

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

MARIELLE THAIS PAVANELLO

**ZEÓLITAS: UM NANOMUNDO
A SERVIÇO DE GRANDES PROCESSOS QUÍMICOS**

BAURU
2010

MARIELLE THAIS PAVANELLO

**ZEÓLITAS: UM NANOMUNDO
A SERVIÇO DE GRANDES PROCESSOS QUÍMICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

BAURU
2010

Pavanello, Marielle Thais

P337z

Zeólitas: um nanomundo a serviço de grandes processos químicos / Marielle Thais Pavanello -- 2010.

35 f.

Orientador: Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.
Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química) - Universidade Sagrado Coração - Bauru - SP.

1. Zeólita. 2. Sítios ativos. 3. Seletividade. 4. Alumino-silicatos. I. Rodrigues, Dorival Roberto. II. Título.

MARIELLE THAIS PAVANELLO

**ZEÓLITAS: UM NANOMUNDO
A SERVIÇO DE GRANDES PROCESSOS QUÍMICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcia Aparecida Zeferino (Titular)

Prof. Dr. Terlize Cristina Niemeyer (Titular)

Prof. MS. Setsuko Sato (Suplente)

Bauru, 29 de julho de 2010.

Dedico este trabalho,

Principalmente à minha mãe, que é uma lutadora e que nunca deixou de acreditar em suas filhas

às outras pessoas que amo e às quais dedico grande parte de minha vida

e a DEUS que me abençoou por toda esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me ajudar a passar por mais uma etapa de minha vida, por todas as oportunidades e chances que me foram concedidas e por ter conhecido pessoas maravilhosas que ao longo desses anos, cruzaram meu caminho e de uma forma ou de outra fazem parte da minha história.

Agradeço a minha mãe, por nunca ter me deixado desistir e por todo carinho que ela sempre dedicou a mim. E também agradeço a meu pai e à minha irmã, que nunca duvidaram de minha capacidade.

Ao meu orientador, Prof. Ms. Dorival Roberto Rodrigues, pela paciência e presença durante esse trabalho.

Agradeço ao generoso Cleiton, que esteve sempre ao meu lado em todos os momentos desde o início da faculdade até agora, pela força, pelo seu carinho e principalmente por sua atenção.

Gostaria de agradecer também a todas as pessoas que contribuíram de forma positiva para o meu crescimento aos meus colegas de trabalho, que estão diariamente comigo e a todos que acreditam em mim.

RESUMO

No presente trabalho, são apresentadas algumas propriedades e potenciais de aplicações das zeólitas, que durante os últimos 50 anos têm chamado a atenção da comunidade científica, por apresentarem muitas propriedades físico-químicas de grande uso e aplicação em diversas atividades humanas. Zeólita é um termo de origem grega (zein = ferver + lithos = pedra) introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Frederick Cronsted, para designar certos minerais em alusão ao caráter peculiar de suas respostas quando aquecidas. As zeólitas são alumino-silicatos que apresentam uma estrutura tridimensional em que os arranjos dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{4-}$ formam um arcabouço diversificado, contendo cavidades e canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, cambiáveis. O vasto campo de aplicação tecnológica das zeólitas deve-se à composição química e à estrutura cristalina dessa grande família de minerais. Sua importância econômica tem estimulado a síntese de forma que, além das mais de 80 espécies naturais reconhecidas, centenas de tipos diferentes já foram produzidas em laboratório. A sua maior utilização está nas grandes indústrias, principalmente na petroquímica e isso se deve a algumas características peculiares desses materiais. As zeólitas possuem, alta área superficial e capacidade de adsorção, propriedades de adsorção 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 e seletividade de reagente, produto e de estado de transição. Diante de tantas propriedades e grande potencial de aplicação, pode-se dizer que as zeólitas são poderosos minerais com muitas peculiaridades, sendo visto como um dos melhores catalisadores para a indústria.

Palavras-chave: Zeólita. Sítios ativos. Seletividade. Alumino - Silicatos.

ABSTRACT

In this current work, are presented some properties and potential applications of Zeolites, which during the past 50 years has drawn the attention of scientific community, because of their many physical - chemical properties of great use and application in various human activities. Zeolites is a term of Greek (zein = boil + lithos = stone) introduced in 1756 by Swedish mineralogist Axel Frederick Cronsted, to designate certain minerals in allusion to the peculiar character of their responses when heated. The Zeolites are aluminum silicates that present a three-dimensional structure in which arrangements of tetrahedrons $(\text{SiO}_4)^{-4}$ and $(\text{AlO}_4)^{-4}$ formed a diverse framework containing cavities and channels that could be occupied by water molecules and cations of alkali metals and / or alkaline-earth changeable. The broad scope of technological uses of Zeolites is due to the chemical composition and structure this large family of crystalline minerals. Its economic importance has stimulated to synthesize so that, in addition to more than 80 native species recognized, hundreds of different types have been produced in the laboratory. Its greatest use is mainly in large industries as petrochemical, this is due to some peculiar characteristics of these materials. The Zeolites are high surface area and adsorption capacity, adsorption properties that vary in a wide spectrum from the highly hydrophobic to highly hydrophilic, a structure that allows creation of active sites, such as acid sites, whose strength and concentration can be controlled according to the desired application, size of voids compatible with most of the molecules of raw materials used in industry and a complex network of channels giving them different types of selectivity shape and selectivity of the reagent and product status transition. With so many great properties and potential application, we can conclude that the Zeolites are powerful minerals with many peculiarities, and seen as one of the best catalysts for industry.

Keywords: Zeolite Active Sites. Selectivity. Aluminum Silicates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Comparação entre a seletividade de absorção de moléculas lineares e não lineares por zeólitas.....	11
Figura 2	Unidades estruturais básicas das zeólitas.....	13
Figura 3	A zeólita Analcima.....	14
Figura 4	A zeólita Crinoprilita.....	14
Figura 5	A zeólita Chabazita.....	15
Figura 6	A zeólita Natolita.....	15
Figura 7	A zeólita Laumontita.....	16
Figura 8	A zeólita Philipsita.....	16
Figura 9	Tipos de seletividade com peneiras moleculares.....	23
Figura 10	Sítios ácidos em zeólitas.....	25
Figura 11	Esquema simplificado de uma unidade de FCC.....	27
Figura 12	Esquema simplificado de uma unidade de hidrocraqueamento.....	28
Figura 13	Etapas da construção da zeólita ZSM-5.....	31
Figura 14	Estrutura da zeólita ZSM-5.....	31
Figura 15	Diagrama esquemático do sistema de canais da estrutura da zeólita ZSM-5.....	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Grupos estruturais das zeólitas.....	17
----------	--------------------------------------	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	UMA VISÃO PANORÂMICA DO MUNDO DAS ZEÓLITAS.....	10
1.2	DEFINIÇÃO, EXEMPLOS E OCORRÊNCIA.....	12
1.3	PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS.....	17
2	PRINCIPAIS USOS DAS ZEÓLITAS	20
3	PAPEL DAS ZEÓLITAS EM PROCESSOS CATALÍTICO	23
3.1	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO PETROLÉO	26
4	ZEÓLITA ZSM-5: UM EXEMPLO DE ZEÓLITA DESENVOLVIDA ARTIFICIALMENTE	30
5	CONCLUSÃO	33
	REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

1.1 UMA VISÃO PANORÂMICA DO MUNDO DAS ZEÓLITAS

Nos últimos 50 anos, a família das zeólitas tem sido alvo de estudos de identificação mineral e caracterização tecnológica, tendo em vista excelentes qualidades que as suas propriedades físico-químicas oferecem para uso e aplicação em diversas atividades humanas.

O objetivo deste trabalho é fazer um estudo com base numa pesquisa bibliográfica da definição de zeólitas, suas características estruturais e relatar os principais usos industriais e cotidianos deste mineral.

Os diversos empregos de uma zeólita derivam do seu potencial como intercambiador natural de íons, alto poder de adsorção (processo pelo qual um sólido é utilizado para eliminar de alguns materiais uma substância solúvel) reversível, e peneira molecular natural, o que permite o seu uso na descontaminação de substâncias tóxicas agressivas.

A zeólita também é capaz de intercambiar (trocar) metais pesados, como chumbo, níquel, ferro e cobalto, e purificar tanto água potável como residual contaminada para ser lançada de maneira apropriada em corpos receptores. Por seu baixo custo e versatilidade na aplicação, a zeólita também tem importante papel na agricultura, para melhorar terras cultiváveis, potencializar fertilizantes químicos e orgânicos ou como componente de substratos para o desenvolvimento de diferentes plantios. Na atividade pecuária, é usado como aditivo dos alimentos para diferentes espécies e nos leitões de filhotes de animais. Quando estas camas finalizam sua “vida útil”, deixam um adubo enriquecido em amônia e outros nutrientes de boa qualidade para uso agrícola (BRAGAL; MORGAN, 2007)

Sólidos ácidos são os materiais catalíticos mais comumente usados na indústria química. Dentre estes sólidos ácidos, as zeólitas constituem os mais importantes catalisadores em processos comerciais incluindo tratamento de água, separação de gases, e craqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa para produzirem gasolina de alta octanagem. Zeólitas sintéticas são consumidas largamente por fabricantes de detergentes em pó atuando como substituintes não poluente do meio ambiente em relação aos polifosfatos - é um homopolímero formado por unidades repetitivas de fosfato, unidas através de ligações

fosfoanidrídicas. As zeólitas naturais são utilizadas como suplementos alimentares, carreadores de fertilizantes, absorventes de óleos, controladores de odores e dessecantes.

Zeólita é um termo de origem grega (zein = ferver + lithos = pedra) introduzido em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Frederick Cronsted, para designar certos minerais em alusão ao caráter peculiar de suas respostas quando aquecidas. Em 1845, Way descobriu que determinados solos tinham a propriedade de reter sais de amônio (NH_4^+), e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita $((\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})_4[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]12\text{H}_2\text{O})$ absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932 McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular.

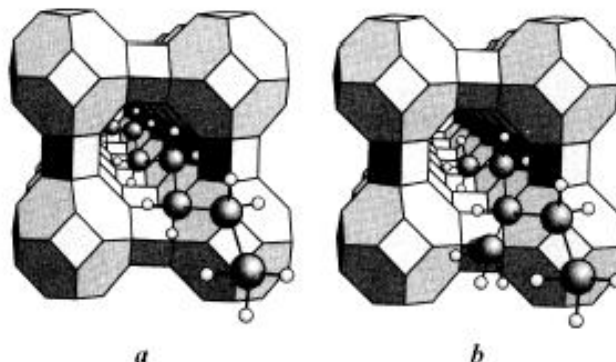


Figura1 - Em (a), moléculas lineares são absorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a peneiração nos poros em (b).

Fonte: LUNA; SHUCHART, 2001, p. 21

Nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um grande impulso.

Em 1962, a partir da aplicação pioneira em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas assumiram a posição de catalisadores de suma importância na indústria química (AFONSO; 2004).

1.2 DEFINIÇÃO, EXEMPLOS E OCORRÊNCIA

Historicamente, as zeólitas vinham sendo consideradas tectossilicatos (são silicatos de armação, apresentam uma armação tridimensional de tetraedros de silicato com SiO_2) apresentando uma estrutura tridimensional em que os arranjos dos tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{4-}$ formavam um arcabouço diversificado, contendo cavidades e canais que poderiam ser ocupados por moléculas de água e cátions de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, cambiáveis (RESENDE; MONTE, 2005). Essa concepção implicava em que a fórmula estrutural obedecesse à razão molar $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} = 1$, e que $\text{O} : (\text{Si} + \text{Al}) = 2$. Posteriormente, constatou-se a existência de minerais contendo todos os requisitos básicos para serem classificados como zeólitas, exceto que continham P, Be, ou outros elementos, que não Si e Al, ocupando posições tetraédricas.

Resende e Monte (2005) já se referiam à zeólita em um conceito mais amplo, ou seja, a definição *sensu stricto* de zeólitas, a saber, compostos cuja organização comportasse estruturas contendo outros átomos, tipo Fe, Co e P, em coordenação tetraédrica.

Atualmente, a definição de zeólita, defendida pelo *Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names* (RESENDE; MONTE, 2005), extrapola o universo dos tectossilicatos e considera zeólita toda substância cristalina com estrutura caracterizada por um arcabouço de tetraedros interligados, cada um consistindo de quatro átomos de oxigênio envolvendo um cátion. Esse arcabouço contém cavidades abertas, na forma de canais e “gaiolas”, normalmente ocupadas por moléculas de água e cátions extra-arcabouço, que são, em geral, trocáveis. Os canais têm dimensões suficientes para permitir a passagem de certos elementos selecionados. Em fases hidratadas, a desidratação ocorre na maioria das vezes a temperaturas abaixo de 400°C , sendo quase sempre reversível. O arcabouço pode ser interrompido por grupos OH e F, que ocupam os vértices de tetraedros não compartilhados com tetraedros adjacentes.

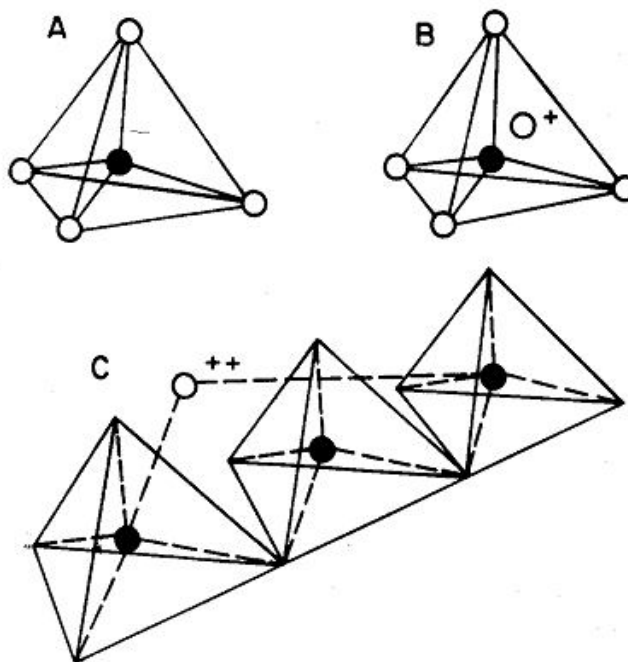


Figura 2 - Unidades estruturais básicas das zeólitas A. Tetraedro com um átomo de silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. B. Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. C. Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedros.

Fonte: LUZ, 1995, p. 15

As zeólitas podem ser encontradas em uma grande diversidade de ambientes geológicos, variando quanto à idade, associação litológica e condicionamentos internos, preenchendo amígdalas (pequenas cavidades de uma rocha que estão preenchidos por minerais deutéricos ou secundários, tais como: opala, clarita, zeólitas, formados a partir de soluções aquosas ou gasosas) e cavidades em rochas vulcânicas máficas especialmente lavas basálticas. Máfico é a designação dada em geologia a qualquer mineral, magma ou rocha ígnea (vulcânica ou intrusiva) que seja comparativamente rico em elementos químicos pesados, nomeadamente em compostos ferromagnesianos, e relativamente pobre em sílica (POSTCH, 1965). O vocábulo máfico deriva da aglutinação de magnésio e ferro (magnésio + ferro + sufixo ico), indicando a riqueza em ferro e magnésio desses minerais e rochas). É desse universo que provêm os mais belos exemplares de cristais zeolíticos, em geral expostos em museus ou disputados por colecionadores (LUZ, 1995).

Como pode se observar nas figuras a seguir:



Figura 3 - Analcima

Fonte: Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.html>>



Figura 4 –Clinoprilolita

Fonte: Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.html>>



Figura 5 – Chabazita

Fonte: Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.html>>



Figura 6 - A rara Natolita

Fonte: Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.html>>



Figura 7 – Laumontita

Fonte: Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.html>>



Figura 8 – Philipsita

Fonte: Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.html>>

Entretanto, face ao grande potencial de aproveitamento econômico, são as jazidas associados às rochas sedimentares e/ou vulcano-sedimentares que vêm despertando maior interesse sob uma ótica de prospecção. Nesse universo predominam cinco espécies de zeólitas: analcima ($\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot\text{NH}_2\text{O}$), clinoptilolita ($(\text{Na}_2,\text{K}_2,\text{Ca})\ 3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$), heulandita ($(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}\ \text{Al}_3(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), laumontita ($\text{Ca}(\text{AlSi}_2\text{O}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e phillipsita ($(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{1-2}(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{16}\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$), e em menor proporção chabazita ($(\text{Ca}_{0,5},\text{Na},\text{K})_4[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]12\text{H}_2\text{O}$), erionita ($\text{K}_2(\text{Na},\text{Ca}_{0,5})\ 8[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$), mordenita ($(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), natrolita ($\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (com gonnardita) e wairakita ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_{12}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (RESENDE ; MONTE, 2005).

A tabela abaixo especifica os grupos estruturais que constroem as principais zeólitas:

Tabela 1 – Grupos estruturais das zeólitas:

Grupo	Unidade de Construção Secundária	Zeólita
1	anel simples de 4 tetraedros (S4R)	analcima, phillipsita
2	anel simples de 6 tetraedros (S6R)	erionita, offretita
3	anel duplo de 4 tetraedros (D4R)	zeólita A e P
4	anel duplo de 6 tetraedros (D6R)	faujasita, chabazita
5	complexa 4 - 1 T_5O_{10}	natrolita, thomsonita
6	complexa 5 - 1 T_8O_{16}	mordenita, epistilbita
7	complexa 4 - 4 - 1 $\text{T}_{10}\text{O}_{20}$	heulandita, stilbita

Fonte: LUZ, 1995, p. 7

A diversidade dos condicionamentos geológicos e a complexidade para se estabelecer uma sistematização desses condicionamentos ficam bem evidentes nos trabalhos que buscam a compreensão dos mecanismos que controlam as jazidas zeolíticas (DANA, 1970).

1.3 PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS

O vasto campo de aplicação tecnológica das zeólitas deve-se à composição química e à estrutura cristalina dessa grande família de minerais.

Sua importância econômica tem estimulado a sintetização de forma que, além das mais de 80 espécies naturais reconhecidas, centenas de tipos diferentes já

foram produzidas em laboratório, no entanto o campo da síntese permanece largamente em aberto, uma vez que considerações teóricas sugerem a possibilidade de um número bem mais elevado de estruturas zeólíticas (GUINET; RIBEIRO, 2004).

Dentre as características importantes das zeólitas destaca-se que, quando desidratadas, possuem baixa densidade e grande volume de vazios, com canais relativamente uniformes, além de, em geral, manterem a estabilidade da sua estrutura cristalina. Essas propriedades favorecem seu uso como peneiras moleculares, isto é, podem, seletivamente, separar moléculas de acordo com suas formas ou tamanhos (RESENDE; MONTE, 2005).

Outra propriedade intrínseca das zeólitas é a de elevada capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é uma medida do número de cátions, por unidade de peso, disponíveis para troca por outros cátions. É normalmente expressa em miliequivalentes por 100 g de material (SZKLO; ULLER, 2008).

A vantagem das zeólitas sintéticas é apresentarem uniformidade no tamanho e forma dos canais, além de composição química pré-definida em função dos fins a que se destinam. Considerando, entretanto, seu elevado custo, às zeólitas sintéticas são reservadas aplicações que exigem características mais uniformes de estrutura e composição, como nos processos de catálise de hidrocarbonetos e na indústria de detergentes, que eram normalmente realizados por polifosfatos compostos extremamente agressivos ao meio ambiente. Desde então vários países europeus e vários estados da América do Norte têm promulgado leis restritivas sobre o uso de fosfato em produtos de limpeza para evitar problemas de eutrofização dos mananciais atribuídos a estes (SHEREVE; BRINK, 1997).

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 mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado (LUNA; SHUCHARDT, 2001).

Tendo em vista todos esses fatores, as zeólitas poderiam ser um grande bônus para o meio ambiente; por isso, foram inicialmente consideradas como

resíduo não perigoso pela EPA (Agência Norte-Americana de Proteção ao Meio Ambiente).

Entretanto, em 1996 a própria agência foi obrigada a reavaliar seus conceitos a respeito desses materiais catalíticos originariamente tão fabulosos. O fato é que, após serem usados, nas unidades petroquímicas em especial, tais catalisadores tornam-se poluentes em potencial (de fato, um dos piores contaminantes oriundos de refinaria de petróleo) devido a três fatores básicos: o teor normalmente considerável de metais pesados; a presença de compostos altamente cancerígenos presentes nos inevitáveis depósitos carbonáceos (coque), que se alojam sobre sua superfície no decorrer de seu uso (a principal causa de desativação das zeólitas) a elevada ácido-basicidade desses materiais, muito superior à dos solos. Em 1998, a EPA publicou uma listagem final de considerações sobre resíduos perigosos, em especial sobre aqueles gerados nas refinarias de petróleo. Nesta norma, a EPA caracterizou definitivamente os catalisadores usados das unidades de hidrotreatamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e hidrocraqueamento como resíduos perigosos, dentre os quais figuram as zeólitas. O tratamento prescrito antes do descarte é uma oxidação a alta temperatura, que visa eliminar o coque, insolubilizar os componentes inorgânicos (eliminando a acidez do sólido), mas é altamente consumidora de energia. Dada a produção mundial e a periculosidade intrínseca das zeólitas desativadas, o aproveitamento desse material usado, dentro de uma perspectiva de desenvolvimento de tecnologias limpas, torna-se vital. Dados de 1995 indicam um descarte, em nível mundial, de quase 500.000 toneladas de zeólitas de craqueamento de petróleo (SHREVE; BRINK, 1997).

As zeólitas naturais, por outro lado, são relativamente abundantes e apresentam menor custo de produção, especialmente se aplicadas *in natura*, ou requerendo processos de beneficiamento pouco complexos. As jazidas exploradas comercialmente nos EUA, Cuba, Hungria, Bulgária, Japão, Eslováquia, África do Sul, Itália, Rússia, Indonésia e Coréia, em geral, têm conteúdo zeolítico maior que 60%, podendo alcançar até 90% (RESENDE; MONTE, 2005). O maior consumo concentra-se na Ásia, onde a China tem se tornado o maior produtor e o maior consumidor.

2 PRINCIPAIS USOS DAS ZEÓLITAS

Abaixo, são apresentadas algumas utilidades da zeólitas, sendo usadas em grande escala principalmente na indústria e em muitos outros lugares.

Zeólitas na área ambiental - a elevada CTC e o alto poder de adsorção habilitam as zeólitas, dentre outros usos, para recuperação de áreas afetadas por derrames de petróleo, óleo combustível e gasolina; águas contaminadas por metais pesados como mercúrio, níquel, zinco, cádmio, prata, cromo, chumbo, cobalto, molibdênio e urânio; tratamento de drenagens ácidas de minas e solidificação e estabilização de rejeitos venenosos, além de águas poluídas por material orgânico.

Reduz também a lixiviação de fertilizantes nitrogenados para o subsolo.

Condicionadores de solos – para isso contribuem a habilidade para retenção de água e a capacidade de armazenar nutrientes como nitrogênio, potássio e fósforo, liberando-os lentamente, além de facilitarem maior aeração do solo. Reduzem a perda por lixiviação de nutrientes, com significativa economia de fertilizantes, e conseqüente proteção ambiental.

Fertilizantes - podem ser usadas como cargas de nutrientes, além de algumas espécies conterem naturalmente significativas quantidades de potássio e baixa proporção de sódio.

Tratamento de águas poluídas – pode ser usadas como filtros para retirada de contaminantes sólidos, além da remoção de nitrogênio e metais pesados como ferro, arsênico, chumbo, etc.

Controle de odores – uma das principais causas de odores incômodos em ambientes de criação de animais (cama de aviário, p.ex.) é a geração de amônia, a partir da uréia e de esterco. As zeólitas podem capturar os compostos nitrogenados e prevenir a formação desses odores. Paralelamente, retêm umidade e evitam a contaminação do solo por lixiviação do nitrogênio. O produto resultante desse uso pode ser empregado como fertilizante. Como removedoras de odores, as zeólitas

têm múltiplos usos, como em camas de animais domésticos, em purificadores de ar, banheiros, geladeiras e clínicas veterinárias.

Nutrição animal - a incorporação de zeólitas na alimentação animal tem proporcionado aumento nas taxas de crescimento e ganho de peso, melhorando a conversão alimentar e reduzindo problemas de doenças.

A utilização de 5 a 10% de clinoptilolita ($(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}) 3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) e mordenita $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) na dieta alimentar de animais (galinhas, porcos, bezerros) mostrou-se eficaz no ganho de peso e controle de doenças intestinais. Trabalhos realizados quanto à função bioquímica das zeólitas na nutrição parecem indicar que a propriedade adsorvente da zeólita faz com que as moléculas do nutriente sejam retidas no sistema de digestão animal por um período mais prolongado permitindo assim, um uso mais eficiente da alimentação (REZENDE; MONTE, 2005).

Filtragem de ar – zeólitas têm sido usadas para separação de gases como nitrogênio, dióxido de carbono e gás sulfídrico.

Aqüicultura – zeólitas são efetivas na remoção de amônia de aquários e tanques criatórios de peixes e camarões. A remoção do nitrogênio das águas inibe o crescimento de algas nos tanques.

Construção civil – como pozolanas, na indústria do cimento, e na produção de agregados leves. Pozolanas, são rochas de origem vulcânica, constituídas por uma mistura mais ou menos homogênea de materiais argilosos, siltes e areias, com maior ou menor agregação, resultantes da alteração pelos agentes atmosféricos de materiais vulcânicos ricos em sílica não cristalina, com destaque para a pedrapomes. Siltes ou limo é todo e qualquer fragmento de mineral ou rocha menor do que areia fina e maior do que argila e que na escala de amplo uso em geologia, corresponde a diâmetro $> 4 \mu\text{m}$ e $< 64 \mu\text{m}$ ($1/256 = 0,004$ a $1/16 = 0,064$ mm). Devido à sua riqueza em silicatos vítreos, as pozolanas são consideradas rochas sedimentares de natureza ácida, contendo um elevado teor de sílica reativa (SiO_2), capaz de reagir com o óxido de cálcio (CaO), dando origem a silicatos amorfos de carácter cimentante.

Cracking ou craqueamento catalítico do petróleo - Consiste em aquecer o petróleo a alta temperatura (500°C), na presença de uma zeólita, (que é utilizada como catalisadora) provocando ruptura da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos, dando origem a outros componentes com a cadeia carbônica menor (FARIAS, 2008).

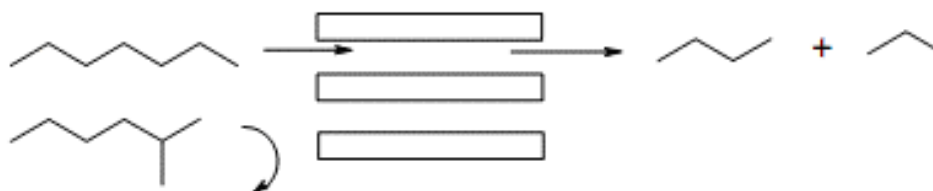
Catálise - Igualmente à adsorção, as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades dos minerais de zeólita. As mais eficazes na catálise são aquelas que têm poros de tamanho grande; entretanto, zeólitas com essa característica, tal como a faujasita $(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5}, \text{Mg}_{0,5}, \text{K})[\text{Al}_x\text{Si}_{12-x}\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, não ocorrem na natureza em quantidade que justifique uma exploração comercial. Dessa forma, predomina nos processos industriais de catálise o uso da zeólita sintética exceção feita à Hungria, onde se usa a mordenita $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a clinoptilolita $((\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O})$ modificada, para catalisar a isomerização do xileno (CORREIA, 2003).

3 PAPEL DAS ZEÓLITAS EM PROCESSOS CATALÍTICOS

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: altas área superficial e capacidade de adsorção, propriedades de adsorção 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 e seletividade de reagente, produto e de estado de transição (LUNA; SHUCHARDT, 2001).

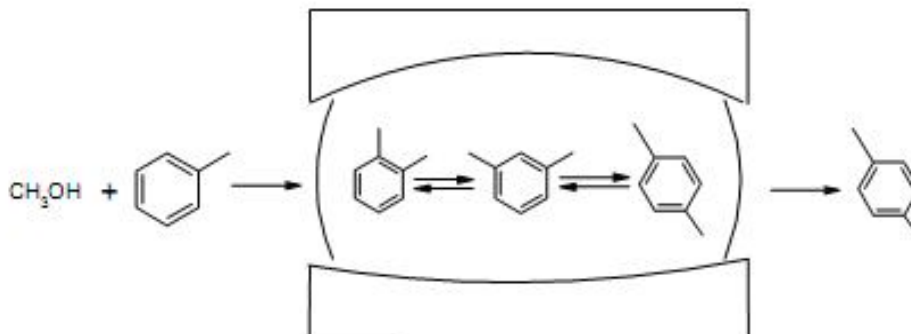
Abaixo esquemas que ilustram a seletividade das zeólitas.

Seletividade de reagente:



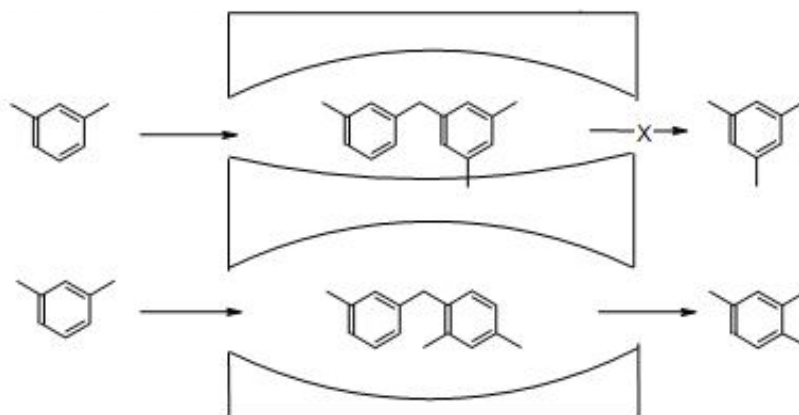
A figura acima expressa a molécula de heptano sendo adsorvida pela zeólita e se transformando em hidrocarbonetos mais leves. Na segunda cadeia carbônica de 1-metil hexano, não haverá adsorção pois ela é uma cadeia ramificada. No caso desta zeólita a seletividade é de reagente, então ela só fará adsorção quando o reagente for uma cadeia carbônica linear.

Seletividade de produto:



A figura acima expressa a molécula de álcool mais uma cadeia aromática sendo adsorvida pela zeólita. No interior dessa zeólita vai haver ressonâncias e mudanças de posições, para que sempre o produto final seja o mesmo.

Seletividade de estado de transição:



A figura acima expressa duas moléculas aromáticas iguais sendo adsorvida pela zeólita. No interior dessa zeólita vai ocorrer haver mudanças de posições sempre respeitando o mesmo número de carbono seu produto final será sempre diferente, mesmo que seu regente seja igual.

Figura 9 - Tipos de seletividade com peneiras moleculares.

Fonte: SANSEVERIANO, 2000, p.10

O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas (BRUICE, 2006).

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 necessária ao processo químico em questão. Além disso, o acesso de moléculas do solvente ao sítio ativo é dificultado porque este se localiza dentro de uma cavidade de dimensões moleculares, de forma a isolar parcialmente as moléculas dos reagentes no interior sítio ativo, em condições semelhantes às de reações em fase gasosa, que são geralmente mais rápidas do que reações em solução (AFONSO, 2004). Seletividade de produto:

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas. A modificação de zeólitas pela introdução de metais de transição dá origem às chamadas "peneiras redox". Estes compostos, que, em tese, possuiriam atividade e mecanismo comparáveis àqueles encontrados em enzimas, podem ser considerados, grosso modo, "enzimas minerais" ou "zeozimas" (LUNA; SHUCHARDT, 2001).

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 estes mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos (SANSEVERIANO, 2000).

A figura abaixo ilustra a atividade acida típica das zeólitas:

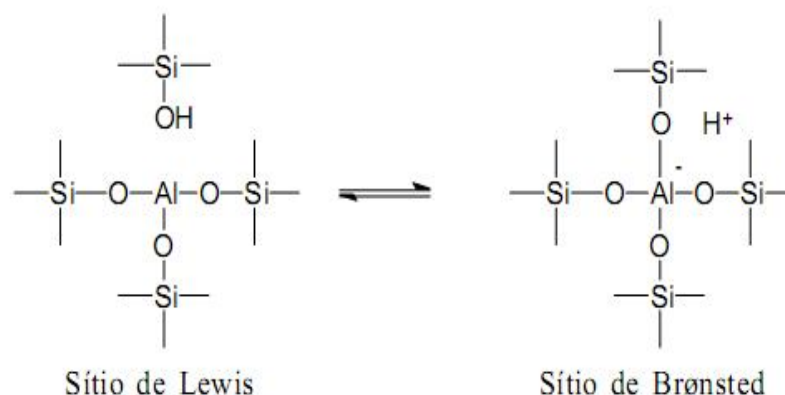


Figura 10 - Sítios ácidos em zeólitas.
Fonte: LUNA; SHUCHARDT, 2001, p. 24

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 como já mencionado. Um derramamento de uma carga de zeólitas numa rodovia traria conseqüências inócuas comparado a um acidente equivalente com ácido sulfúrico. Além disso, alguns tipos de zeólita possuem acidez 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado (LUNA; SHUCHARDT, 2001).

Além de realizar a separação de vários componentes do petróleo por destilação, a indústria petroquímica tem como objetivo reformar o produto destilado de forma a produzir maior variedade de derivados: hidrocarbonetos C1-C4; gasolina; nafta; querosene; e gasóleo leve. A indústria do petróleo depende basicamente de catalisadores contendo zeólitas. O uso pioneiro de zeólitas no craqueio de petróleo ainda continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais. Outros processos industriais catalisados por zeólitas são o hidrocraqueamento, isomerização de xileno, alquilação de benzeno, e a produção de gasolina a partir de metanol. Atualmente, mais de um terço de toda a gasolina consumida na Nova Zelândia, por exemplo, é produzida dessa forma (LUNA; SHUCHARDT, 2001).

3.1 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO PETRÓLEO

É no craqueamento catalítico que as zeólitas desempenham seu mais importante papel. A quebra das cadeias longas de hidrocarbonetos se dá tanto pelo

efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador, que vai atuar diminuindo a energia de ativação, melhorando assim a seletividade de obtenção de determinados produtos (BOSATO; GALÃO; MOREIRA, 2009). Durante o processo de craqueamento catalítico ocorre uma desativação rápida do catalisador, motivada pela deposição de coque, aumentando assim o custo do processo. Isso geralmente era observado quando a reação se processava em grandes leitos catalíticos fixos. Devido a isto estudos culminaram com o desenvolvimento do processo de craqueamento realizado em leito fluidizado (*FCC – Fluid Catalytic Cracking*) (JONES, 1981). Neste processo a zeólita é usada na forma de um fino pó (granulometria em torno de 70 micra), sendo aquecido, para então entrar em contato contra corrente diretamente com a carga, vaporizando-a e craqueando-a instantaneamente. Os gases obtidos são separados do catalisador por intermédio de um ciclone e o catalisador desativado é enviado a uma câmara de regeneração (atmosfera de ar e aquecimento), onde sai novamente ativo e na temperatura necessária para craquear uma nova carga. Esse processo é realizado de maneira contínua em tanques de grande dimensão, constituindo quase sempre os maiores equipamentos existentes em uma refinaria (FELDER; ROUSSEAU, 2005).

A figura a seguir mostra podemos observar:

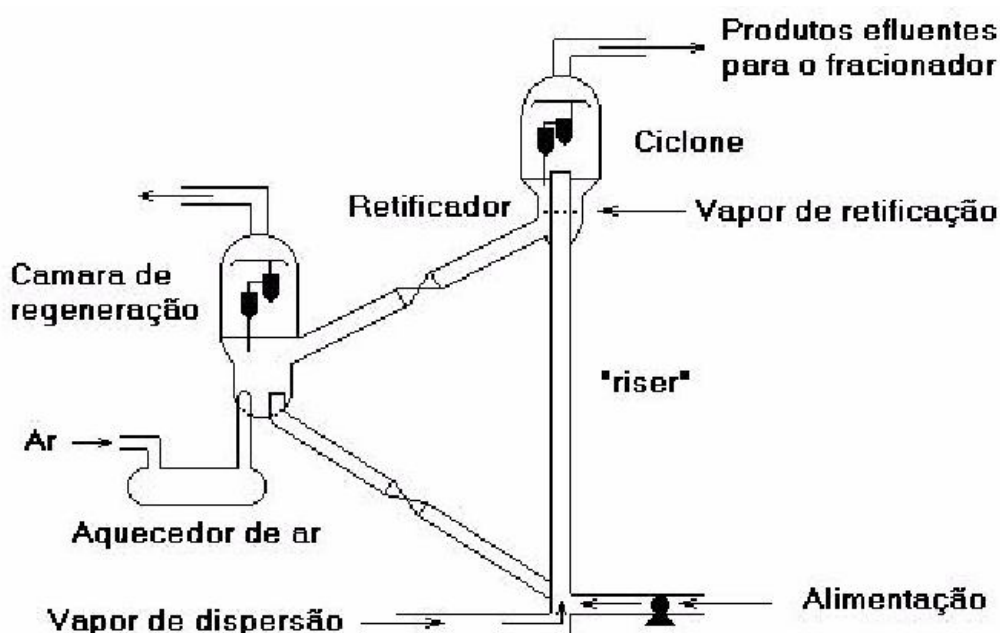


Figura 11- Esquema simplificado de uma unidade de FCC.
Fonte: SOUZA, 2001, p. 42

O craqueamento catalítico é um dos processos mais utilizados na indústria do refino do petróleo. O objetivo do craqueamento é transformar hidrocarbonetos de alta massa molecular em hidrocarbonetos leves. Os fragmentos pequenos apresentam alta volatilidade, sendo usados em grande escala como combustíveis. Dependendo da natureza e arquitetura globais do processo, pode-se dividir o craqueamento em: térmico, catalítico e hidrocraqueamento (WONGTSCHOWSKI, 1999).

O craqueamento térmico é um dos processos mais antigos que existe. Neste tipo de indústria este processo tem como objetivo a redução da massa molecular da mistura de hidrocarbonetos pela simples aplicação de calor sem sofisticções adicionais. O craqueamento térmico pode assumir três configurações básicas: quebra de viscosidade, craqueamento em fase vapor e coqueamento. No craqueamento catalítico a quebra e fragmentação das cadeias longas de hidrocarbonetos se dão tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de uma zeólita, que atua diminuindo a energia de ativação, otimizando os caminhos reacionais que permitem assim, a seletividade, objetivando determinados produtos (FELDER; ROUSSEAU, 2005).

O hidrocraqueamento é um processo em dois estágios, combinando o craqueamento catalítico e a hidrogenação. Quando as cargas pesadas de petróleo são craqueadas em presença de hidrogênio são obtidos produtos mais desejáveis com altas razões de parafinas em relação a olefinas. Este processo emprega altas pressões, e temperaturas, um catalisador e hidrogênio (SZKLO; ULLER, 2008).

No primeiro estágio, a carga pré-aquecida é misturada com um reciclo de hidrogênio e enviada para o primeiro estágio do reator, onde o catalisador converte os compostos de enxofre e nitrogênio em sulfeto de hidrogênio e amônia. Após os hidrocarbonetos deixarem o primeiro estágio, estes são resfriados e liquefeitos e em seguida passam por um separador. O hidrogênio é reciclado para voltar a se misturar com a carga fresca. Dependendo dos produtos desejados (gasolina, combustível de aeronaves e gás óleos), o fracionador é ajustado para separar os produtos em uma determinada faixa. Os resíduos de fundo do fracionador são misturados com hidrogênio e enviados ao segundo estágio desde que este material também esteja sujeito a hidrogenação e reforma. As operações do segundo estágio são mais severas (altas temperaturas e pressões) já que objetivam craquear

resíduos mais pesados. Os produtos oriundos do segundo estágio são, enviados à coluna fracionadora. (FELDER; ROUSSEAU, 2005).

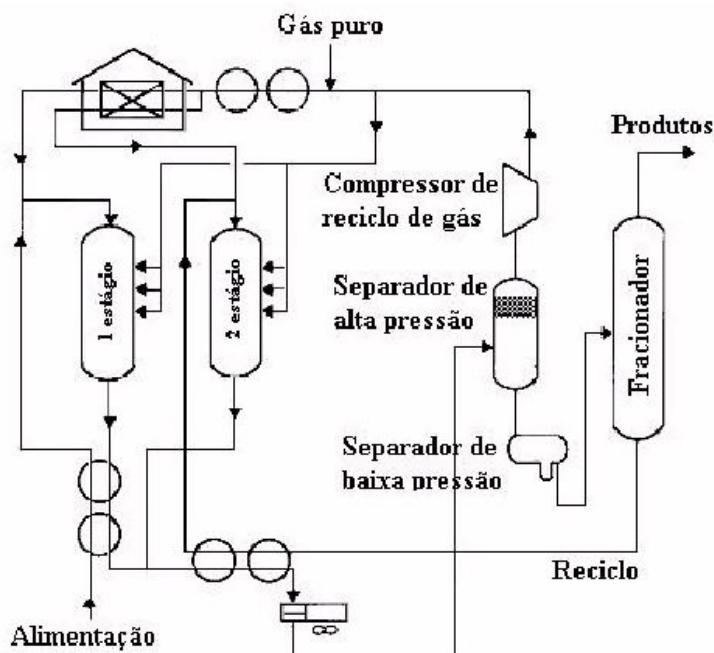


Figura 12 - Esquema simplificado de uma unidade de hidrocraqueamento.
Fonte: SOUZA, 2001, p. 43

Souza (2001), ainda cita que, há anos, os adsorventes usados nas indústrias foram à base de géis de sílica ou alumina e carvão ativado. Devido a exigências internacionais de pureza, 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.

4 ZEÓLITA ZSM-5: UM EXEMPLO DE ZEÓLITA DESENVOLVIDA ARTIFICIALMENTE

No processamento de moléculas volumosas, é cada vez maior a necessidade de dispor-se de catalisadores que permitam a difusão para os sítios ativos localizados no interior do sistema poroso. A restrição à difusão desse tipo de molécula em zeólitas tem levado a comunidade científica a estudar rotas que tornem possível a obtenção de um sólido que permita a difusão nos poros e que, ao mesmo tempo, possua as propriedades intrínsecas das zeólitas microporosas, com isso foi desenvolvida sinteticamente um novo tipo de mineral, que atende todas essas denominação e é muito utilizada nas indústrias essa zeólita é chamada de ZSM-5.

A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas designadas com as iniciais de sua inventora ZSM (ZSM = Zeolite Sonocyl Mobil; 5 = tipo de estrutura), também conhecida como pentasil. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto grau percentual de silício. Em função desta relação Si/Al, apresenta os seguintes parâmetros de cela unitária: $a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA}$; $b = 19,90 - 19,86 \text{ \AA}$; $c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$; e tem a seguinte fórmula química: $x (\text{TPA})_2 \text{O} \cdot y \text{Na}_2\text{O} \cdot z \text{SiO}_2 \cdot h \text{H}_2\text{O}$. (MIGNONI, 2007).

A zeólita ZSM-5 consiste num aluminossilicato do grupo pentasil e este material foi sintetizado pela primeira vez por cientistas da empresa *Mobil Oil Research and Development Corporation*. (BRAGAL; MORGON, 2007).

É uma zeólita rica em silício, com uma razão Si/Al que pode variar de 12 até infinito. A Unidade de Construção Secundária (UCS) formadora da estrutura da zeólita ZSM-5 é do tipo 5-1, como mostrado na figura a seguir:

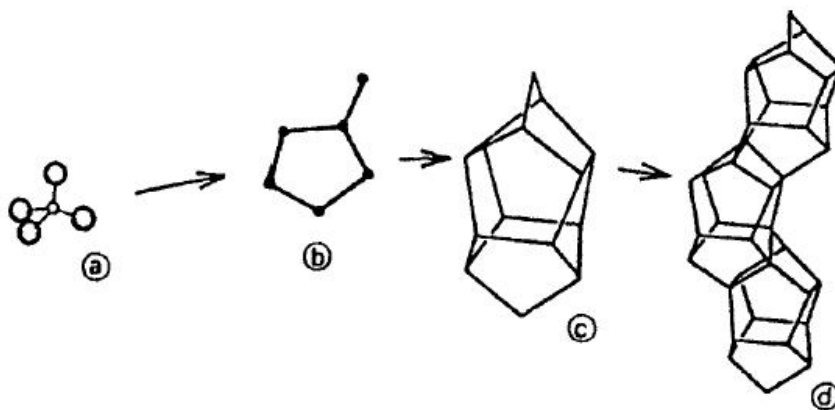


Figura 13 - Etapas da construção da zeólita ZSM-5; a) Tetraedro T-O4 (T=Si, Al); b) Complexo do tipo (5-1); c) Unidade de Construção Secundária (UCS) e d) UCS's ligados em cadeia na zeólita ZSM-5.

Fonte: BRAGAL; MORGON, 2007, p. 18

A composição química da cela unitária da zeólita ZSM-5 pode ser expressa como:



A estrutura da zeólita ZSM-5 apresenta simetria ortorrômbica a qual consiste numa configuração de tetraedros ligados através de 4, 5 e 6 membros, com sistema de canais específicos, e anéis de 10 membros, que controlam o tamanho dos poros. Os canais da ZSM-5 são em zigue-zague, com aberturas elípticas e circulares, respectivamente (SOUZA, 2000).

Uma representação esquemática do sistema de canais é apresentada na figura abaixo:

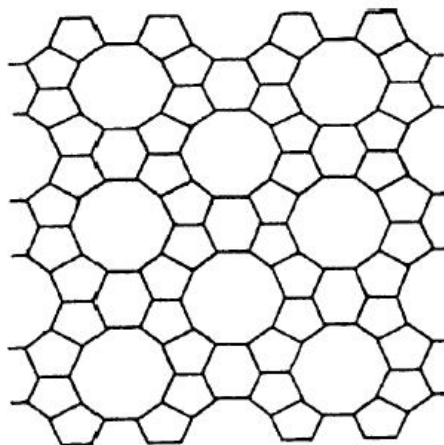


Figura 14 - Estrutura da zeólita ZSM-5.
Fonte: BRAGAL; MORGON, 2007, p. 19

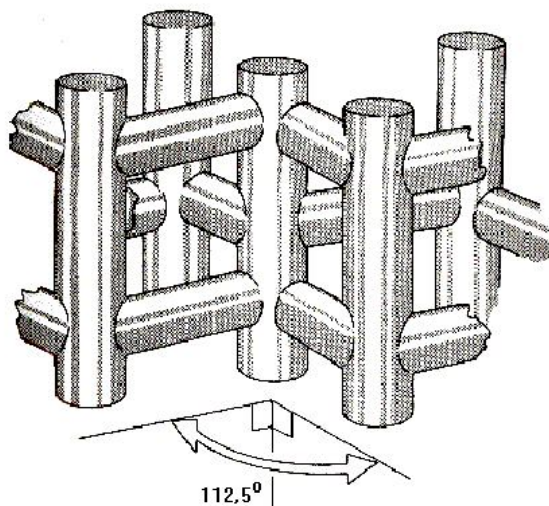


Figura 15 - Diagrama esquemático do sistema de canais da estrutura da zeólita ZSM-5. Os canais verticais são retos com abertura elíptica; os canais horizontais são em zigue-zague, com abertura circular.

Fonte: BRAGAL; MORGON, 2007, p. 19

A zeólita ZSM-5 é sintetizada hidrotêrmicamente a partir de uma mistura de sílica, alumina, hidróxido de sódio e uma base orgânica. Os sais de tetraalquilamônio, especificamente tetrapropilamônio (TPA), são comumente usados. (SOUZA, 2000).

Estas bases orgânicas funcionam como direcionadores da estrutura, durante a nucleação (LUNA; SHUCHARDT, 2001).

Os cátions TPA não são trocáveis, entretanto, podem ser removidos através de uma etapa de calcinação. Esta geralmente é realizada em fluxo de nitrogênio e oxigênio gasoso, na faixa de temperatura de 500-600°C (SOUZA, 2001). Após calcinação, o material obtido apresenta dois tipos de grupos hidroxilas sendo melhor representada pela fórmula (Na,H)ZSM-5.

5 CONCLUSÃO

Após o desenvolvimento desta pesquisa pode-se concluir que as zeólitas foram uma grande descoberta química e conquista tecnológica dos últimos 50 anos. Tal consideração se deve às propriedades físicas e químicas, da mesma. Logo, toda esta diversidade de propriedades e conseqüentemente de aplicações estão relacionadas à capacidade estrutural da zeólita.

Pelos resultados desta pesquisa teórica, pode-se dizer que houve uma melhor compreensão da Química deste mineral tão promissor para o mercado industrial, conseqüentemente, mostrando sua importância. Sendo assim, todas as qualidades expostas, garantiram uma maior consciência a respeito desses minerais tão bonitos como também muito úteis. Visando uma utilização eficaz e não poluente .

Em suma, o presente trabalho explicou de maneira teórica o histórico, propriedades, aplicações, projeções e perspectivas futuras, das zeólitas, concretizando os objetivos.

REFERÊNCIAS

- AFONSO, J. C. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27 n. 2, p. 10-18, mar. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422004000200024&script=sci_arttext> Acesso em: 16 mar. 2010.
- BORSATO, D. ; GALÃO, O. F. ; MOREIRA, I. **Combustíveis fósseis**: carvão e petróleo. São Paulo: Eduel, 2009.
- BRAGAL, A. A.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, v. 30 n.1, p. 20-26, jan. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422007000100030> .Acesso em: 10 maio 2010.
- BRUICE, P. Y. **Química orgânica**: volume 2. São Paulo: Pretice Hall, 2006.
- CORREIA, O. L. S. **Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência. 2003.
- DANA, J. D. **Manual de mineralogia**: volume 2. Rio de Janeiro: Livro técnico S.A., 1970.
- FARIAS, R. F. **Introdução à química do petróleo**. Rio de Janeiro: Ciência moderna, 2008.
- FELDER, R. M; ROUSSEAU, R. W. **Princípios elementares dos processos químicos**. 3. ed. São Paulo: Editora LTC, 2005.
- GUINET, M. ; RIBEIRO, F. R. **Zeólito**: um nanomundo a serviço da catálise. Lisboa Calouste Gulbenkian, 2004.
- JONES, D. G. **Introdução a tecnologia química**. São Paulo: Edgard Bluncher LTDA, 1981.
- LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24 n.6, p. 11-17, mar. 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422001000600027&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 25 abr. 2010.
- LUZ, A. B. **Zeólitas**: propriedades e usos industriais. 1995. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF>. Acesso em: 12 abr. 2010.

MIGNONI, M. L. Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30 n.1, p. 25-30, fev. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422007000100010&script=sci_arttext&tlng=em>. Acesso em: 30 mar. 2010.

POTSCH, C. **Mineralogia e geologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: São Jose, 1965.

RESENDE, N. G. A. M; MONTE, M. B. M. **Zeólitas naturais**. 2005. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2005-144-00.pdf>>. Acesso em: 03 abr. 2010.

SANSEVERINO, A. M. Síntese orgânica limpa. **Química Nova**, v. 23 n.1, p. 22-28, fev. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422000000100018> Acesso em: 19 abr. 2010.

SHREVE, R. N. ; BRINK, J. A. J. **Indústria de processo químico**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997.

SOUZA, M. J. B. et al. Craqueamento catalítico de uma fração de C5+ do GN utilizando a zeólita HZSM-5. 2000. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2.,2003, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos** Rio de Janeiro: UFRJ, 2003. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/4046.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2010.

SOUZA, M. J. B. **Beneficiamento da fração C5+ do pólo de guararé a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas**. 2001. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001. Disponível em: <http://www.dnc.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH14/Marcelo-Jose-Barros-de-Souza_PRH14_UFRN_M.pdf>. Acesso em: 1 maio 2010.

SZKLO, A. ; ULLER, V. C. **Fundamentos do refino do petróleo: tecnologia e economia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

WONGTSCHOWSKI, P. **Indústria Química**. São Paulo: Edgard Blunch Ltda, 1999.

<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/gzeolitas.html>
Acesso em: 09 maio 2010.