

## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Recuperação de Metais Contidos em Catalisadores de Craqueamento Catalítico Esgotados**

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Dilma Vana Rousseff**

Presidente

**Michel Miguel Elias Temer Lulia**

Vice-Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO**

**Marco Antonio Raupp**

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

**Luiz Antônio Rodrigues Elias**

Secretário-Executivo

**Arquimedes Diógenes Ciloni**

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Fernando Antonio Freitas Lins**

Diretor

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais

**Claudio Luiz Schneider**

Coordenador de Processos Minerais

**Cosme Antônio de Moraes Regly**

Coordenador de Administração

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

**Marisa Bezerra de Mello Monte**

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-8261-008-4

**STA - 68**

## **Recuperação de Metais Contidos em Catalisadores de Craqueamento Catalítico Esgotados**

**Flávio de Almeida Lemos**

Eng. em Ciências. Engenharia Metalúrgica e de Materiais. D.Sc.

**Ivan Ondino Masson**

Eng. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. DSc.

**CETEM/MCTI**

2013

## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Editor

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Subeditora

### **CONSELHO EDITORIAL**

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Valéria Cristina de Souza**

Coordenação Editorial

**Valéria Cristina de Souza**

Editoração Eletrônica

**Andrezza Milheiro**

Revisão

---

Lemos, Flávio de Almeida.

Recuperação de metais em catalisadores de craqueamento catalítico esgotados/Flávio de Almeida Lemos, Ivan Ondino Masson. —Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

34p. (Série Tecnologia Ambiental, 68)

1. Recuperação de metais. 2. Craqueamento catalítico. 3. Catalisadores. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Masson, Ivan Ondino. III. Título. IV. Série.

CDD – 669.2

---

# SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1   INTRODUÇÃO	9
1.1   Aspectos Gerais	9
1.2   Coprocessamento de Catalisadores de FCC	12
1.3   Recuperação de Metais	14
2   OBJETIVO	21
3   EXPERIMENTAL	22
4   RESULTADOS	23
4.1   Caracterização do Catalisador Esgotado	23
4.2   Ensaio de Lixiviação Ácida	25
5   CONCLUSÕES	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31



## **RESUMO**

Os catalisadores esgotados do craqueamento catalítico representam um dos principais resíduos sólidos gerados nas refinarias de petróleo. Atualmente, o coprocessamento é o método mais empregado para reaproveitar esse material. Apesar de estudos mostrarem que tal prática soluciona o potencial problema ambiental gerado por uma disposição inadequada do catalisador esgotado em aterros industriais, por outro lado, esta técnica não permite o reaproveitamento de metais que apresentam elevados valores comerciais.

Os catalisadores esgotados contêm lantânio, cério, vanádio e níquel, que chegam a ser superiores aos encontrados em minérios marginais, tornando esse material uma fonte secundária de processamento.

O presente trabalho descreve as técnicas atualmente empregadas no reaproveitamento dos catalisadores esgotados do craqueamento catalítico e apresenta resultados da recuperação de metais empregando rotas hidrometalúrgicas.

### **Palavras-chave**

catalisadores esgotados, terras raras, metais.

## **ABSTRACT**

The exhausted catalytic cracking catalysts represent a major solid waste generated in oil refineries. Currently, the co-processing is the method of choice to recycle this material. Although, some studies show that the practice solve the potential environmental problem caused by improper disposal of the exhausted catalyst in landfills, on the other hand, this technique does not allow the reuse of metals that have high commercial values.

Spent catalysts contain lanthanum, cerium, vanadium and nickel, which are even higher than those found in marginal ore, making this an attractive secondary source material.

This paper gives an account of the techniques currently used in the reuse of spent catalysts from catalytic cracking and presents results from the recovery of metals using hydrometallurgical routes.

### **Keywords**

spent catalysts, rare earth, metals.

## 1 | INTRODUÇÃO

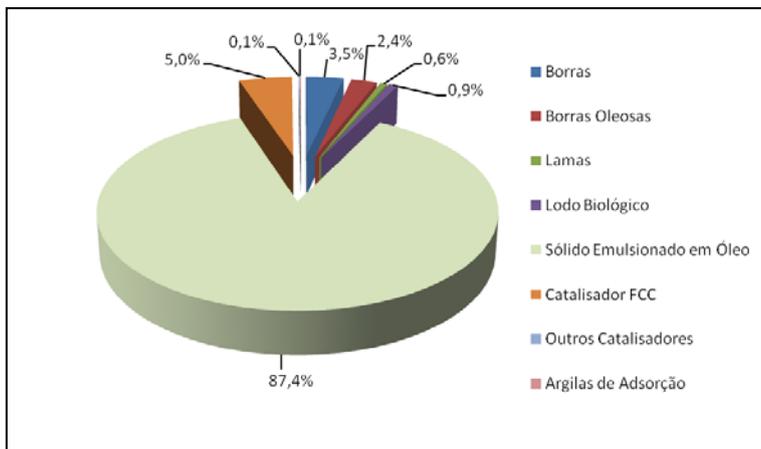
### 1.1 | Aspectos Gerais

Os processos de conversão têm como objetivo transformar determinadas frações de baixo valor comercial, como é o caso dos gasóleos e dos resíduos de destilação do petróleo, em outras de maior interesse econômico. Dentre os processos de conversão largamente empregados no refino de petróleo podem ser citados: craqueamento térmico; visco - redução, coqueamento, craqueamento catalítico, hidrocoqueamento catalítico, hidrotreatamento/hidroprocessamento, alquilação, isomerização, reforma catalítica, polimerização e tratamentos químicos (MARIANO, 2011).

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado, foi desenvolvido um pouco antes da Segunda Guerra Mundial visando a aumentar a produção de gasolina de aviação (EVANS e QUINN, 1993). Neste processo emprega-se calor, pressão e um catalisador ácido para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves (VALT, 2012).

Os catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) são normalmente compostos por zeólitas ácidas (componente ativo), caulim, alumina e sílica na forma de microesferas. Neste material são impregnados elementos de terras raras na forma de óxidos ou cloretos visando a elevar a estabilidade térmica e hidrotérmica do catalisador.

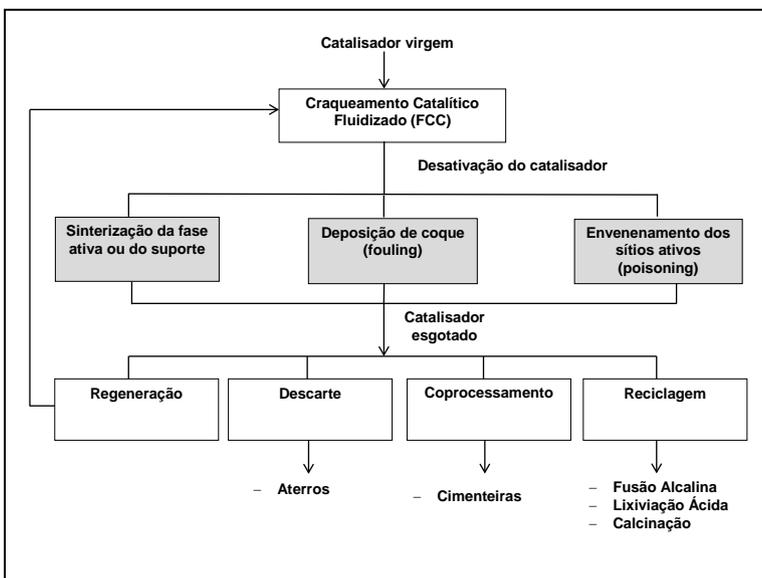
Dentre os diversos resíduos sólidos gerados numa refinaria de petróleo típica, os catalisadores do craqueamento catalítico fluidizado contribuem com cerca de 5,0% da massa total, como representado na Figura 1.



**Figura 1.** Geração de resíduos sólidos de uma refinaria de petróleo no Brasil.

Após algum período de operação, os catalisadores de FCC perdem sua atividade catalítica. Quando as causas de desativação são reversíveis (fouling), como no caso da deposição de coque sobre a superfície do catalisador, é possível recuperar grande parte da atividade catalítica original, através da queima controlada do coque, processo denominado de regeneração. Contudo, esta operação não pode ser empregada indefinidamente, visto que o catalisador sofre uma degradação estrutural no decorrer dos ciclos de uso e regeneração (AFONSO, e colaboradores, 2008).

Os catalisadores de FCC também sofrem processos de desativação irreversíveis, como a sinterização do componente ativo, colapso da estrutura cristalina e envenenamento por compostos metálicos da carga. A adsorção de metais pesados (poisoning), principalmente níquel e vanádio, é mais significativa quando são processados petróleos pesados (API menor que 22).



**Figura 2.** Principais causas de desativação de catalisadores de FCC e rotas para reaproveitamento deste resíduo.

A massa de resíduo gerado no processo de craqueamento catalítico pode ser considerada igual a massa de catalisador virgem adicionado ao processo de FCC. Estima-se que no Brasil as 16 refinarias da Petrobras consomem anualmente cerca de 23 mil toneladas de catalisador.

A partir de 1998, a Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA) passou a classificar os catalisadores esgotados da indústria do petróleo como resíduos perigosos (classe 1) em decorrência de três fatores (VALT, 2012):

- teor de metais pesados contidos nestes materiais;
- presença de compostos cancerígenos, contido no coque depositado na superfície do catalisador;
- características ácidas dos catalisadores, superiores a maioria dos solos.

Pela norma ABNT:NBR 10004:2004, que classifica os resíduos sólidos em diferentes classes em função de sua periculosidade.

## 1.2 | Coprocessamento de Catalisares de FCC

A matriz do catalisador esgotado proveniente de unidades de craqueamento catalítico consiste de zeólitas que contêm elevados teores de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ), conferindo a este material características pozolânicas.

No Brasil, o coprocessamento é a principal destinação dada aos catalisadores esgotados (AFONSO, 2004). Esse fato é justificado, visto que toda a massa de catalisador de FCC esgotado gerada pelas refinarias (23 mil toneladas) pode ser adicionada às 59 milhões de toneladas de cimento (produção de 2010), sem que haja comprometimento na qualidade do produto final (CUNHA, 2012).

A substituição parcial do clínquer por subprodutos com características pozolânicas de outras indústrias representa uma boa alternativa tanto no aspecto econômico, como no ambiental, em decorrência da redução da emissão de  $\text{CO}_2$ ,

causada pelo menor consumo de clínquer. Essa substituição ocorre na etapa de moagem do clínquer quando também é adicionado o gesso (CONCEIÇÃO, 2011).

No trabalho realizado por Al-Jabri e colaboradores (2013) foram empregados dois catalisadores de FCC de diferentes refinarias. O resíduo foi empregado em substituição ao cimento e areia na elaboração da argamassa. Na Tabela 2 pode-se verificar que a resistência à compressão não foi afetada significativamente com a substituição do cimento pelo catalisador esgotado.

**Tabela 1.** Variação da resistência de compressão em função do aumento da adição de catalisador esgotado.

Reposição (%)	Resistência a Compressão (Mpa)	
	Refinaria Mina-Al Fahl	Refinaria Sohar
0	39,9	34,3
2	34,9	28,3
4	32,6	27,4
8	34,9	26,1
10	32,3	25,2

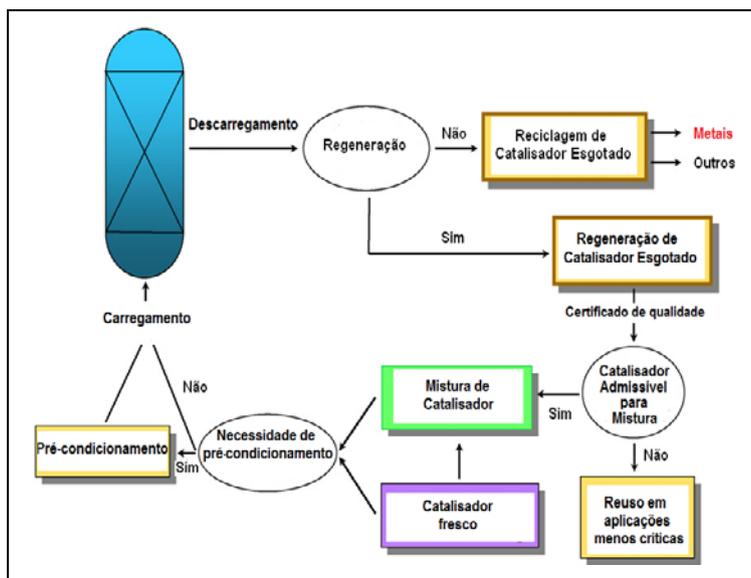
Os testes de lixiviação realizados nas amostras de argamassas produzidas no trabalho de Al-Jabri e colaboradores (2013) indicaram que as concentrações de Mo, Ni, V e Zn foram menores que 1,0 ppm, enquanto o teor de Pb não foi detectado, indicando que o teor deste metal estava abaixo de 0,01 ppm. Por outro lado, em três amostras, foi detectada a presença de cádmio em concentrações acima do limite permitido de 1,0 ppm.

Os resultados descritos acima corroboram com a opinião de alguns autores que consideram o descarte de catalisador esgotado para cimenteiras uma medida de gestão inadequada, pois ele serve apenas para diluir o resíduo de catalisador de craqueamento no cimento, representando um perigo ao meio ambiente e à saúde pública, uma vez que mantém as características iniciais dos metais pesados (SILVA JUNIOR, 2010).

### 1.3 | Recuperação de Metais

A maioria das refinarias de petróleo prefere regenerar o catalisador fora da torre de craqueamento. Normalmente, a regeneração envolve a remoção oxidativa pela queima controlada do material carbonáceo, usualmente denominado de coque, gerado ao decorrer da operação. Como meio oxidante, tem sido empregado ar enriquecido com oxigênio. Um contato seguro do catalisador esgotado com o ar somente pode ser realizado em temperaturas inferiores a 250°C, em que a maioria dos materiais solúveis e/ou depositados na superfície do catalisador pode ser removida. Por outro lado, o descontrole na temperatura pode conduzir a recristalização e/ou sinterização da fase catalítica ativa. Nestes casos, as funcionalidades catalíticas podem não ser restauradas satisfatoriamente.

Na Figura 3 pode ser visto um fluxograma simplificado do ciclo de vida de um catalisador de FCC. O material retirado da coluna é inicialmente submetido a uma etapa de regeneração, da qual principalmente o coque que foi adsorvido é eliminado. O catalisador rejeitado é destinado para reciclagem visando à recuperação dos metais ou outras finalidades, como o coprocessamento.

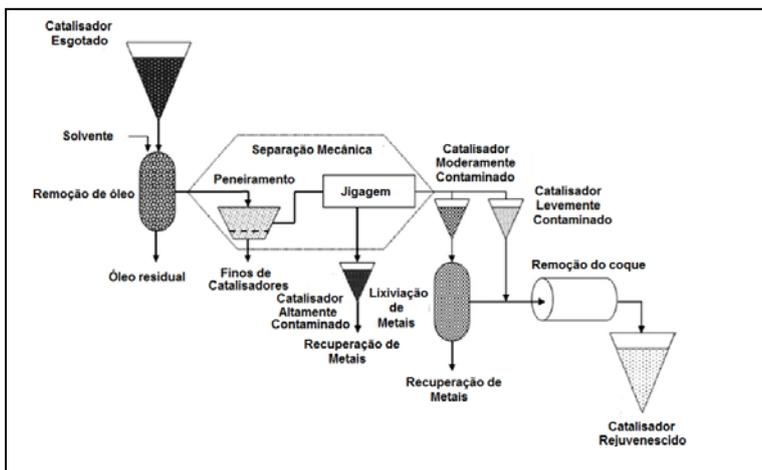


**Figura 3.** Fluxograma do ciclo de vida do catalisador de FCC (DUFRESNE, 2007).

O catalisador que foi regenerado segue para uma etapa de certificação da qualidade, e caso atenda as exigências do processo, é misturado com uma carga de catalisador fresco para que retorne ao processo de craqueamento catalítico. O catalisador que foi rejeitado pelo controle de qualidade, pode ser empregado em aplicações menos críticas.

Um processo de regeneração de catalisadores esgotados foi apresentado no trabalho de Marafi & Stanislaus (2008), que pode ser visto na Figura 4. Numa primeira etapa é realizada a remoção do óleo residual empregando um solvente adequado. Em seguida, os catalisadores são peneirados, com a parte mais contaminada sendo separada por jigagem. As frações altamente e moderadamente contaminadas são destinadas

para recuperação dos metais contidos, enquanto na fração levemente contaminada é realizada a remoção de coque, visando à regeneração do catalisador. Cerca de 70% do catalisador esgotado retorna ao processo com atividade catalítica superior a 95%.



**Figura 4.** Processo de regeneração de catalisadores esgotados por hidrocessamento (MARAFI & STANISLAUS, 2008).

Um segundo processo desenvolvido por Marafi & Stanislaus (2011), obteve a extração de 99% dos metais de valor contidos no catalisador, bem como a recuperação da alumina presente na forma de boehmita de alta pureza. A digestão cáustica e métodos de tratamentos hidrotérmicos foram empregados. O produto obtido apresentou área superficial de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume de poro menor que  $0,7 \text{ ml/g}$  e diâmetro médio de partícula entre 100 a 120 Å, parâmetros aceitáveis para uso como suporte catalítico. O fluxograma simplificado desta rota pode ser visto na Figura 5.

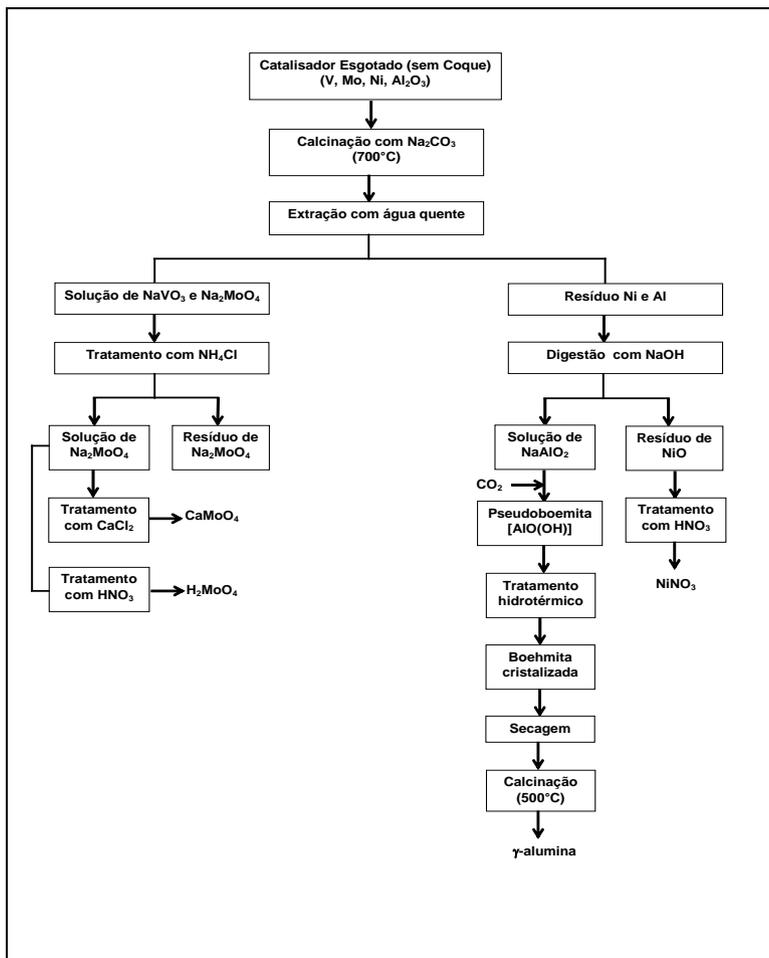


Figura 5. Fluxograma para recuperação de metais e bohemita.

### 1.3.1 | Lixiviação Amoniacal

A amônia e os sais de amônia têm sido empregados por diversos pesquisadores na extração de metais (Mo, V, Co e Ni) contidos em catalisadores esgotados.

O processo patenteado por Gutnikov (1971) utilizou solução de carbonato de amônio como agente lixiviante, mantendo a temperatura em 150°C por 1 hora. As recuperações de molibdênio e vanádio foram de 90 %, enquanto a de níquel ficou entre 60 a 70%.

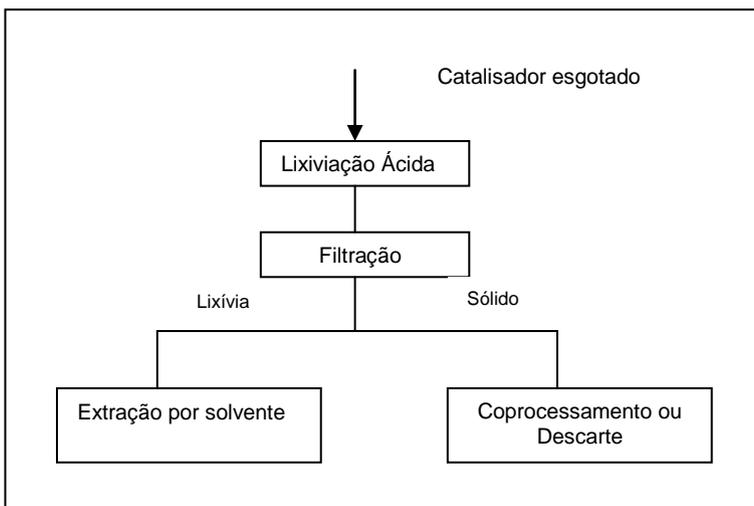
No estudo realizado por Hubred (1985) foi relatada uma recuperação de 85% do molibdênio, 75 a 85% de vanádio, 75 a 80% de níquel e 45% do cobalto. Nesse estudo foram utilizadas soluções preparadas a partir de carbonato e sulfato de amônio. O pH do meio foi mantido na faixa compreendida entre 9,5 a 11 e a temperatura em 95°C. A purificação dos licores obtidos foi realizada por extração por solvente.

Em um outro trabalho conduzido por Marcantonio (1991) foram empregadas soluções amoniacais e sais de amônio juntamente com peróxido de hidrogênio. As extrações de vanádio e cobalto foram favorecidas pela adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, enquanto a extração molibdênio e níquel não foi afetado pela adição do peróxido. As concentrações de amônia, sais de amônio e peróxido de hidrogênio foram de 2,0, 0,5 e 0,14 M, respectivamente. As recuperações dos metais foram significativas, sendo recuperados 93% do molibdênio, 88% do vanádio, 80% do níquel e 78% do cobalto.

### 1.3.2 | Lixiviação Ácida

Na lixiviação ácida de catalisadores esgotados geralmente são empregados ácidos inorgânicos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e orgânicos (oxálico, láctico, cítrico, glicólico, fitálico, malônico, succínio, salicílico e tartárico).

A rota compreende uma ou mais etapas de lixiviação, separação sólido-líquido e purificação da lixívia. A Figura 6, mostra um fluxograma simplificado desta rota, empregando a extração por solvente para obtenção dos sais puros dos diferentes metais.



**Figura 6.** Fluxograma simplificado da lixiviação ácida.

No trabalho de revisão elaborado por Marafi & Stanislaus (2008) foi citado o estudo desenvolvido por Beuther e Flinn, no qual foram realizados ensaios comparando uma série de ácidos orgânicos na lixiviação de catalisadores esgotados. Os melhores resultados foram obtidos quando foi empregado

ácido oxálico como agente oxidante. Neste caso, a extração de vanádio, molibdênio, cobalto e níquel foram de 47%, 59%, 60% e 56%, respectivamente.

### 1.3.3 | Bio-lixiviação

Para determinadas situações, as rotas bio-hidrometalúrgicas são mais econômicas e ambientalmente amigáveis do que os processos de extração físico-químicos de metais (ASGHARI e colaboradores, 2013).

Os micro-organismos tem um papel predominante na solubilização, transporte e deposição de metais e minerais no meio ambiente, o que permite que metais possam ser extraídos via lixiviação microbiana. Três grupos de micro-organismos são utilizados na lixiviação: as bactérias autotróficas, as bactérias heterotróficas e os fungos. Dentre as bactérias, aquelas que apresentam importância industrial são as autotróficas e pertencem ao gênero *Acidithiobacillus*: *A. ferrooxidans* e *A. thiooxidans*, dois micro-organismos quimiolitotróficos. Além disso, os gêneros *Aspergillus* e *Penicillium* são os fungos mais bem estudados e utilizados em estudos de biolixiviação (Aung & Ting, 2005).

Nas pesquisas de Aung & Ting (2005) e Santhiya & Ting (2006), ambos os grupos de pesquisadores trabalhando com *Aspergillus niger* verificaram a remoção de metais como Ni, V, Sb, Fe e Al pelo primeiro grupo e Ni, Mo e Al pelo segundo grupo. Aung & Ting (2005) ainda apontaram que os resultados mais favoráveis obtidos na biolixiviação sugerem que o mecanismo não é simplesmente um ataque químico direto sobre o catalisador, mas que o fungo tem ampla participação no processo de lixiviação.

## 2 | ESTUDO DE CASO

O presente estudo tem como objetivo geral a avaliação da potencialidade da aplicação da rota hidrometalúrgica para a recuperação dos elementos de terras raras (lantânio e cério), níquel e vanádio contidos em catalisador esgotado, descartado de uma unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) de uma refinaria de petróleo localizada no estado do Rio de Janeiro.

Como objetivo específico encontra-se o estudo do efeito de diversos agentes lixiviantes na extração dos metais contidos no catalisador esgotado; a avaliação dos efeitos das variáveis de processo (temperatura, agitação, concentração do agente lixivante, o tamanho de partícula e tempo de reação) na recuperação dos metais e, a partir das composições dos licores de lixiviação obtidos, propor rotas potencialmente promissoras de recuperação.

### 3 | EXPERIMENTAL

Os ensaios de lixiviação atmosférica foram conduzidos em uma célula Denver, adaptada para as condições dos experimentos. O reator estava acoplado a um condensador, visando manter constante o volume da suspensão. O aquecimento e o controle da temperatura das suspensões foram realizados por uma chapa de aquecimento marca IKA, modelo HS7. Para os ensaios de lixiviação sob pressão foram utilizadas uma autoclave com reator de titânio, juntamente com um controlador de temperatura e agitação, da marca Parr, modelo 4848.

Os materiais empregados nestes ensaios são mostrados na Figura 7.



**Figura 7.** Materiais empregados nos ensaios de lixiviação.

## 4 | RESULTADOS

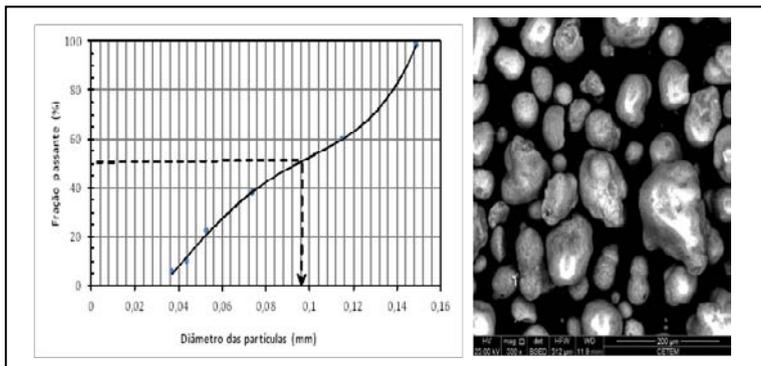
### 4.1 | Caracterização do Catalisador Esgotado

A Tabela 2 mostra a composição química do catalisador esgotado obtida por fluorescência de raios-x. A alumina e a sílica correspondem aos maiores constituintes da amostra. Pode-se encontrar percentuais de lantânio e cério, os quais foram impregnados à matriz da zeólita; o vanádio e o níquel são provenientes da carga de petróleo processada.

**Tabela 2.** Composição química do catalisador esgotado.

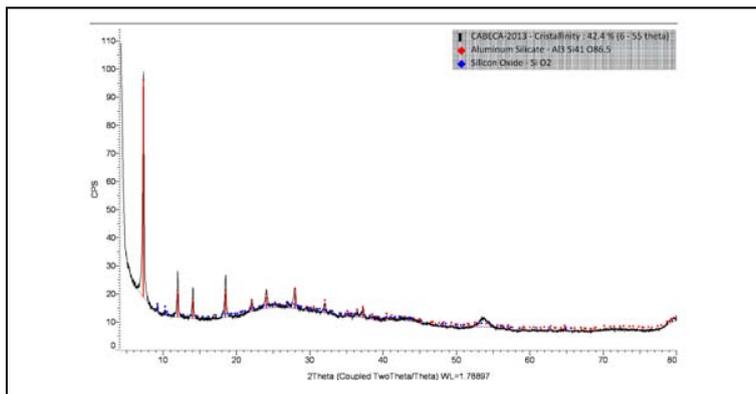
Elemento	Teor (%)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	46,55
$\text{SiO}_2$	44,04
$\text{La}_2\text{O}_3$	3,60
$\text{V}_2\text{O}_5$	1,63
$\text{NiO}$	1,45
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	0,47
$\text{P}_2\text{O}_5$	1,37
$\text{FeO}$	0,93

A Figura 8 mostra a distribuição granulométrica e a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de catalisador esgotado. As partículas do catalisador possuem diâmetro médio de 96  $\mu\text{m}$ , em sua maioria no formato de grânulos de superfície irregular.



**Figura 8.** Distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura do catalisador esgotado.

O difratograma de raio-x apresentado na Figura 9, como esperado, demonstra que o catalisador esgotado é constituído principalmente por aluminossilicato.



**Figura 9.** Difratograma de raio-x do catalisador esgotado.

A análise termogravimétrica, mostrada na Figura 10, indica uma perda inicial de água em torno de 80°C, não sendo atingidas temperaturas onde ocorresse a ruptura da estrutura cristalina da zeólita.

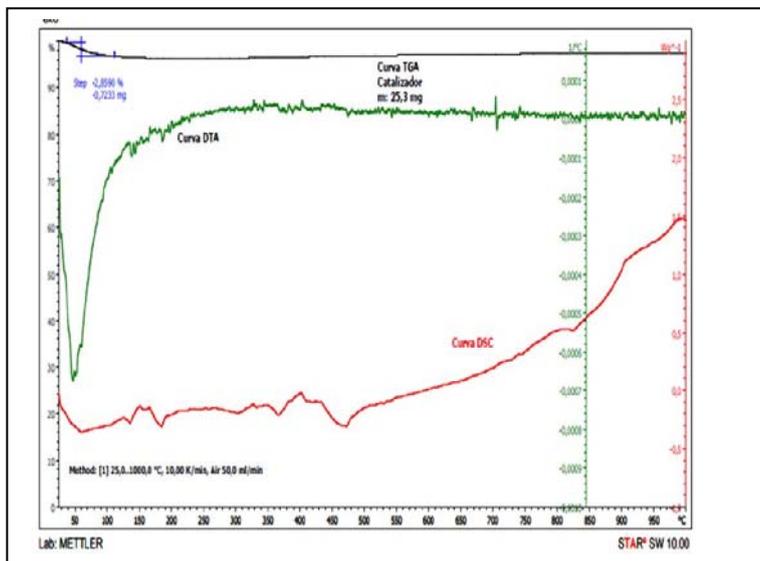


Figura 10. Análise termogravimétrica do catalisador esgotado.

## 4.2 | Ensaios de Lixiviação Ácida

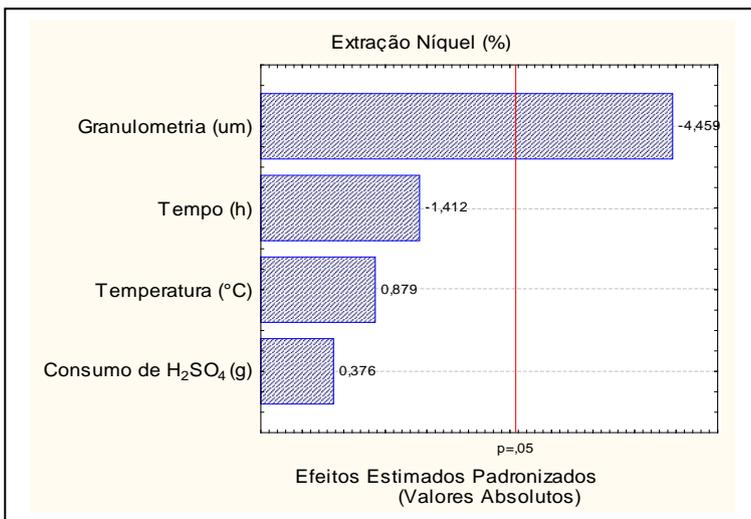
Uma das características dos sais de terras raras é o aumento da solubilidade com a redução da temperatura. Baseado neste fato foram realizados ensaios em meio clorídrico mantendo a temperatura em 10°C. A Tabela 3 mostra os resultados de alguns ensaios. Pode ser verificado que em baixas temperaturas, a extração de alumínio é baixa, facilitando as etapas de purificação dos licores de lixiviação.

Os resultados indicam a possibilidade de extração de cério, lantânio, vanádio e níquel.

**Tabela 3.** Resultados dos ensaios de lixiviação clorídrica atmosférica a 10°C.

Elemento	Extração dos metais (%)			
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,45	0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,00	68,46	59,32	68,46
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,00	35,38	37,69	33,85
NiO	58,64	53,82	55,88	54,51
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	87,19	87,19	80,78	89,32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39,68	31,74	34,92	26,98
FeO	30,88	20,59	29,41	23,53

No presente trabalho também foram realizados ensaios de lixiviação sob pressão empregando temperaturas de 170 e 250°C. Os resultados obtidos mostraram que dentre os parâmetros estudados, (temperatura, relação ácido/catalisador, tempo de lixiviação e granulometria), somente a última variável exerceu influência na extração dos metais dentro dos limites fixados para o estudo, como pode ser visto no diagrama de Pareto para extração de níquel, apresentado na Figura 11.



**Figura 11.** Diagrama de Pareto para extração do níquel.

Esses resultados indicam que a moagem do catalisador esgotado deve ser avaliada na recuperação dos metais contidos em catalisadores esgotados, a fim de verificar se os custos da etapa de cominuição compensa o ganho na extração dos metais.

Na Tabela 4 são apresentados alguns dos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação sob pressão em meio clorídrico. Os dados apresentados mostram as extrações dos metais contidos no catalisador esgotado, com uma pequena recuperação do alumínio.

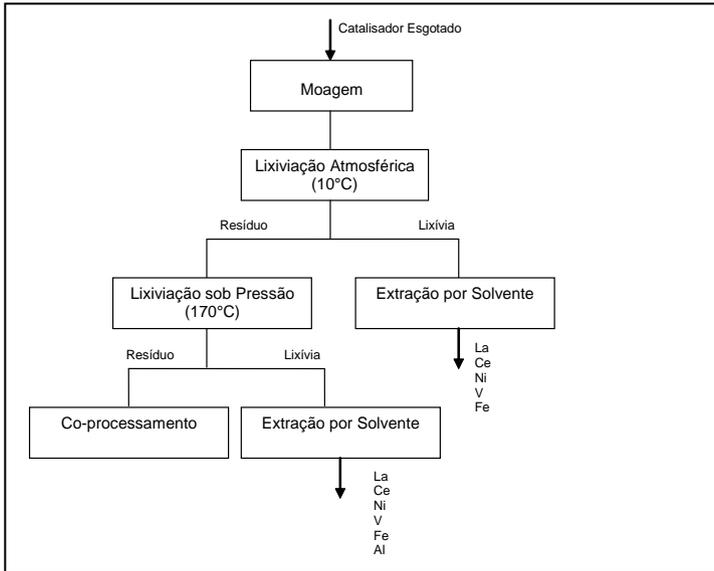
**Tabela 4.** Resultados dos ensaios de lixiviação clorídrica atmosférica a 10°C.

Elemento	Extração dos metais (%)			
	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,84	9,95	10,63	17,19
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,38	64,62	66,15	59,23
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	83,85	76,15	88,46	70,00
NiO	94,49	87,59	92,42	80,70
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93,59	53,02	85,08	82,92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	80,95	74,60	77,78	69,84
FeO	70,59	58,82	72,06	23,53

A partir dos resultados obtidos, uma rota indicativa para a recuperação dos metais contidos em catalisadores esgotados, consistiria de uma etapa de moagem do material, seguida de uma lixiviação atmosférica clorídrica em baixas temperaturas. A lixívia obtida seria enviada para uma etapa de purificação.

O resíduo da lixiviação clorídrica seria submetido a uma segunda etapa de lixiviação, em condições mais enérgicas. A lixívia produzida seria submetida, também, a purificação.

O resíduo gerado na segunda lixiviação seria destinado ao coprocessamento, visando à produção de argamassas. O fluxograma preliminar desta rota pode ser visto na Figura 12.



**Figura 12.** Fluxograma simplificado para recuperação de metais contidos em catalisadores esgotados.

## **5 | CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que as rotas hidrometalúrgicas são capazes de recuperar quantidades significativas dos metais contidos em catalisadores de craqueamento catalítico esgotados.

Os catalisadores esgotados são fontes secundárias atraentes, visto que apresentam teores metálicos equivalentes a diversos minérios marginais.

O coprocessamento do catalisador pelas indústrias cimenteiras é uma alternativa ambientalmente discutível. Economicamente há perdas expressivas de metais de elevado valor comercial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFONSO J. C., SILVA N., SALVATO G. N., BUSNARDO R. G. Recuperação de metais de catalisadores de hidrorrefino usados via fusão com  $\text{KHSO}_4$ . *Química Nova*, vol. 29, nº 4, p. 856-861, 2006.
- ASGHARI, I., MOUSAVI, S.M., AMIRI, F., TAVASSOLI, S. Bioleaching of spent refinery catalysts: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, p. 1069-1081, 2013.
- AUNG, K. M. M., TING, Y. P. Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*. *Journal of Biotechnology*, vol. 116, p. 159-170, 2005.
- CONCEIÇÃO, M. I. A. L. Reutilização de catalisador exausto da indústria petroquímica em materiais à base de cimento. Dissertação de Mestrado. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2011.
- CUNHA, A. L. C. Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico da unidade de FCC como material pozolânico. Dissertação de Doutorado. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- AL-JABRI K., BAAWAIN M., TAHA R., AL-KAMYANI, Z. S., SHAMSI K., ISHTIEH A. Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. *Construction and Building Materials*, vol. 39, p. 77-81, 2013.
- DUFRESNE, P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. *Applied Catalysis A: General*, vol. 322, p. 67-75.
- EVANS, R., QUINN, G. P. Environmental considerations affecting FCC. *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, p. 563-585, 1993.
- GUTNIKOV, G. Method of recovering metals from spent hydrotreating catalysts. US Patent 3,567; 433, 1971.

- HUBRED, G. L., VAN LEIRSBURG D. A. Recovery of cobalt, molybdenum, nickel, tungsten and vanadium from aqueous ammonia and ammonium salt solution by coextracting molybdenum, tungsten, and vanadium and sequential extraction of nickel and cobalt. US Patent 4,514,369, 1985.
- MARAFI, M., STANISLAUS, A. Alumina from reprocessing of spent hydroprocessing catalyst. *Catalysis Today*, vol. 178, p.117-123, 2011.
- MARCANTONIO, J.P. Process for metals recovery from spent catalyst. US Patent Application Publication 2007/0025899; 2007.
- MARIANO, J.B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
- SANTHIYA, D., TING, Y. P. Use of adapted *Aspergillus niger* in the bioleaching of spent refinery processing catalyst. *Journal of Biotechnology*, vol. 121, p. 62-74, 2006.
- SILVA JUNIOR, W. F. Avaliação da gestão ambiental de uma refinaria de petróleo para as perdas de catalisadores de craqueamento. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Saúde, Ambiente e Trabalho da Faculdade de Medicina da Universidade Federal da Bahia, 2010.
- VAIT, R. B. G. Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo. Dissertação de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Paraná.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2010, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

**STA-67–Logística Reversa: Instrumento da Gestão Compartilhada na Atual Política Nacional de Resíduos Sólidos.** Eraldo José Brandão e Luis Gonzaga Santos Sobral, 2012.

**STA-66–Solubilização Biológica de Potássio.** Diego Valentim Crescente Cara, Daniele Leonel da Roch, Cláudia Duarte da Cunha, Andréa Camardella de Lima Rizzo e Eliana Flávia Camporese Sérvulo, 2012.

**STA-65–Métodos para Tratamento Biológico de Drenagem Ácida de Mina - DAM.** Cláudia Afonso Barros, Julia Carestiato Rodrigues, Grace Maria de Britto, Cláudia Duarte da Cunha, Andréa Camardella de Lima Rizzo e Paulo Sérgio Moreira Soares, 2012.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.