M/MonicaEinsfeldt.pdf)>. Acesso em: 29 ago. 2010.
- FONSECA, Martha Reis Marques da. Completamente química: Físico-química. 2. ed. São Paulo: FTD, 2001. 592 p.
- JUNG, Je Sik; KIM, Tae Jin; SEO, Gon. Catalytic Cracking of n-Octane over Zeolites with Different

Pore Structures and Acidities. Korean Journal Of Chemistry. Eng., Gwangju - Korea, p. 777-781. 30 dez. 2003.

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

LUZ, Adão Benvindo. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: Cetem, 1995.

MACEDO, Julio Lemos de. Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise. 2007. 119 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Departamento de Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2007.

MARCUS, Bonnie; WILLIAM, Cormier. Going Green with Zeolites. American Institute Of Chemical Engineers, USA, p.1-2, jun. 1999.

MARIANO, Jacqueline Barboza. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. 2001. 216 f. Tese (Mestrado) - Curso de Planejamento Energético, UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MORAES, Élide de Paula; MACHADO, Nádia Regina Camargo Fernandes; PERGHER, Sibebe Berenice Castellã. Síntese da zeólita a partir de um caulim brasileiro termicamente ativado. Acta Scientiarum. Technology, Maringá, v. 25, n. 1, p.63-69, jan. 2003.

MORTIER, Wilfried. Complilation of Extra Framework sites in zeolitess. Guildford, Surrey - UK: Butterworth Scientific. Ltd, 1982.

MOTA, Claudio José Arruda. Aplicações e necessidades da Petrobrás à produção de gasolina: Química e tecnologia para o desenvolvimento. Rio de Janeiro: Petrobrás - Cenpes, 1994.

MOTA, Claudio José Arruda. Íons Carbônio. Rio de Janeiro: Instituto de Química UFRJ, 1999.

SCHERER, Ediane Karine. Transformação do cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY: Rendimento e seletividade de hidrocarbonetos leves. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SOUZA, Marcelo et al. Craqueamento catalítico de uma fração de c5+ do gn utilizando a zeólita hzsm-5. Natal, RN: Departamento de Química da UFRN, 2003.

WILSON, Joseph. Fluid Catalytic Cracking Technology and Operations. Tulsa, Oklahoma, USA: Pennwell Publishing Company, 1997.