

ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA DE RECUPERAÇÃO DE METAIS A
PARTIR DE ZEÓLITAS COMERCIAIS DESATIVADAS

Luciano Aragão de Mendonça

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Rupen Adamian, D.Sc

Prof. Júlio Carlos Afonso, D.Sc

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D.Sc

Prof. Maurício Leonardo Torem, D.Sc.

Prof. Hélio Fernandes Machado Júnior, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2005

MENDONÇA, LUCIANO ARAGÃO DE

Estudo de Viabilidade Técnica de Recuperação de Metais a Partir de Zeólitas Comerciais Desativadas [Rio de Janeiro] 2005

XI, 55 p., 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Recuperação de Metais
2. Minimização de Impacto Ambiental

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“De tudo, ficaram três coisas:

- a certeza que estamos sempre começando;
- a certeza que é preciso continuar;
- e a certeza que podemos ser interrompidos antes de terminar;

Fazer da interrupção um novo caminho; da queda um passo de dança; do medo, uma escada; do sonho uma ponte; e da procura, um encontro”.

(Fernando Sabino)

Há pessoas que não basta só agradecer é devido algo mais. Por isso dedico mais esta etapa finalizada aos meus pais Hugo e Liamar, meu irmão Lissandro, minha esposa Gabriela, meus avós Júlia Teles, Joel Mendonça, Argentina e Baltazar Aragão, Pirandy e Therezinha Oliveira, aos meus tios Jorge e Bel, Abdias e Marli, Orestes e Patrícia; e a todos que acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a DEUS, não só pela tese, mas por tudo na minha vida.

À minha esposa Gabriela pelo companheirismo, amor e incentivo e aos meus pais, Hugo e Liamar, pela educação e pelo caráter. Peço a Deus para que eu tenha tanta competência para transmitir o mesmo aos meus filhos. Assim como meu irmão Lissandro, “amigo é um irmão que se escolhe” e eu sou um privilegiado, pois eu tenho no meu irmão um grande amigo.

Ao Professor Orientador Rupen Adamian, paciente orientador que deu a oportunidade de ser um de seus últimos orientados, apoiando a todo momento. Ao Professor Orientador Júlio Carlos Afonso que me acolheu, me orientou e acreditou no meu potencial. Ao amigo e sempre mestre Hélio Jr., aproveito esta oportunidade de demonstrar minha admiração.

Aos alunos bolsistas de iniciação, Gustavo Salvato, Jéssica Frontino e Leonardo Henrique, pela ajuda prestada. Ao IQ / UFRJ e ao CETEM pelas análises de amostras e resultados emitidos e fornecidas para implementação desta tese. Ao CNPq, pela concessão de uma bolsa de estudos durante 12 meses.

À UFRJ e ao PEMM / COPPE que me receberam e deram-me a oportunidade de realizar este curso; e aos professores do Programa, pela motivação e pela competência em repassar os seus conhecimentos e ao mesmo tempo aprender com os alunos, destacando-se os Professores Achilles, Farias e Flávio. Ao pessoal da secretaria sempre disposto a ajudar e informar os aspectos burocráticos e práticos das matrículas, documentos, horários, etc, principalmente à Claudia Lauria.

Aos amigos feitos aqui, destacando Mariana Brum, Marcus Bica, Marcelo “Portuga” e Marília “Paraíba”, Ledjane, Gerominho “Hermano”, Emanuel, Vanderlei, Thaís Neusa, Fernando “O Louco”, Taísinha, Michele “Capi”, Camila. Para saber se a vida de um homem valeu a pena ao final da mesma conte quantos amigos ele conquistou ao longo de sua caminhada; este é o seu maior tesouro; por isso, agradeço ao apoio de sempre e de todo momento dos amigos Carlos Eduardo “Jameli”, Christian “Paulista”, Dudu “Magé”, Bruno “Juninho”, Rodrigo “Negão”, Jonatas “Little” e Gisélia Ouriques.

Ao grande chefe e amigo Giuseppe Fortuna, pela compreensão e apoio das sextas, além, é claro, dos amigos de escritório.

Agradeço, enfim, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA DE RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE ZEÓLITAS COMERCIAIS DESATIVADAS

Luciano Aragão de Mendonça

Março/2005

Orientadores: Rupen Adamian

Julio Carlos Afonso

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi desenvolvida uma rota de processamento de zeólitas comerciais desativadas (catalisadores de hidrocrackeamento e de crackeamento) visando a viabilidade técnica de recuperação de metais da série lantanídea e, eventualmente, outros elementos. As amostras foram empregadas em unidades piloto, mantidas em suas formas originais, e não sofreram desgastes mecânicos nem picos de temperatura durante as suas vidas úteis. O processo baseia-se na fusão da amostra com KHSO_4 , método escolhido por sua aplicabilidade comprovada em trabalhos exploratórios anteriormente realizados a diversos tipos de catalisadores zeolíticos. Para este trabalho foram otimizados dois parâmetros operacionais: tempo de reação e razão mássica catalisador/fundente. Após a fusão, o sólido foi dissolvido em água (100°C), obtendo-se apenas a sílica como resíduo insolúvel (SiO_2), de baixa cristalinidade. Os metais da série lantanídea e o alumínio presentes em solução foram isolados por meio de técnicas de precipitação seletiva, com rendimentos superiores a 75% m/m. Os resíduos finais de processo correspondem a soluções neutras e incolores de sulfatos de metais alcalinos, além de sólidos contendo outros elementos; estes últimos podem ser dispostos em aterros industriais ou enviados ao co-processamento. A fusão com KHSO_4 mostrou ser aplicável aos diversos tipos de zeólitas, cujos parâmetros operacionais otimizados dependem da composição da amostra.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF TECHNICAL VIABILITY OF METALS RECOVERY OF SPENT
COMMERCIAL ZEÓLITES

Luciano Aragão de Mendonça

March/2005

Advisors: Rupen Adamian
Julio Carlos Afonso

Department: Metallurgical and Material Engineering

This work describes a route for processing spent commercial zeolites (cracking and hydrocracking catalysts) for recovery of lanthanide series metals and eventually other elements. Samples were used as catalysts in pilot-plant units. They were kept in their original forms, were neither subjected to mechanical stresses nor overheating during their time in line. The route is based on fusion of samples with KHSO_4 , since it has been demonstrated in previous studies that many types of zeolites can be processed in this way. Two experimental parameters were optimized: time of reaction and flux/sample mass ratio. After fusion, the solid was dissolved in water (100°C); silicon was assayed as SiO_2 with low crystallinity grade. Lanthanides and aluminium were recovered by conventional precipitation techniques with at least 75 wt% yield. Final wastes occur as neutral and colorless solutions of alkali sulfates or chlorides and solids; the latter can be either sent to industrial dumps or coprocessed. Fusion with KHSO_4 was shown to be applicable to all zeolites studied in this work, but the optimized experimental parameters depend on the composition of the samples.

ÍNDICE DO TEXTO

I. INTRODUÇÃO	1
I.1 ASPECTOS HISTÓRICOS SOBRE AS ZEÓLITAS	1
I.2 ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS	2
I.3 PROPRIEDADES GERAIS DAS ZEÓLITAS	6
I.4 ZEÓLITAS NATURAIS	7
I.5 USO DAS ZEÓLITAS NATURAIS	8
I.6 ZEÓLITAS SINTÉTICAS	12
I.7 USOS DA ZEÓLITA SINTÉTICA	14
I.8 TERRAS RARAS	17
I.9 A QUESTÃO DAS ZEÓLITAS DESATIVADAS	20
I.10 ESTUDOS DE REAPROVEITAMENTO DE ZEÓLITAS USADAS	23
II. OBJETIVO DESTE TRABALHO	29
III. MATERIAIS E MÉTODOS	30
III.1 PLANEJAMENTO SEQUÊNCIAL DE EXPERIMENTOS	30
III.2 CATALISADORES	31
III.3 ESCOLHA DO PROCESSO DE FUSÃO	32
III.4 PROTOCOLO DE EXPERIMENTOS	34
III.5 MÉTODOS ANALÍTICOS	38
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

<i>IV.1 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FUSÃO</i>	39
<i>IV.2 ANÁLISE DO MATERIAL INSOLÚVEL DA FUSÃO</i>	41
<i>IV.3 FRACIONAMENTO DA SOLUÇÃO</i>	43
V. CONCLUSÕES	47
VI. SUGESTÕES	48
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b)^[apud 2]</i>	1
<i>Figura 2 – Unidades estruturais básicas das zeólitas. (A) Tetraedro com um silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (B) Tetraedro com átomos de alumínio substituindo o silício e ligado a um a cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o silício e o alumínio. (C) Átomo divalente para balancear as cargas entre o alumínio e o silício numa cadeia múltipla de tetraedro^[5]</i>	4
<i>Figura 3 – Tipos de seletividade possíveis com peneiras moleculares^[2]</i>	5
<i>Figura 4 - Estrutura das zeólitas: (a) A; (b) X ou Y^[5]</i>	6
<i>Figura 5 - Fluxograma de aplicação da técnica de projeto seqüencial de experimentos^[42]</i>	30
<i>Figura 6 – Massa insolúvel após a fusão em função do tempo e da razão zeólita/fundente. O tempo se acha expresso em horas e a massa de material insolúvel, em gramas</i>	40
<i>Figura 7 - (a) Difrátograma do resíduo insolúvel em água proveniente da zeólita A após fusão com $KHSO_4$ (1:5 m/m) durante 4 horas (experiência código A5); (b) Difrátograma do resíduo insolúvel em água da mesma zeólita, após fusão com $KHSO_4$ (1:5 m/m) durante 6 horas (experiência código A7)</i>	42
<i>Figura 8 - Fluxograma de separação dos elementos contidos nas amostras de zeólitas A, B, C, e D após tratamento por fusão com $KHSO_4$ e dissolução da massa fundida em água</i>	44

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Principais zeólitas naturais</i>	3
<i>Reação 1</i>	13
<i>Reação 2</i>	13
<i>Reação 3</i>	13
<i>Tabela 2 – Elementos das terras raras</i>	18
<i>Tabela 3 – Boletim técnico de análise das amostras</i>	31
<i>Reação 4</i>	34
<i>Reação 5</i>	34
<i>Reação 6</i>	34
<i>Reação 7</i>	34
<i>Tabela 4 – Esquema geral das fusões</i>	35
<i>Tabela 5 - Massa de Sílica após fusão ($T = 350^{\circ}\text{C}$) – Amostas B e C</i>	40
<i>Tabela 6 - Distribuição dos metais pelas frações obtidas após aplicação do fracionamento exposto na Figura 7 para as amostras tratadas nas condições otimizadas de fusão</i>	46
<i>Tabela 6 - Rendimento em recuperação de alumínio e de lantanídeos presentes nas zeólitas estudadas em seus precipitados finais</i>	46

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA DE RECUPERAÇÃO DE METAIS A
PARTIR DE ZEÓLITAS COMERCIAIS DESATIVADAS

Luciano Aragão de Mendonça

Março/2005

Orientadores: Rupen Adamian

Julio Carlos Afonso

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi desenvolvida uma rota de processamento de zeólitas comerciais desativadas (catalisadores de hidrocrackeamento e de crackeamento) visando a viabilidade técnica de recuperação de metais da série lantanídea e, eventualmente, outros elementos. As amostras foram empregadas em unidades piloto, mantidas em suas formas originais, e não sofreram desgastes mecânicos nem picos de temperatura durante as suas vidas úteis. O processo baseia-se na fusão da amostra com KHSO_4 , método escolhido por sua aplicabilidade comprovada em trabalhos exploratórios anteriormente realizados a diversos tipos de catalisadores zeolíticos. Para este trabalho foram otimizados dois parâmetros operacionais: tempo de reação e razão mássica catalisador/fundente. Após a fusão, o sólido foi dissolvido em água (100°C), obtendo-se apenas a sílica como resíduo insolúvel (SiO_2), de baixa cristalinidade. Os metais da série lantanídea e o alumínio presentes em solução foram isolados por meio de técnicas de precipitação seletiva, com rendimentos superiores a 75% m/m. Os resíduos finais de processo correspondem a soluções neutras e incolores de sulfatos de metais alcalinos, além de sólidos contendo outros elementos; estes últimos podem ser dispostos em aterros industriais ou enviados ao co-processamento. A fusão com KHSO_4 mostrou ser aplicável aos diversos tipos de zeólitas, cujos parâmetros operacionais otimizados dependem da composição da amostra.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF TECHNICAL VIABILITY OF METALS RECOVERY OF SPENT
COMMERCIAL ZEÓLITES

Luciano Aragão de Mendonça

March/2005

Advisors: Rupen Adamian
Julio Carlos Afonso

Department: Metallurgical and Material Engineering

This work describes a route for processing spent commercial zeolites (cracking and hydrocracking catalysts) for recovery of lanthanide series metals and eventually other elements. Samples were used as catalysts in pilot-plant units. They were kept in their original forms, were neither subjected to mechanical stresses nor overheating during their time in line. The route is based on fusion of samples with KHSO_4 , since it has been demonstrated in previous studies that many types of zeolites can be processed in this way. Two experimental parameters were optimized: time of reaction and flux/sample mass ratio. After fusion, the solid was dissolved in water (100°C); silicon was assayed as SiO_2 with low crystallinity grade. Lanthanides and aluminium were recovered by conventional precipitation techniques with at least 75 wt% yield. Final wastes occur as neutral and colorless solutions of alkali sulfates or chlorides and solids; the latter can be either sent to industrial dumps or coprocessed. Fusion with KHSO_4 was shown to be applicable to all zeolites studied in this work, but the optimized experimental parameters depend on the composition of the samples.

I. INTRODUÇÃO

I.1 ASPECTOS HISTÓRICOS SOBRE AS ZEÓLITAS

Com a descoberta da stilbita, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Barão Axel Frederick Consted^[apud 1]. O termo zeólita (zeo e lithos) vem do grego e significa “pedra que ferve”. De fato, o cientista sueco não concluiu que suas pedras “ferviam” por causa da água armazenada nos microporos. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônio^[apud 1], e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica^[apud 1]. Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita adsorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores^[apud 1]. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular^[apud 1]. O termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na Figura 1^[apud 2].

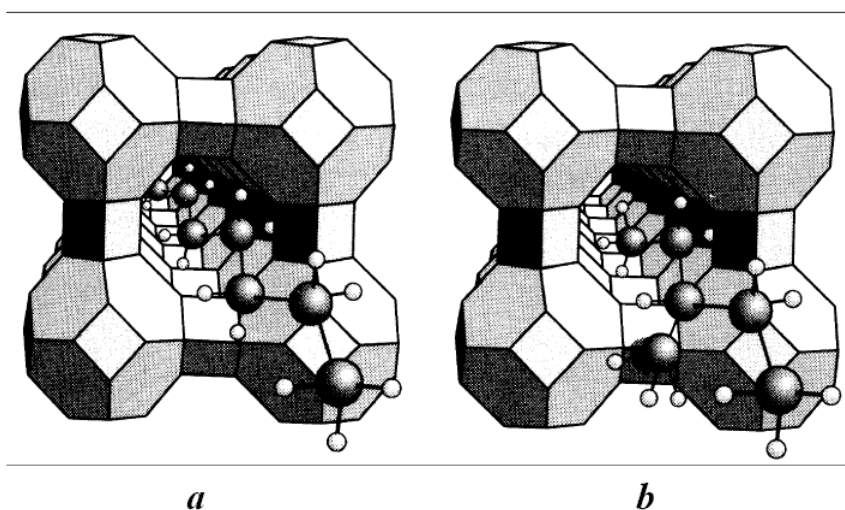


Figura 1 – Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b)^[apud 2].

Nas décadas de 1940 e 1950, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. Então, ficou claro o potencial de utilização das mesmas em processos industriais. No entanto, somente há cerca de 40 anos as zeólitas começaram a serem empregadas como catalisadores para as mais variadas reações químicas. A partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas assumiram desde então a posição de catalisadores mais importantes na indústria química^[apud 1].

I.2 ESTRUTURA E CLASSIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Quimicamente, e segundo a definição clássica, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos - predominantemente de sódio, potássio, magnésio e cálcio - de estrutura aberta, constituída por tetraedros de sílica e alumina ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, é razoável advogar que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (B, Ge, Fe, P, Co...) unidos pelos vértices pelo átomo de oxigênio. De qualquer modo, o grupo das zeólitas engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns^[1]. Na Tabela 1 estão apresentadas as fórmulas químicas das zeólitas naturais mais comuns^[apud 3].

Em 1862, a síntese da primeira zeólita foi relatada por St. Clair Deville, que produziu a zeólita levynita pelo aquecimento em tubo de vidro, a 170°C, de uma solução aquosa de silicato de potássio e aluminato de sódio^[apud 1]. É creditado a Barrer (1951) a primeira síntese da zeólita analcima, caracterizada pela difração de raios-X, com reprodutibilidade de resultados, o que não havia sido até então obtido, devido à

falta de técnicas adequadas de caracterização. Em 1980 já haviam sido identificadas 40 zeólitas naturais. No final da década de 1980 já se conheciam mais de 10.000 patentes relacionadas à síntese de zeólitas^[4].

Tabela 1 – Principais Zeólitas Naturais

ZEÓLITAS	FÓRMULA QUÍMICA
Laumontita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Stilbita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Philipsita	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{16}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Na}_2)_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Offretita	$(\text{K}_2, \text{Ca})_5\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}\cdot 30\text{H}_2\text{O}$
Faujazita	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Chabasita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Natrolita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita	$\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$
Heulandita	$(\text{Ca}, \text{Na})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

As figuras 2A e 2B ilustram a estrutura básica das zeólitas^[5]. Nos dois casos, tanto o átomo de Si quanto o de Al se encontram no centro do tetraedro. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga (Figuras 2B e 2C). 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^[apud 1].

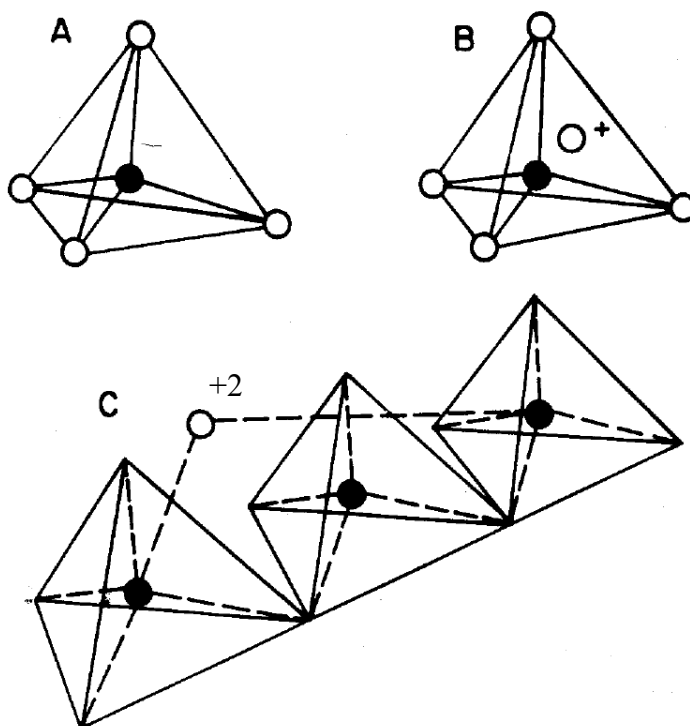


Figura 2 – Unidades estruturais básicas das zeólitas. (A) Tetraedro com um silício (círculo cheio) no centro e átomos de oxigênio nos vértices. (B) Tetraedro com átomos de alumínio substituindo o silício e ligado a um a cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o silício e o alumínio. (C) Átomo divalente para balancear as cargas entre o alumínio e o silício numa cadeia múltipla de tetraedro^[5].

Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. A estrutura da mesma permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos; no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros do material. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita a outra^[4], e exemplificada na Figura 3^[2].

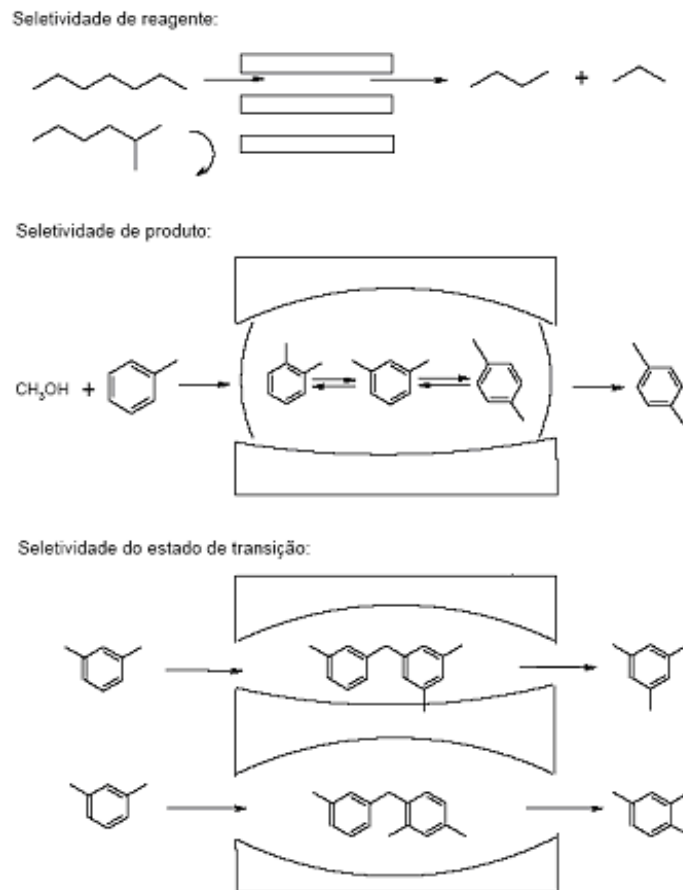
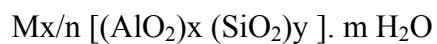


Figura 3 – Tipos de seletividade possíveis com peneiras moleculares^[2].

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula TO_4 , o T representa o Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária é^[4]:



onde:

M = cátion de valência n

m = número de moléculas de água

x + y = número de tetraedros por célula unitária

A estrutura das zeólitas pode também ser apresentada por meio de formas poliédricas (Figura 4)^[5].

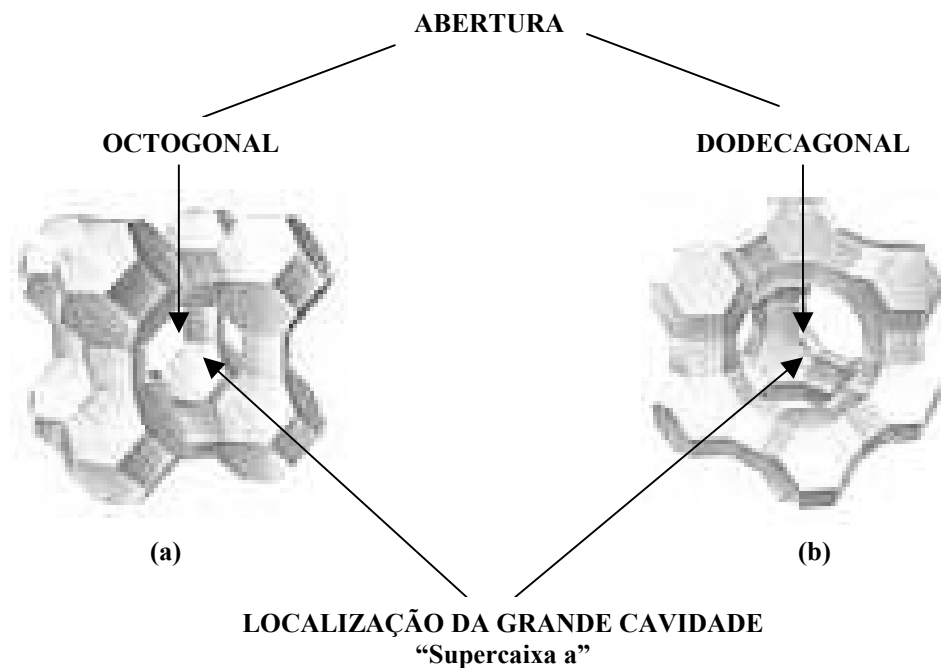


Figura 4 - Estrutura das zeólitas: (a) do tipo A; (b) do tipo X ou Y^[5].

Zeólitas do tipo A são normalmente sintetizadas na forma sódica e apresentam uma relação atômica Si/Al igual a 1; pertencem ao sistema cúbico e, quando estão completamente hidratadas e na forma sódica, têm um parâmetro de célula unitária igual a 24,6 Å (1Å = 10⁻⁷mm). As zeólitas X e Y, apesar do nome diferente, apresentam a mesma estrutura cristalina - suas diferenças residem na relação Si/Al intrareticular^[4].

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 10Å ^[2,6].

I.3 PROPRIEDADES GERAIS DAS ZEÓLITAS

A estrutura das zeólitas discutida no item anterior confere às mesmas propriedades de grande importância para processos industriais, tais como^[1]:

- a) alto grau de hidratação;
- b) baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- c) estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- d) propriedades de troca catiônica;
- e) canais uniformes nos cristais desidratados;
- f) alta condutividade elétrica e;
- g) propriedades catalíticas.

A alta eficiência de adsorção está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. A mordenita tem uma superfície interna de $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e a da clinoptilolita é de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Para o caso da mordenita a quantidade de SO_2 que pode adsorver chega até a valores da ordem de $100 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ [5].

A grande capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se ao desequilíbrio de cargas em sua estrutura que atrai o cátion mais próximo, de maneira a manter a neutralidade desta nova estrutura formada.

A propriedade de troca catiônica da zeólita é uma função da relação entre os elementos Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca.

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de microporos, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica^[2,7].

I.4 ZEÓLITAS NATURAIS

As zeólitas naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros existentes nas rochas sedimentares, tal como nas ocorrências hidrotermais, ou

pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial do vapor d'água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 tipos de zeólitas naturais conhecidas; no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas se incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e chabazita^[7].

No Brasil, até o momento, não se tem notícia de depósitos naturais de zeólitas, em exploração comercial, existindo apenas vários estudos sobre ocorrências que não apresentaram possibilidades de aproveitamento econômico. Os basaltos e diabásios da bacia do Paraná são muitas vezes portadores de vários tipos de zeólita (analcima, chabazita, thomsonita, clinoptilolita, natrolita, scolecita, mesolita, laumontita, stilbita, stellerita e heulandita). Nos basaltos, esses minerais ocorrem em cavidades, enquanto nos diabásios, se localizam nas zonas de cisalhamento. As primeiras ocorrências de zeólita no Nordeste correspondem à identificação de chabazita, heulandita, stilbita e mordenita nas drusas e cavidades da zona de contato dos tactitos e micaxistos, na Mina Barra Verde, Currais Novos (RN). Em amostras coletadas nas fraturas do diabásio da Pedreira Brasil, município de Campinas-SP, foram identificadas, pela difração de raios-X, as zeólitas laumontita e lenhordita^[apud 1].

I.5 USO DAS ZEÓLITAS NATURAIS

Desde a época dos romanos, as cinzas vulcânicas desvitrificadas e rochas tufozas alteradas têm sido usadas na fabricação de cimento pozolânico e concreto e, no decorrer da história, em diversas partes do mundo, como agregados leves na construção civil. No entanto, só nos últimos 40 anos, as zeólitas passaram a ser identificadas na maioria desses materiais. A partir dos anos 1950, ocorreram as descobertas de centenas de

depósitos sedimentares de zeólita, motivadas pelos baixos custos de lavra desses depósitos e pela potencialidade de uso industrial da zeólita natural, a partir das propriedades físicas e químicas da sua estrutura cristalina^[8]. A seguir, são apresentados, em ordem de importância, os principais usos das zeólitas naturais^[4,7-11].

Uso em Construção Civil

a) Bloco de rocha

Os tufos vulcânicos zeolíticos têm baixa densidade aparente, alta porosidade e podem ser cortados ou serrados facilmente em blocos; por isso, muitas catedrais e prédios públicos na Europa foram construídos de tufos zeolíticos. O primeiro uso industrial da zeólita foi há dois mil anos no México, pelos Maias, que utilizaram blocos de rocha contendo 85-90% de mordenita e clinoptilolita^[8].

b) Cimento pozolânico e concreto

Os antigos romanos foram os primeiros a usar matéria-prima pozolânica contida nos tufos amarelos napolitanos, encontrados próximo a Pozzuoli, Itália. Cerca de 95% das zeólitas naturais podem ser usadas como matéria-prima na produção de cimento com 5 a 20% m/m de zeólita. Elas conferem propriedades pozolânicas importantes para o cimento hidráulico, onde o concreto deve permanecer estável debaixo d'água, em um ambiente corrosivo^[11].

c) Agregados leves

Pesquisas realizadas na antiga Iugoslávia (1970) mostraram que tufos ricos em clinoptilolita, quando calcinados a altas temperaturas (1200–1400°C), formam

agregados de baixa densidade e alta porosidade, com características adequadas para utilização no campo de agregados leves^[11].

Carga na Indústria de Papel

No Japão existem depósitos significativos de tufos contendo clinoptilolita que, após moagem e classificação resultam em um produto com alvura de 80%, índice de abrasão abaixo de 3% e granulometria em torno de 10 mm. Essas características têm permitido ao país utilizar esse produto como carga na indústria de papel, em substituição ao caulim tradicionalmente utilizado, mas dependente de importação^[7].

Empregos Dependentes das Propriedades de Troca

Cada zeólita tem as suas características de seletividade e capacidade de troca catiônica. Essas características podem ser mudadas por fatores, tais como pH, temperatura, presença de outros íons na solução etc. Com base na capacidade de troca catiônica, as zeólitas apresentam inúmeros empregos de relevância na sociedade moderna^[4].

Há mais de um século que o Japão vem usando a clinoptilolita moída para melhorar a qualidade do solo destinado à agricultura. Nesse caso a capacidade de troca catiônica favorece a retenção de nutrientes, tais como potássio e nitrogênio, pelo solo. Por outro lado, devido à sua alta capacidade na retenção de água, também é utilizada como condicionador de solo. A alta capacidade de troca catiônica faz das zeólitas efetivos suportes para herbicidas e fungicidas.

Zeólitas como a clinoptilolita são adicionadas em sabões e detergentes, visando amolecer a água pela troca catiônica. No entanto, por detrás dessa utilização está a

necessidade de reduzir o uso de tripolifosfato de sódio para o mesmo fim, pois ele é um agente eutrofizante^[9].

O tratamento de efluentes - águas residuais provenientes de áreas urbanas e de agricultura e em sistemas circulantes de água, para remoção de amônia – é uma aplicação bastante promissora. Nos Estados Unidos da América (EUA) várias plantas industriais conseguem reduzir a concentração de amônia nos efluentes de 15 para 2 ppm. A zeólita pode ser regenerada com salmoura, e a amônia recuperada é usada na agricultura. Íons metálicos tóxicos, tais como de cádmio, chumbo, arsênio e outros, podem ser removidos com o uso de zeólitas^[10].

As zeólitas clinoptilolita e chabazita se prestam para a remoção de isótopos radioativos de cézio (Cs^{137}) e estrôncio (Sr^{90}) provenientes dos licores radioativos de usinas nucleares nos Estados Unidos, Alemanha, ex-União Soviética, Canadá, França etc. Quando o trocador, no caso a zeólita, atinge a saturação, ele é substituído e encapsulado em depósitos de cimento. As zeólitas natural e sintética foram utilizadas na operação de limpeza da usina de Three Mile Island (Pensilvânia – EUA), após o acidente ocorrido em 1979. Bombeando-se a água radioativa por colunas contendo a mistura das zeólitas, conseguiu-se remover o cézio e o estrôncio^[7].

Usos em Função das Propriedades de Adsorção

A clinoptilolita e chabazita são usadas como armazenadores e fornecedores de calor proveniente da energia solar, obtendo-se um controle de umidade em níveis para os quais outros dessecantes, tais como os géis de sílica e alumina, são menos eficientes. A desidratação durante o dia e sua hidratação durante a noite podem resultar numa troca de calor suficiente para resfriar ou aquecer ambientes.

A chabazita tem sido usada para purificar gás metano pela remoção de contaminantes, tais como água, SO₂ e CO₂. Desde 1968 que os Estados Unidos vêm utilizando industrialmente a mordenita na adsorção de CO₂ de gás natural. Da mesma forma, a adsorção de gases por zeólitas permite controlar o odor resultante da exalação de amônia e gás sulfídrico, em áreas onde se pratica a criação de animais confinados.

A utilização de 5 a 10% de clinoptilolita e mordenita na dieta alimentar de animais domésticos 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^[1].

Embora, por razões econômicas, sejam usadas apenas as zeólitas naturais na área ambiental, a possibilidade técnica de eluição dos adsorvatos poderá viabilizar economicamente o uso de zeólitas sintéticas nessa área no futuro.

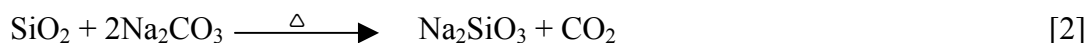
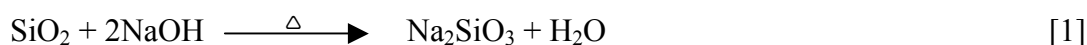
1.6 ZEÓLITAS SINTÉTICAS

As zeólitas sintéticas são preparadas a partir de soluções aquosas saturadas de sais de aluminatos e silicatos, de composição definida, sob condições de temperatura (25 a 300°C) e pressão pré-determinadas. Sendo assim, fazendo variar a composição da solução (ou gel de síntese) e as condições operacionais, é possível sintetizar materiais com características estruturais e composições químicas diferentes^[4].

Existem dois processos básicos usados comercialmente na produção de zeólitas sintéticas: a formação e cristalização de produto a partir de um hidrogel alumino-silicatado e a cristalização do mesmo produto a partir de caulim calcinado^[12,13].

a) Processo hidrogel

As zeólitas de sódio são formadas pela cristalização de um gel de aluminossilicato correspondente, preparado a partir de aluminato, silicato e uma solução de hidróxido, todos de sódio. O silicato de sódio pode ser obtido pela digestão de sílica em uma solução de hidróxido de sódio à temperatura acima de 130°C e pressão de 100 psi (1psi = 6,89x10⁻²bar; reação 1), ou pela calcinação da sílica com carbonato de sódio (reação 2):



O aluminato de sódio é formado pela dissolução de alumina tri-hidratada em solução aquosa de hidróxido de sódio (reação 3):



Os principais fatores que afetam a estrutura de formação das zeólitas são os seguintes: temperatura e tempo de cristalização, relação sílica/alumina da mistura de reação, tipo de cátion presente e direcionador de estruturas.

b) Processo de conversão do caulim

A primeira etapa do processo consiste na desidratação do caulim pela calcinação (500 - 600°C). As zeólitas são formadas sem aglutinante, onde o caulim pré-formado é convertido "in situ" pelo tratamento com solução de hidróxido de sódio a 100°C [12,13].

Pelo conhecimento atual da geologia do Brasil, não há registro de depósito de zeólitas naturais, de significado comercial. Sendo o caulim um material que naturalmente já possui uma relação SiO₂/Al₂O₃ próxima da requerida para síntese de zeólita tipo A, com propriedades adequadas ao uso ambiental, e face à existência de

muitos depósitos de caulim no país, parece oportuno estudar o desenvolvimento de processos de síntese de zeólitas a partir de caulins calcinados, visando sua aplicação na área de tecnologia ambiental.

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em $1,5 \times 10^6$ t/ano, sendo que dois terços se destinam à manufatura de detergentes, e o terço restante basicamente aos processos de catálise^[1,2,14].

A produção brasileira se resume à da PETROBRÁS, que em associação com Akzo Chemie (holandesa) produz em sua fábrica (Fábrica Carioca de Catalisadores-FCC), no Rio de Janeiro, cerca de 25 mil t/ano do catalisador destinado ao craqueamento catalítico de petróleo.

I.7 USO DAS ZEÓLITAS SINTÉTICAS

Igualmente à adsorção, as reações catalíticas ocorrem no interior das cavidades dos minerais do grupo das zeólitas. As mais eficazes na catálise são aquelas que têm poros de tamanho grande; entretanto, zeólitas com essa característica, tal como a faujasita, não ocorrem na natureza em quantidade que justifique uma exploração comercial. Dessa forma, predomina nos processos industriais de catálise o uso da zeólita sintética. Historicamente, deve-se mencionar que as zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina.

As zeólitas são, atualmente, amplamente aplicadas como catalisadores em diversos processos da indústria química e petroquímica. Com efeito, elas são atualmente consideradas os materiais mais promissores na busca do catalisador ideal pelo químico contemporâneo. O mecanismo desse catalisador onírico funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada

para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta^[1].

Desse modo, o motivo pelo qual a utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) tornou-se uma tecnologia promissora e de grande importância hoje foi, principalmente, por causa das vantagens de que tais catalisadores 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. Como ilustração tem-se que 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 da ordem de 10^7 mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado^[1,2,15,16].

Não se pode ignorar também a estrutura porosa cristalina, formada por cavidades e aberturas de dimensões moleculares. A seletividade destes materiais está relacionada não somente às propriedades intrínsecas dos sítios ativos, mas também relacionada à regularidade de sua estrutura de poros.

A indústria petroquímica depende basicamente de catalisadores contendo zeólitas. Além de realizar a separação do vários componentes do petróleo por destilação, a indústria petroquímica tem como objetivo reformar o produto destilado de forma a produzir a variedade de subprodutos: hidrocarbonetos C_1 - C_4 ; gasolina; nafta; querosene; gasóleo leve^[17].

O uso pioneiro de zeólitas no craqueamento de petróleo ainda continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais. Como catalisador ou suporte de catalisadores, são listadas as principais aplicações industriais das zeólitas sintéticas^[7, 18, 19]: a) craqueamento; b) hidrocraqueamento; c) hidroisomerização; d) conversão de

metanol em gasolina; e) alquilação; f) isomerização de aromáticos; g) polimerização; h) síntese orgânica e inorgânica (química fina)^[17].

Num processo típico de craqueamento, como na produção de gasolina, emprega-se um leito catalítico fluidizado, onde o petróleo é misturado com o catalisador em pó, formando uma lama (suspensão de sólido em líquido) que é injetada num reator mantido a cerca de 500°C ^[17, 20]. Já o hidrocraqueamento costuma ser feito entre 250 e 430°C, sob pressão de hidrogênio (15-150 bar).

Além dos sítios ácidos, é necessário introduzir um segundo tipo de sítio que funciona como centro ativo para a reação de hidrogenação ^[20]. Um grande número de compostos pode ser introduzido nas zeólitas para funcionar como centros ativos:

- Metais nobres (Pd, Pt...);
- Metais de transição (Ni, Co...);
- Óxidos metálicos (ZnO, CuO, NiO...), sulfetos metálicos (NiS, Co/MoS), e complexos metálicos.

Estes componentes podem ser introduzidos por métodos que incluem: mistura física do componente, impregnação da zeólita, troca iônica e adsorção.

Atualmente, os catalisadores zeolíticos consistem de um ácido sólido (zeólita), contendo um componente hidrogenante (Pt, Pd, etc.) e componentes (terras raras) em sua estrutura para conferir-lhes estabilidade estrutural (hidrotérmica), melhorando suas propriedades mecânicas. As zeólitas mais usadas são as faujasitas, mordenitas ou erionitas sintéticas. No entanto, ultimamente estas têm sido substituídas por zeólitas contendo alto teor de silício, como a zeólita Y desaluminizada, a ZSM-5 ou a Y ultra-estável (USY).

I.8 TERRAS RARAS

O termo “terras raras” engloba os elementos escândio, ítrio e os metais da série lantanídea em conjunto (Tabela 2). A rigor, os óxidos desses elementos apresentam aspecto terroso e foram considerados, no passado, raros na natureza. Apesar do nome, encontram-se amplamente distribuídos na crosta terrestre, porém em pequenas concentrações^[apud 21], mas são tão abundantes como o zinco. Eles podem ser encontrados como constituintes das rochas carbonatíticas, granitos, pegmatitos e em rochas silicatadas, em concentrações que variam de 1 a 30 % m/m. São encontrados em mais de 250 diferentes espécies minerais. A China é a maior produtora de terras raras e possuidora das maiores reservas conhecidas no mundo^[apud 21].

Esses elementos são classificadas em dois grupos: o primeiro, denominado elementos leves das terras raras ou grupo do cério, e o segundo referindo-se aos elementos pesados das terras raras ou grupo do ítrio (Tabela 2). Ao primeiro grupo pertencem os elementos químicos com número atômico situado entre 57 e 63 (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário e európio). O segundo é constituído pelos elementos com número atômico entre 64 e 71 (gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio). Essa classificação foi estabelecida em razão das diferenças em algumas de suas propriedades químicas. O ítrio é considerado dentro do grupo dos elementos pesados, dado que possui propriedades químicas semelhantes às dos outros elementos do grupo, e também por ocorrer na natureza associado a eles^[apud 21].

Tabela 2 – Elementos das Terras Raras

	Elementos de terras raras	Símbolo	Número atômico
L	Lantânio	La	57
E	Cério	Ce	58
V	Praseodímio	Pr	59
E	Neodímio	Nd	60
E	Promécio	Pm	61
S	Samário	Sm	62
S	Európio	Eu	63
P	Gadolínio	Gd	64
E	Térbio	Tb	65
S	Disprósio	Dy	66
A	Hólmio	Ho	67
D	Érbio	Er	68
O	Túlio	Tm	69
S	Itérbio	Yb	70
S	Lutécio	Lu	71
	Ítrio	Y	39
	Escândio	Sc	21

O escândio é também incluído na série em virtude de suas propriedades químicas e por encontrar-se associado às terras raras.

Entre os minerais de terras raras que apresentam interesse econômico podem ser mencionados: monazita, bastnaesita, xenotímio, gadolinita, allanita, loparita, euxenita e apatita^[22]. Aproximadamente 95% dos OTR são hoje obtidos a partir de apenas três minerais: monazita, bastnaesita e xenotímio^[23]. Os dois primeiros são os principais portadores dos elementos leves das terras raras, e o xenotímio é a principal fonte de ítrio e de outros elementos que compõem a fração pesada das terras raras.

Prevê-se nos próximos anos um substancial crescimento na utilização desses elementos, principalmente neodímio, samário, lantânio, cério e ítrio, para aplicações em

tecnologias, que incluem a fabricação de supermagnetos, no setor de eletrônica e no desenvolvimento de novos materiais e supercondutores^[21].

O Brasil possui reservas de minérios contendo terras raras em quantidade e teor suficiente que justificam trabalhos de pesquisa adicionais para viabilizar seu aproveitamento econômico.

As razões que entram o desenvolvimento da indústria de terras raras no país são, principalmente: insuficiência de tecnologia, redução dos preços no mercado internacional, falta de competitividade com outros países produtores e problemas ambientais.

As aplicações dos elementos de terras raras são inúmeras: produtos de alta tecnologia, indústrias metalúrgicas, cerâmicas, vidros, iluminação, eletrônica, fabricação de supermagnetos, dispositivos nucleares, indústria automotiva...^[1].

Para suas diversas aplicações, somente poucos segmentos industriais são grandes consumidores desses elementos. A distribuição percentual dos setores industriais que os consomem são: manufatura de catalisadores para refino de petróleo e derivados (36%), metalurgia (31%), vidro/cerâmica (30%) e outros (fósforos, magnetos, vidros especiais e cerâmicas finas - 3%)^[22]. Dentro do consumo geral, 99% corresponde aos elementos não separados, e somente 1% é usado como elementos individuais^[apud 21].

Observa-se, contudo, que a demanda de alguns elementos e seus compostos tem crescido nos últimos anos, sendo o cério um exemplo notável (é empregado na manufatura de catalisadores automotivos). A General Motors Co. construiu uma usina em Indiana (EUA), que vem operando desde 1985, para a fabricação de magnetos do tipo Nd-Fe-B, utilizados em motores de automóveis. Um mercado que continua crescendo é o de magnetos permanentes à base de samário e neodímio utilizados na fabricação de ímãs permanentes para uso em motores de pequeno porte, sensores de

geração de microondas e de ressonância magnética nuclear^[24]. O európio, considerado dos elementos mais raros do seu grupo, apresenta um mercado em fase de crescimento, devido ao seu emprego em tubos de TV a cores e em telas de raios-X. A demanda de ítrio também deve crescer nos próximos anos para uso na fabricação de fósforos à base de ítrio^[24]. Desse modo, o surgimento de novas aplicações em altas tecnologias responde pela expectativa do crescimento da demanda no presente.

Essa tendência está de fato sendo observada em diversos setores industriais. O Japão é o maior comprador de matéria-prima, devendo aumentar sua demanda, em função do crescimento de sua indústria eletrônica^[25].

Atualmente, existe um enorme interesse nos compostos de terras raras para fabricação de pilhas a combustível^[26]. A expectativa nos próximos anos é que essas pilhas revolucionem a geração de energia elétrica. Previu-se que, no início deste século XXI, 7% do total da energia elétrica do mundo seja gerada pelas pilhas a combustível. Em poucos anos esse campo poderá ser um importante mercado para as terras raras, principalmente os óxidos de ítrio e de lantânio.

I.9 A QUESTÃO DAS ZEÓLITAS DESATIVADAS

A vida útil de um catalisador em um processo industrial varia de alguns segundos (catalisadores de craqueamento) a vários anos (catalisadores à base de ferro, na síntese da amônia). A desativação ou perda da atividade catalítica é um fenômeno que acompanha invariavelmente o processo catalítico, o que torna este fenômeno relevante, pois hoje mais de 80% dos processos industriais são de natureza catalítica^[27].

Basicamente, os processos de desativação podem ser classificados em três tipos
[28].

- a) *Envenenamento*: refere-se à deposição de pequenas quantidades de materiais (como S, As e metais) nos sítios ativos do catalisador, levando à perda da atividade destes pontos específicos promotores da reação sem o bloqueio ou entupimento dos poros do catalisador. Já foi um nome aplicado a todas as formas de desativação catalítica, sendo atualmente o mecanismo mais bem documentado e melhor identificado de todos;
- b) *Bloqueio*: processo de desativação do catalisador que pode ser de natureza física ou química. Ao contrário do envenenamento, o mecanismo de bloqueio envolve a agregação de significativas quantidades de depósitos de materiais em locais específicos da superfície do catalisador. O mais típico processo de desativação por bloqueio é aquele relacionado ao depósito de altos teores de materiais carbonáceos, o qual forma-se, geralmente, por reações envolvendo o próprio reagente ou produto da reação;
- c) *Sinterização*: ao contrário dos outros mecanismos, é um processo físico associado à perda da área superficial quando o sistema catalítico é submetido a uma temperatura acima da faixa normal de operação. Estas elevações de temperatura podem ocorrer ao longo de todo o catalisador, como também podem acontecer em pontos específicos onde a reação ocorre.

Dependendo do tipo de desativação, é possível recuperar a atividade catalítica original, com base na remoção do(s) agente(s) de desativação ou revertendo seus efeitos negativos sobre o desempenho do catalisador (regeneração).

Entretanto, tais processos só são possíveis quando as causas de desativação são reversíveis, como no caso da deposição de material carbonáceo sobre a superfície do catalisador. Ainda assim, os métodos utilizados em tal recuperação não podem ser usados indefinidamente, uma vez que, com a recuperação da atividade catalítica, o catalisador vai sofrendo gradativamente uma degradação estrutural, o que caracteriza

um limite (“prazo de validade”, conhecido como número de campanhas do catalisador) na utilização de tais materiais.

Nesse caso, quando o catalisador alcança o final de sua vida útil, gera-se o chamado catalisador gasto ou desativado.

Devido à crescente importância dos problemas ambientais e das medidas cada vez mais severas para proteção do meio ambiente, as operações de descarte de catalisadores desativados ocupam mais a atenção de pesquisadores e técnicos. O fato é que, em termos ambientais, o descarte de catalisadores gastos sem pré-tratamento é extremamente perigoso. Os catalisadores zeolíticos oriundos das unidades industriais em especial são poluentes em potencial (são atualmente os mais visados pelas leis ambientais dos países industrialmente e socialmente avançados). Sua periculosidade é devida a uma série de fatores: corrosividade, liberação de formas solúveis contendo metais pesados e compostos cancerígenos, liberação de gases tóxicos, combustão espontânea do próprio material, a elevada acidez desses materiais, que pode ser muito superior ao dos solos, etc^[14,19,29]. A Environmental Protection Agency (EPA) se viu na obrigação de reavaliar, em 1996, o conceito original de catalisador desativado como um resíduo não perigoso. Foi desaconselhado o acondicionamento *in natura* deste resíduo em recipientes de aço, que eram enterrados, pela antiga norma^[29], por conta de riscos de vazamento no futuro por corrosão, levando à contaminação ambiental com conseqüências imprevisíveis.

A presença de metais pesados em sua formulação e os compostos cancerígenos presentes no material carbonáceo depositado em sua estrutura porosa no decorrer de seu uso estão diretamente relacionados com a contaminação de solos, plantas e lençóis freáticos, quando tais catalisadores são descartados em locais inadequados^[14,29].

Em 1998, a EPA publicou uma listagem final de considerações sobre resíduos perigosos, em especial aqueles gerados nas refinarias de petróleo^[14,29], revisada em 2002^[19,20] e em 2004^[30]. Nesta publicação, o órgão ambiental norte-americano caracterizou definitivamente os catalisadores usados das unidades de hidrotratamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e (hidro) craqueamento 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 material carbonáceo, insolubilizar os componentes inorgânicos (eliminando a acidez do sólido), mas é altamente consumidor de energia. Dada a produção mundial e a periculosidade intrínseca das zeólitas desativadas, o aproveitamento desse material usado, em uma perspectiva de desenvolvimento de tecnologias limpas, torna-se vital. Já em 1995 indicava um descarte, em nível mundial, de quase 500.000 toneladas de zeólitas de craqueamento de petróleo^[14,29].

Tendo em vista esse panorama, diversas formas de valorização do catalisador usado como matéria-prima para processos vêm sendo estimuladas (co-processamento e recuperação de metais). Com efeito, uma frase resume bem esta abordagem do problema: “catalisadores limpos implicam em recuperação maximizada de metais”^[31].

I.10 ESTUDOS DE REAPROVEITAMENTO DE ZEÓLITAS USADAS

Recuperação de metais

Portais dedicados à destinação final de materiais usados^[30] em países industrialmente e socialmente avançados quase sempre indicam que a melhor rota de encaminhamento é a indústria de recuperação de metais, o que vem fomentando uma florescente atividade neste setor naqueles países e em países asiáticos^[33].

A literatura apresenta vários métodos sobre a recuperação de metais de catalisadores usados [1,20,28,29,31]. Eles são essencialmente destrutivos em natureza, fazendo uso de lixívia ácida/alcalina com reagentes inorgânicos e pré-tratamentos de oxidação ou de fusão a altas temperaturas - basicamente processos pirometalúrgicos - sendo que muitos deles têm base empírica ou semi-empírica. Os catalisadores mais estudados são aqueles que contêm metais nobres (prata, metais do grupo da platina) e os de hidrotratamento (NiMo e CoMo/Al₂O₃).

Na indústria petroquímica, vêm sendo utilizados catalisadores zeolíticos contendo elementos de valor final agregado relativamente elevado, como os elementos da série lantanídea. Isso poderia estimular o desenvolvimento de processos que valorizem a zeólita desativada como matéria-prima para recuperação desses e de outros elementos que venham a ser introduzidos na estrutura desse catalisador [14].

Um dos raros trabalhos encontrados sobre recuperação de metais de zeólitas desativadas foi publicado recentemente por *Afonso et al* [34]. Estudou-se a recuperação de lantanídeos (La a Sm) presentes em amostras comerciais desativadas, por meio de fusão com KHSO₄ (bissulfato de potássio) em condições pré-determinadas (600°C, 5 h). O material fundido foi desagregado com água para a recuperação sequencial dos lantanídeos e do alumínio dissolvidos, com rendimentos muito elevados (> 98% m/m). A sílica (SiO₂) foi o único resíduo insolúvel do processo de fusão.

Há ainda que considerar o caso de zeólitas contendo metais nobres em sua formulação, mas estes catalisadores ainda estão basicamente confinados a estudos acadêmicos [31]. Dado o elevado valor agregado desses metais e de seus compostos, há interesse econômico em recuperá-los. Como no caso das zeólitas contendo elementos da série lantanídea, essa recuperação exige o processamento integral da zeólita desativada, assunto escassamente comentado na literatura. O gerenciamento dos resíduos de

alumínio e de silício gerados nesses procedimentos passa a ser de vital importância para que os processos, como um todo, tenham compatibilidade ambiental; esses novos resíduos devem ter alguma utilidade em outros processos industriais.

O custo de recuperação de metais de um catalisador é um delicado jogo entre a natureza do elemento, de seu preço de mercado, da necessidade de tratamento prévio ou não (queima do material carbonáceo, por exemplo), dos seus teores na amostra e a localização do ponto de geração e o de processamento^[1,14].

Co-processamento

Trata-se da solução mais citada pelas principais agências ambientais do mundo^[19,33,35], e dentro deste escopo o encaminhamento feito é o co-processamento em cimenteiras, onde as zeólitas fazem parte do clínquer. Nas altas temperaturas reinantes nos fornos, o material carbonáceo é eliminado e a matéria inorgânica é convertida em formas insolúveis, após o emprego do cimento produzido.

O emprego de zeólitas diretamente como matéria-prima é muito vantajoso, pois não há a necessidade de isolar os elementos que as compõem. Mas o uso desse material como ingrediente para produção de cimento, exige um criterioso controle de sua composição e do teor das impurezas metálicas presentes (níquel e vanádio, por exemplo), de forma a não alterar as propriedades do cimento (tornando-o fora de especificações) e nem conferir a ele características tóxicas durante o manuseio^[19,20]. Para tal, existe uma rotina que consiste na avaliação da aptidão ao processamento do material (baseado em critérios como toxicidade, corrosividade, reatividade, inércia química, qualidade do produto final co-processado etc). Se for factível, estabelece-se a diluição mínima que deve ser feita de modo a incorporar o material dentro de padrões de qualidade do produto final. Da mesma forma, esse tipo de cimento co-processado

deve ser empregado em construção de paredes e estruturas internas, ou seja, não sujeitas às intempéries naturais (chuva, vento etc), de modo a minimizar a liberação de elementos tóxicos, mesmo que imobilizados em material inerte^[35]. Esse lembrete é necessário porque acidentes ocorridos com esse produto remetem a responsabilidade aos responsáveis pela fabricação do mesmo. Por fim há que se considerar que estudos recentes vêm sendo publicados na literatura sobre a estabilidade desses produtos, especialmente submetidos à corrosão por sulfato, que pode tanto fragilizar o concreto (formação de gesso) como agir como camada protetora sobre a estrutura do produto^[36]. Há ainda outro ponto a considerar, que é a resistência do cimento a ensaios como compressividade, porosidade, absorção de água^[33,35-41].

No Brasil, a resolução do CONAMA N° 264/99^[42] regula o co-processamento no país. Em nível comercial, pelo menos 20 empresas efetuam co-processamento no Brasil. Uma delas, a Holcim^[43], claramente explicita que catalisadores usados podem ser aceitos para co-processamento, o que é feito em unidades espalhadas por vários estados (RJ, SP, RS, dentre outros). Os catalisadores se enquadram na categoria de resíduos de baixo poder calorífico, mas contribuem como matéria-prima (elementos mineralizadores) para a fabricação de cimento (§1 do artigo 8º). Como os demais materiais, é necessário um teste prévio de queima do material a ser co-processado.

O artigo 3º indica que o catalisador somente poderá ser co-processado em unidades devidamente licenciadas para esse fim, o que exige atenção da empresa geradora do mesmo, reflexo da co-responsabilidade solidária do gerador do resíduo. Já o artigo 6º é particularmente interessante: “o produto final (cimento) resultante da utilização de resíduos no co-processamento em fornos de clínquer, não deverá agregar substâncias ou elementos em quantidades tais que possam afetar a saúde humana e o meio ambiente”. Para isso o artigo 10º lista toda uma série de requisitos para que um

resíduo seja admitido ao co-processamento (composição química, classificação do resíduo segundo a norma NBR 10004, teor de Cl, S e cinzas, etc).

Vale ressaltar que no estado de Minas Gerais ^[44], em 2003, ocorreu o processamento de 606,9 toneladas de catalisadores contendo ou não substâncias perigosas (0,0061% em massa do total dos resíduos processados naquele ano) e 18,88 toneladas de catalisadores contendo substâncias perigosas (0,0002%).

A FEEMA está avaliando uma diretriz referente a critérios mínimos para o desenvolvimento de testes de incorporação de resíduos industriais em tijolos cerâmicos (esta diretriz está em fase de aprovação pelo CONDIR). Segundo contatos mantidos com este órgão estadual, os catalisadores zeolíticos podem ser candidatos à incorporação em material cerâmico.

Disposição em aterros industriais (classe I)

Do ponto de vista econômico, não é necessariamente a rota mais barata. Nos Estados Unidos, os custos de descarte variam entre 100 e 700 dólares por tonelada, incluindo frete^[38,39], e mesmo assim precedido de um pré-tratamento que garanta a inertização do material. Todavia, esta alternativa leva a riscos futuros de responsabilidade ambiental, caso haja acidentes com a amostra (ignição, reação química, etc) ou problemas na estrutura do aterro. No caso de exportação para outros países, mesmo sob a alegação de venda como matéria-prima, afora os procedimentos burocráticos legais e complexos, a submissão às regras da Convenção de Basileia sobre o transporte transfronteiriço de produtos perigosos pode retardar ou mesmo inviabilizar a empreitada, por conta de aumento de custos de venda em relação ao ônus do descarte do material^[14]. Nos casos extremos, somente a disposição em aterros licenciados classe

I (materiais perigosos) é alternativa possível ou então o próprio país deve estimular a reutilização do catalisador usado.

II. OBJETIVO DESTE TRABALHO

Tendo em vista a revisão bibliográfica realizada, e levando em conta principalmente os aspectos relativos à recuperação de elementos e/ou ao reaproveitamento das zeólitas utilizadas industrialmente, chegou-se à necessidade de efetuar alguns estudos que se constituem em uma contribuição ao estado atual dos conhecimentos.

Neste trabalho será feito um estudo inicial sobre a viabilidade técnica de uma combinação de procedimentos químicos e físicos de processamento de zeólitas desativadas contendo elementos das terras raras visando à recuperação desses elementos, que têm valor agregado bem mais elevado que os demais componentes desses catalisadores, e eventualmente de outros elementos presentes. Em paralelo, será feito um estudo de otimização de parâmetros operacionais de processo com vistas a reduzir o consumo energético e o de matéria-prima a ser utilizada. Como complemento, será feito um controle dos resíduos finais gerados, caracterizando-os e determinando a melhor destinação final a eles segundo as normas ambientais vigentes.

Além de abrir uma discussão sobre o processamento químico de um tipo de catalisador praticamente não citado em estudos já realizados, busca-se divulgar na literatura aberta um assunto de grande interesse estratégico e tecnológico, sobre o qual há escassas informações a respeito.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 PLANEJAMENTO SEQUÊNCIAL DE EXPERIMENTOS

Denomina-se planejamento de experimentos o procedimento de organizar, de maneira sistemática, as condições experimentais que serão utilizadas nos ensaios para o alcance de determinado objetivo.

O planejamento sequencial é feito iterativamente com a experimentação, isto é, a escolha das condições do próximo experimento se dá a partir da análise dos dados de todos os experimentos até então realizados. Uma das vantagens em utilizar a técnica de planejamento é que ela permitirá otimizar o trabalho de pesquisa pela indicação de um número mínimo de experimentos necessários para obtenção de determinada informação. Este procedimento pode reduzir, consideravelmente, o esforço da experimentação, diminuindo, conseqüentemente, os custos da investigação, seja em laboratório, plantas-piloto ou unidades industriais. O princípio do funcionamento pode ser resumido conforme o fluxograma apresentado na figura 5 ^[45].

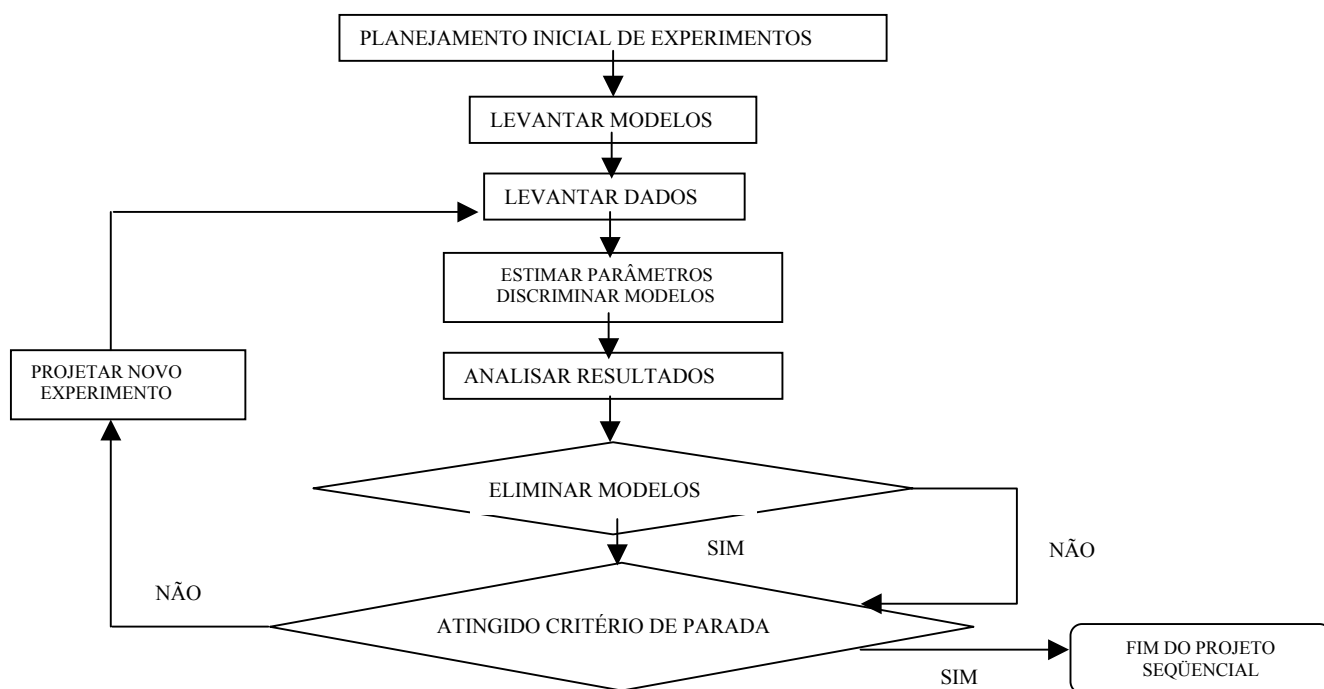


Figura 5 - Fluxograma de aplicação da técnica de projeto sequencial de experimentos ^[45].

III.2 CATALISADORES

Foram empregadas quatro amostras de zeólitas, denominadas A, B, C e D, provenientes de catalisadores comerciais de craqueamento produzidos pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC, Rio de Janeiro). Suas composições seguem na Tabela 3, de acordo com o boletim técnico de análise fornecido pelo CENPES/Petrobrás e pela própria FCC. Pela tabela, vê-se que a composição varia numa faixa relativamente estreita e existem diversos elementos químicos afora o silício e o alumínio: níquel, fósforo, titânio, vanádio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário. Os elementos da série lantanídea compõem de 1 a 3% m/m das amostras.

Tabela 3 – Boletim Técnico de Análise das Amostras*

Compostos químicos existentes	A %m/m	B %m/m	C %m/m	D %m/m
Al₂O₃	36,50	42,60	41,30	41,65
Lantanídios (Ln₂O₃)	2,66	1,00	2,43	2,11
Na₂O	0,00	0,19	0,23	0,31
SO₄²⁻	0,10	0,41	0,89	0,71
Fe₂O₃	0,49	0,39	0,27	0,27
TiO₂	0,36	0,42	0,19	0,28
SiO₂	59,20	53,70	53,90	53,75
P₂O₅	0,58	0,76	0,79	0,92
outros	0,10	0,53	0,00	0,00

* obtidos por absorção atômica, exceto o carbono e o enxofre (combustor Leco), a partir de uma média de 3 determinações.

O material referente à amostra A foi empregado em unidades de craqueamento em leito fluidizado (FCC, fração gasolina) por até três meses, em unidade piloto

industrial. Já os materiais referentes às amostras B, C e D são catalisadores que foram desativados por vapor d'água em reações de reforma.

Todas as amostras de catalisadores foram mantidas na forma original (pó fino esbranquiçado). Não sofreram desgastes mecânicos, nem picos de temperatura (overheating zones) no leito catalítico durante suas vidas úteis.

III.3 ESCOLHA DO PROCESSO DE FUSÃO

Os materiais não atacáveis por via úmida podem ser decompostos por meio de fusão a temperaturas elevadas. Existem vários tipos de fusão^[46]:

- Alcalinas, com carbonatos ou hidróxidos alcalinos;
- Alcalinas oxidantes, com peróxido de sódio ou misturas de carbonato de sódio com nitrato de potássio, peróxido de sódio ou clorato de potássio;
- Alcalinas redutoras, com carbonato de sódio e enxofre;
- Ácidas, com bissulfatos/pirossulfatos alcalinos, e ainda, hidrogeno-difluoretos.

A escolha do processo de fusão dependerá da natureza do material e do objetivo analítico visado.

Algumas indicações, nem sempre válidas para todos os casos, podem ser traçadas como normas gerais a serem observadas na execução das fusões. O material a decompor deve ser finamente pulverizado e intimamente misturado com o fundente. A mistura, quando possível, é efetuada no próprio cadinho, com o auxílio de um bastão de vidro de ponta arredondada. Conforme a natureza do fundente, empregam-se cadinhos de platina, ouro, prata, níquel, ferro ou cerâmico. A carga não deve ocupar mais que a metade da capacidade do cadinho. Findo o processo de fusão, o cadinho é posto a esfriar em dessecador e em seguida, quando frio, o conteúdo do cadinho é desagregado

com água, onde, conforme o caso, faz-se também o uso de adição de ácidos ou aquecimento.

De uma forma geral, o processo de fusão ácida convém muito bem para decompor os óxidos de ferro, alumínio e titânio, por exemplo. Por conta disso e pela natureza não corrosiva/oxidante desse procedimento (relativamente a que se processa com carbonatos), a escolha do tratamento das zeólitas neste trabalho recaiu no emprego da fusão ácida.

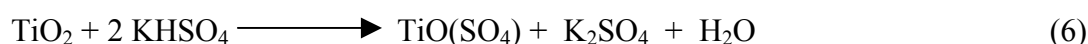
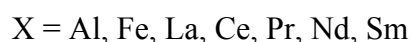
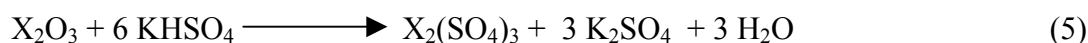
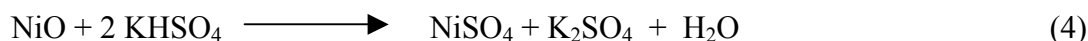
O fundente a ser empregado é o bissulfato de potássio, KHSO_4 (ponto de fusão igual a 197°C), que se converte em pirossulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) a temperaturas um pouco mais altas. Este é o fundente efetivo no processo propriamente dito. É importante também citar que a primeira fase da fusão dos bissulfatos é acompanhada de desprendimento de água, o que torna às vezes mais recomendável fazer uso direto do pirossulfato, onde a fusão é relativamente mais tranqüila. Sob certos aspectos, o sal de sódio é mais vantajoso do que o de potássio, uma vez que funde mais rapidamente e forma sais duplos, mais solúveis com o alumínio e outros metais. Entretanto, o sal de sódio possui maior tendência de formar incrustações, o que diminui um pouco a presteza do processo de decomposição, o que justificou a escolha do KHSO_4 para este trabalho.

III.4 PROTOCOLO DE EXPERIMENTOS

Os materiais foram postos à fusão, utilizando para isso o fundente bissulfato de potássio, KHSO_4 , em banho de areia constituído por um recipiente de alumínio (20 X 30 cm) preenchida com areia. Um bico de Bunsen foi colocado por baixo do recipiente de alumínio, e o conjunto foi montado em capela. A temperatura deste banho foi controlada em $350 \pm 10^\circ\text{C}$ por meio de um termômetro de mercúrio e de um termopar Fe-Constantan ambos na areia. Antes da inserção das amostras preparadas, o banho foi pré-aquecido por 30 minutos para minimizar o tempo de aquecimento das amostras da temperatura ambiente até o valor acima estipulado.

O catalisador foi previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas, resfriado em dessecador e por fim pulverizado em gral de vidro, sendo em seguida intimamente misturado com o fundente no próprio cadinho da fusão, com o auxílio de um bastão de vidro de ponta arredondada. Tomou-se o cuidado para que os cadinhos (de material cerâmico) utilizados nos experimentos apresentassem o mesmo formato geométrico, a fim de obter resultados livres da influência desse parâmetro.

Dois parâmetros foram estudados neste trabalho: a razão mássica fundente/catalisador, visando minimizar o consumo do fundente, e o tempo de fusão, objetivando efetuar o processo de abertura no menor tempo possível, economizando assim insumo energético. O cálculo da quantidade estequiométrica do fundente necessária ao processo segue as reações abaixo:



É de se notar que a sílica (SiO₂) é o único resíduo insolúvel que deve ser obtido. Por isso, o parâmetro de eficiência de processo adotado para monitorar o andamento da fusão foi a avaliação da massa insolúvel, após efetuar a reação no tempo estipulado.

O esquema de identificação e de organização das fusões segue o exposto na Tabela 4. A reprodutibilidade dos resultados foi atestada pela realização das fusões em duplicata ou triplicata. Os cadinhos A, B, C, E e F referem-se ao catalisador A; Os cadinhos L e M referem-se ao catalisador B; Os cadinhos N e O referem-se ao catalisador C; Os cadinhos G, H, I, J e K referem-se ao catalisador D. Em geral, empregou-se 0,5 g de zeólita nas fusões.

Tabela 4 – Esquema geral das fusões

Série de experimentos*	Relação catalisador/fundente (m/m)	tempo de fusão (h)	código
A	1:5	0,5	A1
	1:5	1	A2
	1:5	2	A3
	1:5	3	A4
	1:5	4	A5
	1:5	5	A6
	1:5	6	A7
	1:5	7	A8
B	1:4	0,5	B1
	1:4	1	B2
	1:4	2	B3
	1:4	3	B4
	1:4	4	B5
	1:4	5	B6
	1:4	6	B7
	1:4	7	B8
	1:4	8	B9
C	1:3	0,5	C1
	1:3	1	C2
	1:3	2	C3
	1:3	3	C4
	1:3	4	C5

Tabela 4 – Esquema geral das fusões

C	1:3	5	C6
	1:3	6	C7
	1:3	7	C8
	1:3	8	C9
E	1:6	0,5	E1
	1:6	1	E2
	1:6	2	E3
	1:6	3	E4
	1:6	4	E5
	1:6	5	E6
	1:6	6	E7
	1:6	7	E8
	1:6	8	E9
F	1:7	0,5	F1
	1:7	1	F2
	1:7	2	F3
	1:7	3	F4
	1:7	4	F5
	1:7	5	F6
	1:7	6	F7
	1:7	7	F8
	1:7	8	F9
G	1:4	4	G1
	1:4	5	G2
	1:4	6	G3
H	1:4,5	3	H1
	1:4,5	4	H2
	1:4,5	5	H3
	1:4,5	6	H4
I	1:5	2	I1
	1:5	3	I2
	1:5	4	I3
	1:5	5	I4
	1:5	6	I5
J	1:6	2	J1
	1:6	3	J2
	1:6	4	J3
	1:6	5	J4
	1:6	6	J5
K	1:7	3	K1

Tabela 4 – Esquema geral das fusões

K	1:7	4	K2
	1:7	5	K3
L	1:5	4	L1
	1:5	5	L2
M	1:6	4	M1
	1:6	5	M2
N	1:5	4	N1
	1:5	5	N2
O	1:6	4	O1
	1:6	5	O2

Findo o processo de fusão, o cadinho foi resfriado até temperatura ambiente em dessecador e em seguida, o conteúdo foi solubilizado em 100 mL de água a 100°C, sob agitação manual ocasional, por 40 min, em chapa de aquecimento e mantendo volume constante de água.

Sob tais condições, o resíduo sólido apresentava-se como um pó branco de aspecto fosco a brilhante, sendo separado da solução (incolor) com auxílio de papel de filtro. O sólido foi inicialmente lavado com água destilada e filtrado com papel de filtro neutro, sendo em seguida seco em estufa a 150°C ao longo de 3 horas, resfriado à temperatura ambiente em dessecador e finalmente pesado em balança analítica eletromecânica Mettler H-036.

A partir das massas obtidas, traçou-se a evolução da fusão em função do tempo e da razão mássica fundente/catalisador a fim de se determinar o momento em que o resíduo correspondesse apenas a SiO₂.

Esta confirmação era de suma importância para o outro aspecto importante do processo, que é a recuperação dos elementos a partir da dissolução quantitativa da massa fundida resfriada. O esquema de fracionamento aplicado a esta solução já foi desenvolvido em trabalho anterior^[34], e será discutido em detalhe na parte de resultados e discussão.

III.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os metais foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica (instrumento Perkin Elmer AAS 3300), cujos limites de detecção, determinados experimentalmente, são: Al: 0,5 mg.L⁻¹; Fe e Ti: 0,05 mg.L⁻¹; Ni, La, Ce, Pr, Nd e Sm: 0,1 mg.L⁻¹; Si e V: 1 mg.L⁻¹. Estas análises foram feitas no Departamento de Química Analítica do IQ/UFRJ.

A difração de raios-X foi usada para a análise do sólido insolúvel obtido após a fusão para confirmação da presença de sílica amorfa. Empregou-se um aparelho Bruker AXS modelo 5000 (fonte de radiação Cu-K α , varredura angular (2 teta) 12-70^o, com passo de 0,020^o e tempo de 1 s por passo; as amostras apresentavam granulometria menor que 0,0044 mm). Este procedimento foi feito no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT).

As dosagens quantitativas foram complementadas por análises qualitativas tradicionais⁴⁷⁻⁴⁸ em via úmida para as soluções e os sólidos.

V. CONCLUSÕES

O processo de fusão com KHSO_4 se mostrou muito eficiente na abertura dos catalisadores, permitindo, conseqüentemente, um fracionamento bastante amplo dos principais componentes das zeólitas estudadas. Em cerca de 5 horas, a fusão pode ser considerada completa posto que a massa insolúvel corresponde àquela de sílica prevista a partir dos dados de composição química. A razão mássica ótima zeólita/fundente variou entre 1:5 e 1:6, face às diferenças de composição de cada uma das amostras em estudo.

Além disso, também se teve como benefício a obtenção de resíduos finais de processamento: soluções de sulfatos e cloretos de metais alcalinos, inertes ao meio ambiente, apesar de se apresentarem com alta salinidade, e sólidos que podem ser dispostos em aterros industriais para materiais classe I (precipitados contendo V, P, Ti, Fe e Ni), os quais representam uma pequena fração da massa de zeólita processada (< 4% m/m).

Obteve-se uma elevada recuperação dos componentes principais do catalisador (silício, alumínio e lantanídeos), em pelo menos 75% m/m, em condições mais brandas que as consideradas clássicas (oxidações a temperaturas acima de 500° C e tempos acima de 6 horas) e conseqüentemente mais econômicas. A aplicação direta em unidades industriais do processo aqui desenvolvido – possibilidade de reaproveitamento total no caso de produção de novos catalisadores ou de outros produtos – justifica a viabilidade do mesmo.

VI. SUGESTÕES

Pode-se prever uma continuidade deste estudo, aplicando a metodologia a outros tipos de zeólitas contendo metais incorporados em sua estrutura; outro ponto que merece investigação futura é o processamento de amostras contendo teores de sílica e de alumina bem diferentes das amostras empregadas neste estudo, visando adaptar as condições de tempo e de razão massa/fundente a essas mesmas amostras.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LUZ, A. B.; “Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais”. Série Tecnologia Mineral, Nº 55, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995;
2. LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; “Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise”; *Quim. Nova*, Vol. 24, Nº 6, 885-892, 2001;
3. FLEISCHER, M.; MANDARINO, J.A.; “Glossary of mineral species”, The Mineralogical Record Inc-Tucson-USA, 1991 (Atualizado até 24 de maio 1993);
4. GIANNETO, P.; “Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales”. In: Síntese de Zeolitas. [s.l.]; Editorial Inovación Tecnológica, 1989, cap. 2 e 4;
5. CLIFTON, R. A.; Natural and synthetic zeolites, Washington: Bureau of Mines, 1987, 21p. (Information Circular; 9140);
6. AFONSO, J.C.; LAJTER, K.; GÓES, R.S.; SILVA, F.P.T.; “A importância do grau de oxidação do catalisador NiMo/Al₂O₃ na lixívia de metais por ácido oxálico”. *Quim. Nova*, Vol. 18, Nº 2, 146-151, 1995;
7. JIEXIANG, G.; SUREN, T.; “The application of natural zeolite in China”. In: PROCEEDING OF THE INTERNATIONAL CONGRESS ON APPLIED MINERALOGY; ICAM'93, Fremantle, Wester Australia, May, 31/June, 2, 1993;

8. MUMPTON, F.A.; “Worldwide deposits and utilization of natural zeolites”, *Industrial Minerals*, p. 30-45, Oct. 1973;
9. CLARKE, C.; “Zeolites: Take off for the Tuff Guys”. *Industrial Minerals*, p. 21-32. Feb. 1980;
10. RODRIGUES, S.; SANTOS, P. S.; “Zeólitas e seus usos industriais. [São Paulo]: EPUSP, 1984. Tese (Doutorado);
11. The economics of zeolites [s.l.]: Roskil Information Services, p. 23-68, 1990;
12. SNIART, M.; “Zeolites. CEH Product Review”. In: *Chemical Economic Handbook*. Stanford: SRI, 1988;
13. MURAT, P. et al. “Synthesis of zeolites from thermally activated kaolonite: some observations on nucleation and growth”. *Clay Minerals*, Vol.. 27, 119-130, 1992;
14. Clarifying the Scope of Petroleum Hazardous Waste Listings: Supplemental Information Regarding Petroleum Hydroprocessing Units, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste: Washington, June 2001, 49 pp;
15. Trimm, D. L.; “The Regeneration or Disposal of Deactivated Heterogeneous Catalysts”. *Appl. Catal. A*, Vol. 212, 153-160, 2001.

16. Câmara, L.D.T.; Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2001;

17. SCIENCE APPLICATIONS INTERNATIONAL CORPORATION - BACKGROUND DOCUMENT - Clarifying the Scope of Petroleum Hazardous Waste Listings: Supplemental Information Regarding Petroleum Hydroprocessing Units, U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste, Washington, D.C. , June 2001, 278 pp;

18. U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, STUDY OF SELECTED PETROLEUM REFINING RESIDUALS - INDUSTRY STUDY - Office of Solid Waste Hazardous Waste Identification Division , Washington, DC,1996;

19. Hazardous Waste Management System Identification and Listing of Hazardous Waste: Spent Catalysts from Dual-Purpose Petroleum Hydroprocessing Reactors. Federal Register, Vol. 67, 30811-30818, 2002;

20. Claryfing the Scope of Petroleum Hazardous Waste Listings: Supplemental Information Regarding Petroleum Hydroprocessing Units., U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste: Washington, May 2002, 55 pp;

21. VIEIRA, E. V.; LINS, F. A. F.; “Concentração de minérios de terras-raras: uma revisão”. Série Tecnologia Mineral, N° 73, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997. 53 pp;

22. VIJAYAN, S.; MELNYK, A. J.; SINGH, R. D.; NUTTALL, K.; “Rare earths: Their mining, processing, and growing industrial usage”. *Mining Engineering*, Vol.41, Nº 1, 13-18, 1989;
23. SCORZELLI, I. B.; TOREM, M. L.; ANTONELLO, L. L.; “Flotação de minerais de terras-raras: Uma revisão da literatura”. In: 48º Congresso Anual ABM, vol. I, p.29-45, 1993;
24. ABRÃO, A.; “Química e tecnologia das terras-raras”. Série Tecnologia Mineral Nº 66, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994, 212p;
25. LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; “Terras-raras no Brasil: Depósitos, recursos identificados, reservas”. Série Estudos e Documentos 21, Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994, 189 p;
26. ABREU, L. S. P.; “A crescente importância das células de combustível”. TEMA Tecnologia e Materiais, Ano II, Nº 3/4, 1-4, 1996;
27. AFONSO, J. C.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; “Influence of Weather Conditions on Degradation of a Spent Hydrotreating Catalyst”. *An. Assoc. Bras. Quim.*, Vol. 52, Nº 2, 67-72, 2003;
28. Huges, R.; “Catalyst Deactivation”. Academic Press: Londres, cap. I, II and III, 1984;

29. Study of Selected Petroleum Refining Residuals - Industry Study, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste: Washington, August 1996, 51pp;
30. The Catalog of Hazardous and Solid Waste Publications, 17th ed., U.S. Environmental Protection Agency, office of Solid Waste, September 2004, 420 pp;
31. Bader, N.; “Catalyst Handling and Disposal Become more Important in Environmental Era”. *Oil & Gas Journal*, março 1996, 64-66;
32. <http://www.peice.com>, acessado em junho de 2004;
33. PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; BUKOWSKA, M.; “Effect of Waste Aluminosilicate Material on Cement Hydration and Properties of Cement Mortars”. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 1823-1830, 2002;
34. AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M.; “Reciclagem Química de Zeólitas Comerciais Desativadas”; *Quim. Nova*, Vol. 27, N^o 4, 315-319, 2004;
35. PACEWSKA, B.; BUKOWSKA, M.; WILINSKA, I.; SWAT, M.; “Modification of the Properties of Concrete by a New Pozzolan – a Waste Catalyst from the Catalytic Process in a Fluidized Bed”. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 145-152, 2002;

36. PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; BUKOWSKA, M.; “Influence of Some Aggressive Media on Corrosion Resistance of Mortars with Spent Cracking Catalyst”. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 71-78, 2000;
37. PACEWSKA, B.; BUKOWSKA, M.; WILINSKA, I.; “Thermal Analysis in Studies of Technological Waste Materials to be Subjected to Thermal Treatment”. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 257-264, 2000;
38. PACEWSKA, B.; KLEPANSKA, A.; STEFANIAK, P.; SZYCHOWSKI, D.; “Thermal Transformation of $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ”. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 60, 229-236, 2000;
39. BUKOWSKA, M.; PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; “Corrosion Resistance of Cement Mortars Containing Spent Catalyst of Fluidized Bed Cracking (FBCC) as an Additive”. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 74, 931-942, 2003;
40. PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; VELÁZQUEZ, S.; “Evaluation of the Pozzolanic Activity of Fluid Catalytic Cracking Catalyst Residue (FC3R). Thermogravimetric Analysis Studies on FC3R-Portland Cement Pastes”. *Cement and Concrete Research*, 33, 603-609, 2003;
41. BUKOWSKA, M.; PACEWSKA, B.; WILINSKA, I.; “Influence of Spent Catalyst Used for Catalytic Cracking in a Fluidized Bed on Sulphate Corrosion of Cement Mortars”. *Cement and Concrete Research*, 42, 759-767, 2004.

42. RESOLUÇÃO Nº 264, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 26 de agosto de 1999, Diário Oficial da União em 22 de março de 2000.

43. <http://www.holcim.com/BR>, acessado em dezembro de 2004;

44. Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Industriais Minas Gerais – Relatório Final, Fundação Estadual do Meio Ambiente: Belo Horizonte, novembro de 2003, 89 pp;

45. OLIVEIRA, S. L.; PINTO, J. C. C. S.; MONTEIRO, J. L. F.; “Um Novo Método de Planejamento Seqüencial de Experimentos para Discriminação de Modelos”; *Bol. Téc. PETROBRAS*, 41, Nº 1-2, 65-74, 1998;

46. DNPM, Sumário Mineral, Ministério das Minas e Energia, 1996;

47. FEIGL, F.; “Spot Tests In Inorganic Analysis”. Elsevier: Amsterdam, 1958, cap. 3.

48. LURIE, J.; “Handbook of Analytical Chemistry”. Mir: Moscou, 1978, cap. 3, 6 e 10.