**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO ESCOLA DE QUÍMICA**
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS**

# BIOLIXIVIAÇÃO DE LANTANÍDEOS DE CATALISADOR GASTO DE CRAQUEAMENTO FLUIDO CATALÍTICO (FCC) COM VALORAÇÃO DE GLICERINA BRUTA

**DANIELE MELO FERREIRA AZEVEDO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como quesito necessário à obtenção do Título de Mestre.

**ORIENTADORES:**

Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D.Sc

Fernando Jorge Santos de Oliveira, D.Sc

2019

# BIOLIXIVIAÇÃO DE LANTANÍDEOS DE CATALISADOR GASTO DE CRAQUEAMENTO FLUIDO CATALÍTICO (FCC) COM VALORAÇÃO DE GLICERINA BRUTA

Daniele Melo Ferreira Azevedo

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Orientada por:

_____

Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D.Sc (EQ-EPBQ/UFRJ)

_____

Fernando Jorge Santos de Oliveira, D.Sc (Petrobras)

Aprovado em 23 de outubro de 2019 por:

_____

Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D.Sc, EPQB/UFRJ (Presidente)

_____

Selma Gomes Ferreira Leite, D.Sc - (EQ-EPQB/UFRJ)

_____

Maria Bernadete Pinto dos Santos, D.Sc (IQ/UFF)

## FICHA CATALOGRÁFICA


CIP - Catalogação na Publicação

Mb

Melo Ferreira Azevedo, Daniele
BIOLIXIVIAÇÃO DE LANTANÍDEOS DE CATALISADOR GASTO DE CRAQUEAMENTO FLUIDO CATALÍTICO (FCC) COM VALORAÇÃO DE GLICERINA BRUTA / Daniele Melo Ferreira Azevedo. -- Rio de Janeiro, 2019.
108 f.

Orientador: Eliana Flávia Camporese Sérvulo.
Coorientador: Fernando Jorge Santos de Oliveira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Bioquímica Médica Leopoldo de Meis, Programa de Pós-Graduação em Química Biológica, 2019.

1. Elementos terras raras. 2. Biorrecuperação. 3. Reciclagem. 4. Catalisador gasto de craqueamento fluido catalítico. 5. Valorização de resíduos sólidos.. I. Flávia Camporese Sérvulo, Eliana , orient. II. Jorge Santos de Oliveira, Fernando, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

## AGRADECIMENTOS

Particularmente me considero sortuda, pois, pude contar com o apoio e suporte de diversas pessoas e instituições. Sendo assim, eu gostaria de expressar um sincero agradecimento a todos aqueles que tornaram possível a realização desse trabalho:

Aos meus orientadores Prof.ª Dr.ª Eliana Flávia Sérvulo e Dr. Fernando Oliveira. À professora por ter me recebido muito bem desde o princípio, por abrir as portas do laboratório, por toda a conduta de ensinamentos, carinho, respeito, sugestões e apoio nos momentos mais difíceis que precisei enfrentar durante esse período. Ao Fernando por nunca medir esforços para me ajudar, por me incentivar desde o início, por toda paciência, conselhos, dedicação, comprometimento, disponibilidade de tempo e mentoria. A vocês meu profundo obrigada e o mais sincero desejo de um dia retribuir a ajuda prestada.

Aos meus pais, por terem me dado educação, valores e por sempre me incentivarem. A meu pai (em memória) que me ensinou a ser forte, nunca deixou de me apoiar, acreditar em mim e incentivar meus estudos. À minha mãe, amor incondicional, por toda a preocupação e cuidado. A vocês que, muitas vezes, renunciaram seus sonhos para que eu pudesse realizar o meu, partilho a alegria deste momento.

Aos meus familiares e amigos pelos ouvidos, conselhos e força. Em particular ao meu marido Christiano, um agradecimento muito especial, pelo companheirismo, incentivo, suporte emocional, por acreditar em mim, ajudar-me a seguir em frente e por abraçar meus sonhos.

Aos colegas do laboratório pela colaboração e suporte nas atividades desenvolvidas.

Ao Ângelo da Petrobras pelas amostras de resíduos.

À Prof.ª Dr.ª Cláudia Cunha do CETEM pela análise da tensão superficial.

À Prof.ª Dr.ª Jessie Severo e a Prof.ª Dr.ª Vera Frescura da Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises químicas.

Ao Prof. Dr. Jocinei Dognini do SENAI pelas análises cromatográgicas.

Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino do CETEM pela realização da MEV e Raio x.

E claro, à Deus, por abençoar minha caminhada de vida e colocar pessoas incríveis no meu caminho

Com vocês, queridos, divido a alegria desta experiência.

# RESUMO

AZEVEDO, Daniele Melo Ferreira. **Biolixiviação de lantanídeos como alternativa para valoração de catalisador gasto de FCC e de glicerina bruta residual.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Anualmente, toneladas de resíduos são gerados pelo refino do petróleo, dentre os quais os catalisadores oriundos das unidades do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), cuja produção mundial excede 400 mil toneladas/ano. Por isso e, principalmente, devido a composição química, os catalisadores gastos de FCC (CG-FCC) tem sido uma das principais problemáticas das refinarias de petróleo quanto ao manejo e a gestão ambiental. Uma das estratégias adotadas é o seu tratamento por solventes/ácidos posto que permite uma satisfatória recuperação do metal de interesse a custo reduzido, a depender do agente empregado. No presente estudo, foi avaliada a recuperação de elementos terras raras de CG-FCC, por rotas químicas, bem como bioquímicas com aproveitamento/valorização da glicerina bruta (GB), normalmente descartada como resíduo sólido, visto ser o processo de purificação da GB complexo e oneroso. A caracterização do CG-FCC revelou a presença de elementos terras raras, predominantemente lantanídeo (La). Seguiram-se testes de recuperação química do La que foram realizados utilizando soluções aquosas, 1 mol/L, de ácidos inorgânico ($HNO_3$ e HCl) e orgânico (ácido cítrico $C_6H_8O_7$), da base NaOH e do sal $CaCl_2$. Os resultados obtidos impulsionaram ensaios com quatro linhagens de *Yarrowia lipolytica*, nativas do Brasil, para avaliação da produção de ácidos orgânicos, em particular, ácido cítrico utilizando a GB como principal fonte de carbono. A seguir, um planejamento fatorial completo $2^4$ foi adotado para estimar os efeitos de quatro variáveis na recuperação de La do CG-FCC: densidade de polpa, temperatura, tempo de contato e concentração inicial de GB. Analisados os efeitos das variáveis e interações entre elas, foram conduzidos ensaios para recuperação de La de CG-FCC com lixivias oriundas da fermentação de GB por *Y. lipolityca* IM-UFRJ 50678, livres de células, nas densidades de polpa de 0,1, 0,4, 0,8 ou 1% (m/v). A recuperação de lantânio do FCC-CG variou de 21 a 90%, sendo o máximo alcançado na densidade de polpa de 0,4% a 50 ºC.



**Palavras-chave:** Elementos terras raras, biorrecuperação, reciclagem, catalisador gasto de craqueamento fluido catalítico, glicerina derivada do biodiesel, valorização de resíduos sólidos.

## ABSTRACT

AZEVEDO, Daniele Melo Ferreira. Biolixiviation of lanthanides as an alternative to value the use of spent FCC catalyst and residual crude glycerin. Master dissertation (Chemical and Biochemical Process Engineering) – School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Annually, tons of wastes are generated by petroleum refining, including catalysts from units of fluidized catalytic cracking (FCC), whose worldwide production exceeds 400 thousand tons/year. For this reason, and mainly due to chemical composition, spent catalysts FCC (FCC-SC) have been one of the main problems of oil refineries regarding handling and environmental management. One of the strategies adopted is its solvent/acid treatment that allows a satisfactory recovery of the metal of interest at reduced cost, depending on the agent employed. In the present study, was evaluated the recovery of rare earth elements of FCC-SC by chemical routes as well as biochemical with recovery/valuation of crude glycerin (CG), normally discarded as solid waste, as it is the process of purification of complex CG and costly. The characterization of FCC-SC revealed the presence of rare earth elements, predominantly La. Then La chemical recovery tests were performed using aqueous solutions, 1 mol / L of inorganic acid ($HNO_3$ and HCl) and organic ($C_6H_8O_7$ citric acid), of NaOH base and of $CaCl_2$ salt. The results obtained led to trials with four strains of *Yarrowia lipolytica*, native to Brazil, to evaluate the production of organic acids, in particular, citric acid using CG as the main carbon source. Next, a $2^4$ full factorial experimental design was adopted to estimate the effects of four variables on the La recovery from FCC-SC: pulp density, temperature, contact time, and initial concentration of CG. Analyzing the effects of the variables and interactions between them, assays were conducted to the La recovery from FCC-SC with leaching solutions from CG by *Y. lipolityca* IM-UFRJ 50678 fermentation, cell free, at pulp density of 0.1, 0.4, 0.8 or 1% (m/v). Lanthanum recovery from FCC-SC ranged from 21 to 90%, with the maximum reached at the pulp density of 0.4% and 50 ºC.



**Keywords:** Rare earth elements, biorecovery, recycling, spent cracking catalyst, biodiesel-derived glycerin, solid waste valorization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Reservas terras raras (TRs) em todo o mundo a partir de 2017, por país (em 1.000 toneladas métricas de TRs). .....22
Figura 3-2: Número de publicações concernentes aos elementos TRs no período de 1990 a 2016 .....23
Figura 3-3: Pilar da sustentabilidade: equilíbrio entre os aspectos econômicos, ambientais e sociais. .....28
Figura 3-4: Macroprocessos do refino de petróleo e alguns dos exemplos de alguns processos .....29
Figura 3-5: Esquema de refino do petróleo .....31
Figura 3-6: Reação do craqueamento .....31
Figura 3-7: Esquema de uma unidade de FCC .....34
Figura 3-8: Representação da estrutura química do ácido cítrico .....40
Figura 3-9: Representação do Ciclo do Ácido Cítrico .....42
Figura 3-10: Representação da estrutura química do ácido oxálico .....44
Figura 3-11: Representação da biossíntese do oxálico a partir do oxaloacetato (reação. 1) e do glioxalato (reação. 2) .....46
Figura 3-12: Morfologia microscópica das células de *Yarrowia lipolytica* IM-UFRJ 50678, coradas pela técnica de coloração diferencial de Gram (aumento de 1000x). .....49
Figura 3-13: Representação da estrutura química do glicerol. .....51
Figura 4-1: Esquema para classificação de resíduos sólidos .....56
Figura 4-2: Curva Cinética Experimental .....63
Figura 5-1: Concentração dos principais metais detectados no CG-FCC em função do lucro teórico com a recuperação. .....69
Figura 5-2 A-B: Lixiviação química com emprego de diferentes soluções aquosas de ácidos para recuperação de La de CG-FCC (densidade de polpa 10 g/L) [(A) Influência da temperatura, em 60 min de tempo de contato e; (B) Influência do tempo de contato, a 50°C. .....72
Figura 5-3: Microspopias eletrônicas de varredura (aumento de 1700 x) das amostras de catalisador gasto de FCC. (A) gasto e previamente à biolixiviação e (B) gasto e após à biolixiviação .....76

Figura 5-4: Gráfico de Pareto do planejamento experimental realizado. ..... 79
Figura 5-5: Resíduos brutos da biorrecuperação de La em função dos valores previstos da recuperação. ..... 79
Figura 5-6: Curvas de contorno da biomineração de La (%) como função de: A) temperatura, B) tempo de contato, C) cultivo da levedura em meio mineral suplementado com GB, nas diferentes densidades de polpa estudadas. ..... 81
Figura 5-7: Valoração da glicerina derivada do biodiesel como fonte de carbono para a produção de soluções de lixiviação pela cultura de *Y. lipolityca* IM-UFRJ 50678: A) pH e biomassa e, B) ácido oxálico, ácido cítrico, tensão superficial e glicerol. ..... 85
Figura 5-8: Diagrama Eh e pH para o sistema La-Ce-Al-H2O..... 86
Figura 5-9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (ampliação de 800 X) do catalisador gasto da FCC. (A) antes da biolixiviação e (B) após a biolixiviação ..... 89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: As principais aplicações dos elementos de TRs .....24
Tabela 3-2: Dados de consumo de catalisador em refinaria .....33
Tabela 3-3 - Fungos produtores de ácido cítrico .....47
Tabela 4-1-Matriz expandida do planejamento experimental $2^4$.....61
Tabela 5-1.Caracterização química e fisicoquímica, e classificação dos resíduos de catalisador gasto de craqueamento fluido catalítico (CG-FCC) e da glicerina bruta (GB).....66
Tabela 5-2: Concentração de lixiviados (TCLP*) dos resíduos CG-FCC e GB .....67
Tabela 5-3: Lixiviação química para recuperação de La de CG-FCC (densidade de polpa 10 g/L, 30 °C e 1 h de tempo de contato) .....70
Tabela 5-4 Recuperação de lantânio em testes de lixiviação química de CG-FCC de refinaria de petróleo (densidade de polpa 1%, 30 ± 1 ° C e, 1 h de contato). .....74
Tabela 5-5: Matriz de planejamento experimental fatorial completo $2^4$ .....77
Tabela 5-6- Biolixiviação de La do catalisador gasto com FCC (a 50° C; tempo de contato de 45, 30 ou 15 min).....83
Tabela 5-7: Detecção de ácidos orgânicos durante cultivo de *Y. lipolityca* IM-UFRJ 50678 empregando glicerina bruta como fonte de carbono. .....86

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC - Ácido Cítrico

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AO - Ácido Oxálico

ATCC - American Type Culture Collection

ATP - Adenosina Trifosfato

CG -FCC - Catalisador Gasto oriundo de Craqueamento Fluido Catalítico

EM - Espectometria de Massa

EMP - Embden-Meyerhof-Parnas

EPA - Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente

FAD - Flavina Adenina Dinucleotídeo

FCC - Craqueamento Fluido Catalítico

GB - Glicerina Bruta

GLP - Gás Liquefeito de Petróleo

IM-UFRJ –Instituto de Microbiologia do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Rio de Janeiro

IRM - Imagem de Ressonância Magnética

IUPAC - The International Union of Pure and Applied Chemistry

Laser - Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

NAD - Dinucleótido de Nicotinamida e Adenina

NBR's - Norma Técnica Brasileira

TCA - Ciclo do Ácido Tricarboxilico

TRs - Terras Raras

VMP- Valor Máximo Permitido

Z - Números Atômicos

**SUMÁRIO**

1. **INTRODUÇÃO** ..... 15

2. **OBJETIVOS** ..... 20

2.1. OBJETIVO GERAL ..... 20

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS ..... 20

3. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** ..... 21

3.1. LANTANÍDEOS ..... 21

3.1.1. Aplicações dos lantanídeos ..... 23

3.1.2. Impacto ambiental e importância econômica ..... 25

3.2. VALORAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADE ..... 26

3.3. CRAQUEAMENTO FLUIDO CATALÍTICO ..... 29

3.4. ALTERNATIVAS PARA DESTINAÇÃO AMBIENTALMENTE ADEQUADAS DE CATALISADORES DESATIVADOS DE FCC ..... 35

3.5. LIXIVIAÇÃO QUÍMICA E LIXIVIAÇÃO BIOLÓGICA PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS – ENFOQUE NA RECUPERAÇÃO DE TRs ..... 37

3.6. PRODUÇÃO MICROBIANA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS ..... 39

3.6.1. Ácido cítrico ..... 39

3.6.2. Ácido oxálico ..... 43

3.6.3. Fungos produtores dos ácidos cítrico e oxálico ..... 46

3.7. *Yarrowia lipolytica* ..... 48

3.7.1. Produção de ácidos orgânicos por *Yarrowia lipolytica* ..... 50

3.8. VALORIZAÇÃO DE GLICERINA BRUTA ..... 51

4. **MATERIAS E MÉTODOS** ..... 54

4.1. RESÍDUOS INDUSTRIAIS ..... 54

4.2. CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS ..... 55

4.3. LIXIVIAÇÃO QUÍMICA DE LANTANÍDEOS DE CATALISADORES GASTOS DE FCC....58
4.4. PROSPECÇÃO DE LINHAGENS DE *Yarrowia lipolytica* À RECUPERAÇÃO DE La DE CG-FCC....59
4.5. SELEÇÃO DE VARIÁVEIS À BIOLIXIVIAÇÃO DE La DE FCC-CG....60
4.6. OTIMIZAÇÃO DA BIOLIXIVIAÇÃO DE La DE FCC-CG....62
4.7. ANÁLISES ESTATÍSTICAS....62
4.8. MONITORAMENTO DO PROCESSO FERMENTATIVO....62
4.8.1. pH....62
4.8.2. Quantificação celular....63
4.8.3. Quantificação e identificação dos ácidos orgânicos....64
4.8.4. Tensão superficial....64
4.8.5. Concentração de lantanídeos e outros elementos na lixívia....65
4.8.6. Concentração de glicerol....65
5. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**....65
5.1. CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ESTUDADOS 65
5.2. IDENTIFICAÇÃO DE OPORTUNIDADES/CARACTERÍSTICAS PARA VALORAÇÃO DOS RESÍDUOS....68
5.3. LIXIVIAÇÃO QUÍMICA DO CG-FCC: TESTES PRELIMINARES....70
5.4. PROSPECÇÃO DE LINHAGEM DE *Y. lipolityca* PARA RECUPERAÇÃO DE La....73
5.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL $2^4$ - SELEÇÃO DE VARIÁVEIS....77
5.6. OTIMIZAÇÃO DA BIORRECUPERAÇÃO DE La....83
6. **CONCLUSÃO**....90
6.1. SUGESTÕES....90
6.2. DIVULGAÇÃO DA DISSERTAÇÃO....91
7. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**....91

# 1. INTRODUÇÃO

O refino do petróleo, após sua extração dos campos, é fundamental para a transformação da mistura complexa de hidrocarbonetos em frações específicas de interesse comercial (PINTO; MORO, 2000). Basicamente, o processamento do petróleo em refinarias compreende quatro macroprocessos: separação, conversão, tratamento e serviços, utilidades e processos auxiliares (MAPLES, 2000; JONES e PUJADÓ, 2008); destacando-se os processos de conversão pela elevada rentabilidade e sustentabilidade (COSTA *et al*., 2004; COSTA, 2009). Dentre os processos de conversão, as unidades de craqueamento fluido catalítico (*fluid catalytic cracking*, FCC) são as de maior importância visto serem responsáveis pelas transformações de frações de baixo valor comercial em produtos valiosos como a gasolina e o GLP (AUGUSTO; SILVA, 2007).

As unidades FCC são altamente dependentes de catalisadores como principal insumo (VOGT; WECKHUYSEN, 2015), sendo os catalisadores ácidos sólidos, à base de zeólitas, os mais utilizados mundialmente. Zeólitas, conforme definição clássica, são aluminossilicatos microporosos cristalinos hidratados de estrutura aberta, com unidades básicas formadas por tetraedros de $SiO_4$ e $AlO_4$, que se ligam entre si por um átomo de oxigênio (KUMAR, 2012). Muitas vezes, os catalisadores de FCC são impregnados com concentrações de elementos terras raras (TRs), na forma de óxidos ou cloretos, buscando aumentar a estabilidade térmica e a atividade catalítica e, deste modo, a eficiência e a seletividade do processo catalítico.

Com o uso, os catalisadores vão perdendo atividade catalítica bem como especificidade, particularmente os de FCC, devido sobretudo à formação de coque na sua superfície, e à impregnação de metais constituintes do petróleo, em particular níquel e vanádio (ERQUIZE, 2000; BEOLCHINI *et al*., 2010). Logo, tornam-se necessárias medidas para reestabelecer a capacidade de catálise destes materiais e, por conseguinte, o seu reuso. Por exemplo, a remoção do coque pode ser realizada pela combustão na presença de ar (SPEIGHT, 2006).

Entretanto, o reuso ou o reaproveitamento do catalisador não é indefinido, sendo o número de vezes dependente das atividades operacionais, dos constituintes químicos e do processo empregado na sua fabricação (CHIRANJEEVI, 2010). A

desativação irreversível dos catalisadores pode ocorrer por sinterização do componente ativo, colapso da estrutura cristalina e/ou envenenamento por compostos metílicos da carga. Neste momento, os catalisadores não mais servem ao processo devendo ser substituídos por novos e, então, são descartados como resíduos, recebendo as seguintes denominações: catalisadores gastos, catalisadores exauridos, catalisadores esgotados, e catalisadores rejeitados.

Costa *et al*. (2004) reportam que uma refinaria de capacidade média, no Brasil, descarta mensalmente, cerca de 490 toneladas de catalisadores gastos de FCC, sendo que a quantidade de finos de catalisador monta a unidades de toneladas por dia. Portanto, o refino de petróleo gera grandes quantidades de resíduos que, de acordo com a Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA), geralmente, é classificado como não-perigoso e não-inerte, Classe II A, segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004). Porém, a literatura também os aponta como Classe II B, inerte, segundo os testes de lixiviação e solubilização normatizados pelas NBR's 10.005 e 10.006, e até mesmo como resíduos perigosos classe I, em razão do teor de metais pesados, presença de substâncias cancerígenas no coque depositado, e acidez (ABNT, 2004; VALT, 2012).

Existem tecnologias desenvolvidas para uma adequada destinação dos catalisadores. Segundo Afonso (2006), no Brasil é principalmente adotado o coprocessamento de catalisadores com cimento. Outra estratégia é a recuperação de metais, haja vista a presença de terras raras (TRs) nos catalisadores, cujo emprego é do interesse na manufatura de diversos bens como, por exemplo, telas de computadores, celulares e *tablets*, no processo de produção da gasolina, GLP, nafta, assim como na fabricação de painéis solares.

Dentre os TRs, os lantanídeos ou lantanoides formam um grupo de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem a tabela periódica, compreendendo desde o número atômico (Z) 57 (Lantânio, La) até o 71 (Lutécio, Lu), incluindo-se o ítrio (Y, Z=39) e o escândio (Sc, Z=21), conforme reporta Martins e Isolani (2005). São exemplos das várias aplicações dos lantanídeos: (i) em associação com ferro fundido são usados na fabricação de tubos de pressão, componentes automobilísticos, chapas e tubulações para gases e óleos; (ii) como cocatalisadores, por incrementar a atividade, seletividade e estabilidade térmica do material, no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento

de emissões automotivas e em processos de craqueamento de frações do petróleo (estabilização de zeólitas); (iii) na fabricação de vidros de alta qualidade óptica, como as lentes de precisão; e, (iv) na fabricação de ímãs para uso em motores, relógios, tubos de micro-ondas, memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética, entre outros (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Alguns estudos indicam ser a lixiviação química, com emprego de ácidos inorgânicos ou orgânicos, e a biolixiviação alternativas promissoras para a recuperação de metais, em geral (JADHAV *et al.,* 2018; MUDDANNA *et al*., 2019). No entanto, em contraste aos processos químicos, os processos biotecnológicos não exigem temperaturas e pressões elevadas e, por isso, são considerados mais atraentes do ponto de vista econômico (BAYRAKTAR, 2005; AUNG; TING 2005; HASSANIEN *et al.,* 2014; AMIN *et al*., 2014).

Embora existam muitas pesquisas sobre a recuperação de TRs de alguns resíduos (por exemplo, baterias Ni-MH, escórias de polimento de vidros e vidros ópticos) e também sobre a incorporação de catalisadores gastos nas indústrias do cimento, de cerâmica e como componentes em misturas asfálticas, são escassos os artigos que tratam da recuperação de lantanídeos de catalisadores gastos de FCC (BINNEMANS *et al.*, 2013; INNOCENZI *et al*., 2015, FERELLA *et al*., 2016, VELÁZQUEZ *et al*., 2016). Cabe ainda destacar que a literatura científica consultada não apresenta dados para recuperação de TRs a partir de catalisadores gastos de FCC por ação do ácido cítrico, muito menos empregando mosto resultante da fermentação de glicerina bruta, como única fonte de carbono, por *Yarrowia lipolytica*. A glicerina bruta é outro resíduo industrial abundante no Brasil e em outros países produtores de biodiesel, que vem sendo intensamente estudado para fins de obtenção de bioprodutos (IMANDI et al., 2007; BAUER; HULTEBERG, 2012; SIVASANKARAN et al., 2015).

Nos últimos tempos, é notória a ascensão dos biocombustíveis na matriz energética mundial, uma vez que são biodegradáveis, e, comparativamente aos combustíveis fosseis, os processos são mais limpos com geração de menor nível de gases de emissão (ZOU, 2017). Dentre os biocombustíveis, o biodiesel desponta visto as propriedades carburantes comparáveis às do óleo diesel.

No Brasil, a produção de biodiesel advém de processo de transesterificação, relativamente simples, que gera ésteres de ácidos graxos (biodiesel) muito semelhantes aos constituintes do óleo diesel (MA; HANNA, 1999). Em sua maioria, a obtenção de biodiesel se dá pela transformação dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais, inclusive residuais, em moléculas menores de ésteres de ácido graxo a partir de um agente transesterificante (álcool primário) e um catalisador (base ou ácido). Portanto, o biodiesel consiste de mono-alquil ésteres de ácidos graxos derivados de fontes renováveis. No entanto, além do biodiesel (produto principal), a reação de transesterificação gera volumes consideráveis de glicerina bruta (GB), também denominada glicerina residual, glicerina derivada ou coproduto do biodiesel, glicerol bruto, glicerina loira ou glicerina marrom (WEST, 2012). Um mol de glicerol é gerado para cada três moles de ésteres metílicos, ou seja, a glicerina bruta equivale a aproximadamente 10% da massa total de biodiesel produzido. Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2018), somente no Brasil em 2017, mais de 374 mil $m^3$ de GB foram produzidos como subproduto da síntese industrial do biodiesel. Além disso, a ANP reporta que houve um aumento anual de produção de biodiesel de cerca de 9,5%, quando comparados os dados 2017 e 2016 (ANP, 2018).

O termo glicerina, genericamente, se aplica a produtos comerciais que contêm mais de 80% de glicerol, que por sua vez, é uma *commodity* química de forte apelo no mercado global face as inúmeras aplicações na indústria. Como exemplos, as indústrias de cosméticos e de fármacos, onde o glicerol é usado principalmente como umectante. Os demais constituintes da glicerina são álcoois (não reagidos), traços de catalisador, água, sais, metais pesados, oriundos, por exemplo, dos processos de corrosão das tubulações e reatores, e outras impurezas. Logo, a recuperação do glicerol da glicerina bruta depende de etapas posteriores, onerando e, por conseguinte, inviabilizando o tratamento. Donde, normalmente, é comum o descarte da glicerina bruta como resíduo sólido. A destinação final adotada é a incineração e o coprocessamento em fornos de cimento, o que concorre para o aumento do custo total de produção do biodiesel (OLIVEIRA *et al*., 2016). Às restrições econômicas pesa ainda o aspecto ambiental, visto o aumento crescente do uso de biodiesel no Brasil, a exemplo de outros países, resultando em

quantidades maciças de glicerina bruta, muito superiores as necessidades globais de glicerol.

O cenário apresentado destaca a necessidade de implementar estratégias para valoração tanto do catalisador de FCC quanto da GB (GARLAPATI *et al*., 2016, YANG *et al*., 2012). Tem-se ainda que, independentemente do processo industrial, a gestão ambiental adequada dos resíduos tem como meta minimizar os efeitos adversos de eventos de contaminação ambiental ou danos à saúde humana. Além disso, a associação das indústrias ao conceito de desenvolvimento sustentável e a redução dos custos relacionados às operações de armazenamento, transporte e tratamento de resíduos são preocupações contemporâneas e relevantes, tanto do setor industrial, como do setor acadêmico. Há ainda preocupação em nível econômico-estratégico, considerando que o teor de metais valiosos em catalisadores gastos é muitas vezes maior do que o encontrado nos minérios. Assim, a recuperação de metais de catalisadores gastos pode garantir o fornecimento de metais de valor comercial e, consequentemente, reduzir a dependência de fornecedores externos e a degradação de novas áreas por meio de atividades de mineração. Portanto, além de ser economicamente vantajosa, a recuperação de metais de catalisadores gastos se enquadra no conceito de desenvolvimento sustentável.

Em suma, a quantidade de resíduo de catalisadores gastos de FCC, o potencial de uso de lantanídeos, e os aspectos de sustentabilidade requeridos ao setor de óleo e gás associados a processos biotecnológicos motivaram a elaboração dessa pesquisa. O trabalho segue estruturado em quatro partes básicas: na primeira apresentando os objetivos, seguida de uma revisão bibliográfica, como forma dar um sucinto embasamento teórico e o aporte de dados da literatura científica para análise e discussão dos resultados obtidos, que estão na quarta parte, após o capítulo abrangendo os materiais e métodos utilizados e, finalizando, as conclusões de modo a contemplar os objetivos propostos.

# 2. OBJETIVOS

## 2.1. OBJETIVO GERAL

Recuperar terras raras (TRs) de catalisadores gastos de unidades FCC (CG-FCC) por biolixiviação indireta, com emprego de meio fermentado por linhagem de *Yarrowia lipolytica*, nativa do Brasil, com base na valoração da glicerina bruta oriunda da produção industrial de biodiesel, cujo destino era o descarte como resíduo.

## 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral supracitado, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Comparar soluções lixiviantes, à base de ácidos orgânicos e inorgânicos, bases e sais, na extração de TRs de CG-FCC;

- Realizar prospecção de linhagens de *Y. lipolytica* para avaliar o caldo fermentado mais eficaz para remoção de TRs de CG-FCC;

- Selecionar variáveis relevantes ao processo de recuperação de TRs de CG-FCC a partir de biolixiviação indireta, empregando meio fermentado por linhagem de *Y. lipolytica* selecionada, mediante planejamento experimental;

- Avaliar o processo de biolixiviação indireta, com valoração de resíduo industrial (GB) por processo biotecnológico, para recuperação de TRs de catalisadores gastos de unidades FCC, nas melhores condições determinadas para as variáveis estimadas como importantes para o processo.

# 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 3.1. LANTANÍDEOS

Os lantanídeos, ou lantanoides correspondem a uma série de 15 elementos pertencentes ao sexto período da tabela periódica, abrangendo lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), cujos números atômicos (Z) variam de 57 (La) à 71 (Lu) (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992). Estes quinze metais, juntamente com o escândio (Sc, Z=21) e o ítrio (Y, Z= 39), fazem parte de um grupo de dezessete elementos, quimicamente semelhantes entre si, conhecidos como “Terras Raras ou Elementos Terras Raras”, do acrônimo TRs ou ETR em português, e RE ou REE (*Rare Elements or Rare Earth Elements*), em inglês (MARTINS; ISOLANI, 2005). Os elementos TRs ocorrem na crosta terrestre, a exceção do Pm (Z=61), que é bastante instável e escasso na natureza, e, por isso, normalmente a sua obtenção se dá por síntese química.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) recomenda a designação “terras raras” para a classificação dos 17 elementos (15 Lantanídeos, Sc e Y), embora, segundo alguns autores, o termo não seja mais considerado apropriado para descrevê-los (CONNELLY *et al*., 2005; SILVA *et al*., 2014). O termo “terra rara” surgiu no século XVIII, sendo “terra” adotado para descrever o aspecto terroso dos óxidos destes elementos, quando foram encontrados; enquanto o termo “rara” se deve ao fato de que, inicialmente, alguns foram apenas descobertos em minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, envolvendo uma metodologia de separação consideravelmente complexa. Mas, cabe destacar que, alguns TRs ocorrem mais abundantemente do que determinados metais como ouro, prata e platina (SERRA 2015). Por exemplo, cério (Z=58), o TR reconhecidamente mais abundante, tem ocorrência similar à do cobre e maior do que à do cobalto, chumbo e estanho. Já o túlio (Z= 69), o TR mais escasso, é mais abundante do que o iodo, o mercúrio e o bismuto. O elemento escânio, o mais caro, é mais abundante do que o chumbo e o lítio (FORSYTH; HINTON, 2014). No entanto, embora abundantes, esses elementos se encontram tipicamente dispersos na crosta terrestre, ou seja, não são facilmente encontradas jazidas com elevadas concentrações de TRs. Além

disso, os TRs possuem propriedades geoquímicas semelhantes a outros elementos não lantanídeos constituintes dos minérios e, em geral, ocorrem como óxidos, em mistura. Logo, as operações para identificação, separação e exploração requerem variadas tecnologias e etapas, diferentemente dos outros elementos químicos, onerando estes processos.

Os TRs podem ser encontrados como constituintes de rochas carbonáticas, granitos, pegmatitos e silicatadas. Porém, a literatura reporta que estes elementos ocorrem em mais de 250 diferentes tipos de minerais, sendo 55 desse total considerados os mais comuns, incluindo Monazita, Bastnasita, Xenotima, Gadolinita, Fluocerita e Loparita (VIEIRA; LINS, 1997).

Como ilustrado na Figura 3.1, as reservas dos metais terras raras encontram-se espalhadas pelas mais distintas regiões do globo terrestre, com aproximadamente 37% da ocorrência na China (maior reserva) e 18% no Brasil. Cabe ainda ressaltar que, no nosso país, apenas as Monazitas dos cordões litorâneos e depósitos aluvionares já foram objetos de lavra para efetiva produção (LOUREIRO, 2013). A importância dos elementos TRs é indiscutível se analisado o crescente número de publicações no tema nos últimos 25 anos divulgado pelo site scorpus.com, conforme Figura 3.2.

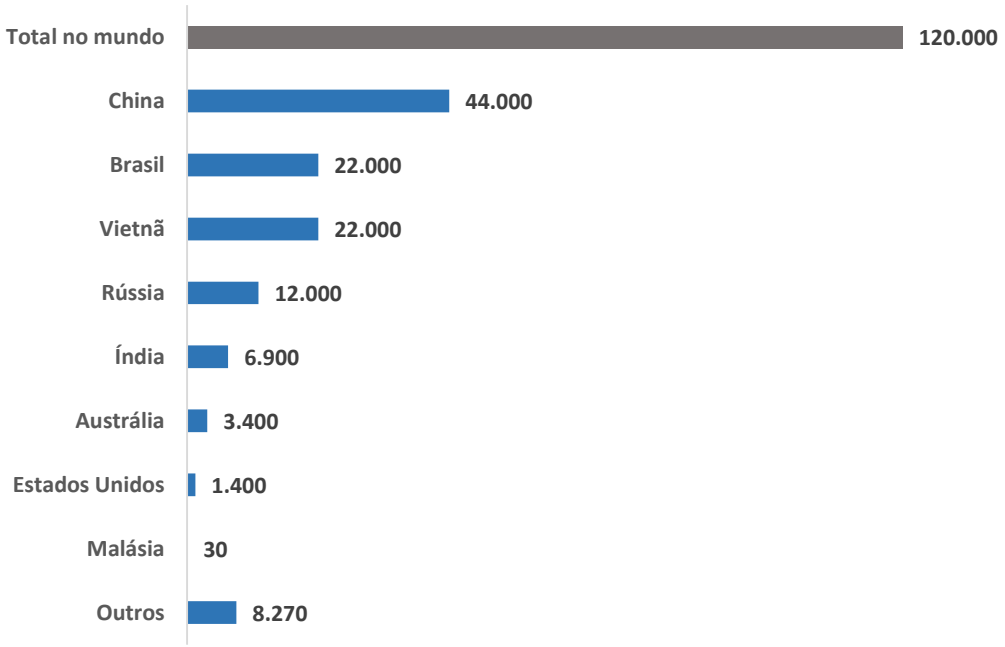


Figura 3-1: Reservas terras raras (TRs) em todo o mundo a partir de 2018, por país (em 1.000 toneladas métricas de TRs).

Adaptado de: The Statistics Portal (2018).

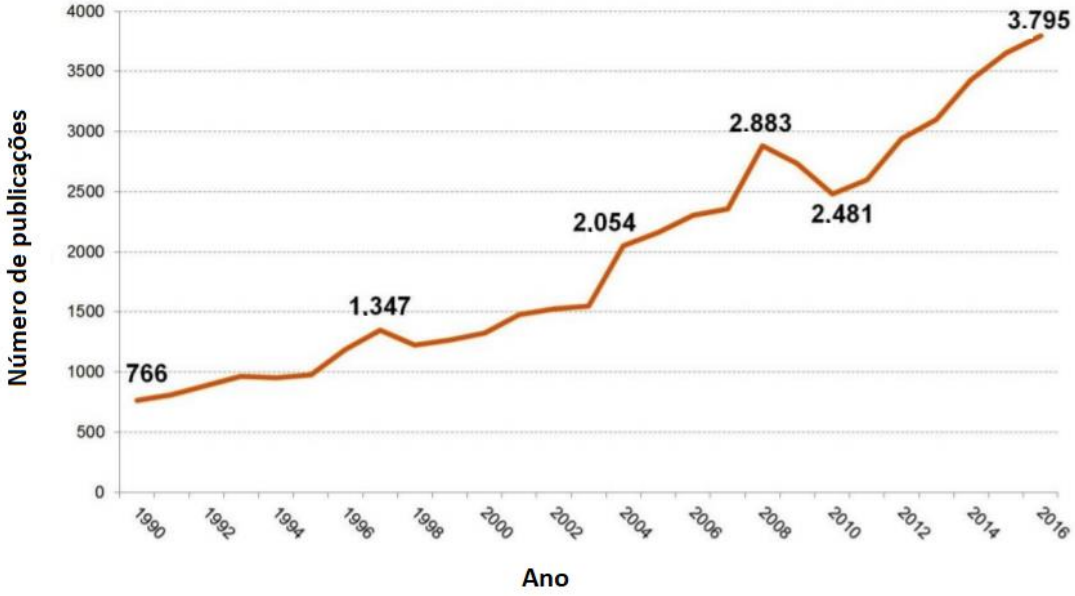


Figura 3-2: Número de publicações concernentes aos elementos TRs no período de 1990 a 2016
Fonte: Site scopus.com.

### **3.1.1.** Aplicações dos lantanídeos

As aplicações dos lantanídeos variam bastante, desde usos bem simples, como por exemplo, na produção de *mischmetal*[1] para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas (MARTINS; ISOLANI, 2005), ou mais nobres, em indústrias de ponta, para confecção de telas sensíveis ao toque, painéis solares, e catalisadores para o refino do petróleo (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013).

Até os anos 80, a catálise compunha a parcela mais significativa das aplicações industriais dos TRs (LEMOS, 2015). Nesse caso, eram usados óxidos dos TRs, de fórmula geral $R_2O_3$. Segundo Bentlin (2012), os TRs continuam a ser usados em processo de catálise, no entanto, têm sido cada vez mais investigados como cocatalisadores em aplicações comerciais, posto que sua adição ao material

[1] Mischmetal é uma mistura de elementos de transição interna, normalmente composta por Ce, associado a La, Nd, Pr e outros, nas proporções em que ocorrem naturalmente nos minérios. É utilizado desde o início do século XX numa liga de aproximadamente 65%Mischmetal e 35%Fe em pedras-de-isqueiro (BARRETT; DHESI, 2001)

catalítico melhora sua atividade e sua seletividade, bem como sua estabilidade térmica.

Mais recentemente, os lantanídeos, além da aplicação em catalisadores, têm ganhado grande importância devido as variadas aplicações no desenvolvimento de produtos de alta tecnologia. Destaca-se o uso em sistemas biológicos, monitores (telefones celulares, tela de computadores, televisão tela plana), vidros, materiais cerâmicos, dispositivos nucleares, materiais luminescentes (fósforos), ímãs permanentes, *lasers*, ligas metálicas, ligas para anodos de bateria, materiais para polimento na fabricação de pilhas e baterias do tipo Ni-MH, no tratamento de emissões automotivas, e no craqueamento do petróleo. A Tabela 3.1 destaca os elementos Terras Raras e respectivas aplicações.

Tabela 3-1: As principais aplicações dos elementos de TRs

| **Elemento** | **Aplicações** |
|---|---|
| Escândio | Indústria aeroespacial, setor nuclear, iluminação, fabricação de bastões de *baseball* e supercondutores. |
| Ítrio | Capacitores, fosforescentes para televisores coloridos, radares e supercondutores. |
| Lantânio | Catalisadores em refinarias de petróleo e industrias petroquímicas. |
| Cério | Catalisadores automotivos e para refino de petróleo, cerâmicas, vidros, *mischmetal*, fósforos, pós para polimento. |
| Praseodímio | Cerâmicas, vidros e pigmentos. |
| Neodímio | Catalisadores, filtros infravermelho, lasers, ímãs permanentes, pigmentos. |
| Promécio | Fósforos, miniaturas de baterias nucleares e dispositivos de medida |
| Samário | Filtros de micro-ondas, aplicações nucleares e ímãs permanentes. |
| Európio | Fósforos |
| Gadolínio | Cerâmicas, vidros, detecção ótica e magnética, visualização de imagens em medicina |
| Térbio | Fósforos. |
| Disprósio | Cerâmicas, fósforos e aplicações nucleares. |
| Hólmio | Cerâmicas, lasers e aplicações nucleares. |
| Érbio | Cerâmicas, coloração de vidros, fibras óticas, lasers e aplicações nucleares. |
| Túlio | Tubos de feixes eletrônicos e visualização de imagens médicas |
| Itérbio | Indústrias química e metalúrgica. |
| Lutécio | Cintiladores de cristal único. |

Fonte: Extraído e adaptado de BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (2010).

Os TRs são também designados como “elementos verdes” devido a possibilidade de emprego em equipamentos como magnetos de turbinas de

geradores eólicos, veículos elétricos e híbridos, trem magnético, dispositivos de controle de emissões atmosféricas de carros e lâmpadas de baixo consumo de energia (BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2010).

### 3.1.2. Impacto ambiental e importância econômica

A atividade de exploração e processamento de minerais é apontada como uma das principais causas de impactos ambientais antrópicos (DUDKA; ADRIANO, 1997; HALDAR, 2013), considerando a intensa quantidade de resíduos gerados, degradação de solos e modificação de paisagens (MORAES; SEER, 2013). Em geral, a lavra de TRs faz uso de produtos altamente corrosivos, como, por exemplo, ácido sulfúrico e soda cáustica, e deve-se ainda levar em conta a radioatividade de alguns TRs, por ocorrerem como elementos radioativos em algumas jazidas (FILHO *et al.*, 2014). Portanto, durante a exploração, pode haver contaminação do subsolo e lençóis freáticos, assim como redução da fertilidade do solo, causando efeitos adversos ao ambiente e a saúde, além de criar condições improprias às atividades sociais e econômicas.

Segundo reportagem publicada no Jornal Folha de São Paulo (2013), a China vem enfrentando problemas ambientais causados por atividades de exploração de TRs por conta da radioatividade. A matéria reporta que no norte da China, perto da fronteira com a Mongólia, existem vazamentos de rejeitos radioativos por causa da exploração de minas de TRs que têm concorrido para a contaminação do subsolo, com pluma avançando em direção a um rio que é fonte de água para mais de 150 milhões de pessoas. De fato, o impacto ambiental dessa atividade virou uma questão comercial internacional, o que compeliu a China a gastar bilhões de dólares para mitigar os danos causados. Para executar a reabilitação das áreas contaminadas e auxiliar no combate à poluição, a China (maior produtor mundial) impôs tarifas e limites anuais para exportações de TRs, da ordem de toneladas, em seu território. O aumento dos impostos aliado à limitação de exploração, no país asiático, levou a redução do suprimento de TRs para as empresas no exterior e, consequentemente, aumento dos preços dos TRs.

Enquanto isso, de acordo com Sousa Filho e Serra (2015), no Brasil os lantanídeos têm despertado grande interesse econômico devido a constatação da

vulnerabilidade econômica que a dependência por esses recursos poderá trazer no futuro próximo. Logo, trata-se de um tema relevante e estratégico para vários países pois a limitação de acesso aos TRs pode impactar a matriz energética, em especial o refino de petróleo, a geração de energia eólica, e, inclusive, o uso e a fabricação de veículos híbridos.

Este cenário evidencia ser o aproveitamento dos depósitos de terras raras um plano estratégico, caracterizado por elevadas cifras. No entanto, poucos estudos têm sido realizados no Brasil, quer de viabilidade econômica, quer de licenciamento ambiental ou mesmo quanto ao processo produtivo. Além disso, é importante frisar que não há grandes expectativas de se ter acesso à grandes reservas de TRs no Brasil pois muitas ocorrências estão localizadas ao longo da costa, onde não há permissão para novas lavras, seja por questões de preservação ambiental, populacional, ou ainda por se tratar de área indígena ou de interesse arqueológico (LANDGRAF, 2011).

No passado, não havia incentivos relevantes para o desenvolvimento de tecnologias para reciclagem ou recuperação de TRs. Porém, devido à produção praticamente centralizada na China, à tarifação/taxação, aos limites de exploração, à tendência de aumento da demanda mundial, além do elevado impacto ambiental, justificam-se buscas por alternativas para recuperação desses elementos a partir de resíduos sólidos. Deve-se, ainda, atentar para a necessidade de execução de processos sustentáveis, que busquem maximizar ações de reciclagem, reutilização, recuperação e redução da geração de resíduos.

## 3.2. VALORAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADE

O destino final de resíduos sólidos é um dos principais dilemas da sociedade contemporânea. Dar uma destinação correta a milhões de toneladas de resíduos que a civilização atual produz (provenientes de residências, industrias, comércios, dentre outros) é um dos maiores desafios do século XXI. Esse problema é agravado com a falta de tecnologias adequadas à destinação dos resíduos (BROLLO; SILVA, 2016).

No Brasil, a Lei 12.305, de 02/08/2010, que institui a política nacional de resíduos sólidos, estabelece a obrigatoriedade sobre a gestão dos resíduos sólidos e designa as responsabilidades (BRASIL, 2010). Essa Lei exige, ainda, que o setor industrial implemente a reciclagem em seus processos, bem como a destinação ambientalmente adequada dos resíduos e rejeitos gerados. De acordo com a citada Lei, denominam-se:

a) resíduos sólidos: "material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d'água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível"

b) rejeitos: "resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada"

Considerando a necessidade da manutenção de condições para a vida no planeta, aspectos de imagem e reputação das Instituições (públicas e privadas), atendimento à legislações e normas, emerge o conceito de valorização de resíduos sólidos, o qual consiste em agregar valor àquilo que normalmente seria descartado. Destaque-se a definição de resíduos sólidos descrita na Legislação Brasileira, em consonância com a legislação internacional aplicável em alguns países e áreas internacionais, como oceanos, por exemplo, (BRASIL, 2010).

Dentre os processos de valoração de resíduos sólidos pode-se citar: o reaproveitamento, reciclagem, compostagem, reaproveitamento energético e o coprocessamento. A valoração promove uma série de benefícios econômicos, sociais e ambientais, indo de encontro com o conceito atual de sustentabilidade.

A construção do conceito atual de desenvolvimento sustentável teve seu ápice de discussão política na Rio 92 e, continuou durante a Cúpula Mundial sobre o Desenvolvimento Sustentável, da ONU, realizada em Joanesburgo, África do Sul, em 2010. A Declaração de Joanesburgo estabelece que o desenvolvimento

sustentável, também denominado sustentabilidade, se baseia em três pilares entrelaçados: desenvolvimento econômico, desenvolvimento social e proteção ambiental (ONU, 2010). Pressupõe-se, ainda, que não possa haver desequilíbrio, ou mesmo sobreposição dos pilares para alcançar a sustentabilidade. O predomínio de qualquer um dos pilares acaba desvirtuando o conceito a favor de interesses de grupos, o que não é do interesse da humanidade, como pode ser visto na Figura 3.3.

Figura 3-3: Pilar da sustentabilidade: equilíbrio entre os aspectos econômicos, ambientais e sociais.
Fonte: Adaptado de Bureau Veritas (2018) e ONU (2010)

Considerando o conceito de sustentabilidade, a recuperação de TRs de resíduos sólidos se torna atrativa, uma vez que busca minimizar os impactos ao meio ambiente, evitando a exploração de novas minas para extração desses elementos. Ainda promove o desenvolvimento social, como a geração de empregos, além de ser viável no âmbito econômico (por utilizar matéria-prima de baixo custo – os resíduos sólidos).

## 3.3. CRAQUEAMENTO FLUIDO CATALÍTICO

A refinaria de petróleo compreende um conjunto de operações que visam transformar as frações de hidrocarbonetos de mais baixo valor em frações de alto valor agregado. Resumidamente, as etapas do refino de petróleo podem ser segmentadas em quatro macroprocessos: separação, conversão, tratamento e serviços, utilidades e processos auxiliares (MAPLES, 2000; JONES; PUJADÓ, 2008), conforme ilustra a Figura 3.4. No entanto, embora possuam o mesmo objetivo, as plantas de refino não desenvolvem processos idênticos; basicamente, as variações se devem ao tipo de petróleo a ser processado e ao arranjo das unidades de processo e de serviços.

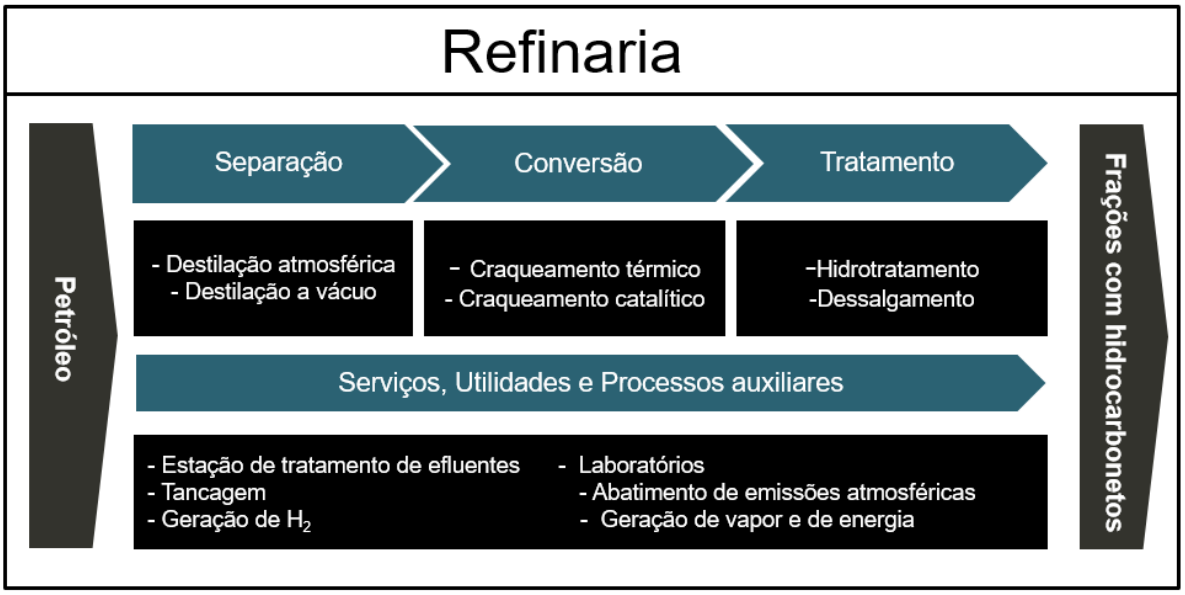


Figura 3-4: Macroprocessos do refino de petróleo e alguns dos exemplos de alguns processos
Fonte: Próprio Autor

Dentre os processos do refino, se destacam os de conversão dada a rentabilidade (COSTA *et al*., 2004; COSTA, 2009). Tais processos recebem como carga frações de baixo valor agregado, oriundas dos processos de separação, e produzem frações de alto valor agregado como, por exemplo, a nafta enviada à petroquímica e a gasolina enviada às distribuidoras de combustíveis (COSTA, 2009).

No início das operações de craqueamento, o craqueamento térmico foi capaz de suprir as necessidades do refino, porém havia grandes problemas operacionais devido à elevada formação de coque pelas condições severas do processo. Em

1936, entrava em operação o primeiro processo de craqueamento catalítico em leito fixo, patenteado por “Houdry Process Corporation”, na refinaria de Marcos Hook, em New Jersey, EUA (CAMARGO, 2006).

Desde então, pesquisas têm sido realizadas evoluindo tanto na síntese de novos catalisadores, quanto nos aspectos de engenharia de reatores heterogêneos com emprego do leito fluidizado (COSTA *et al*., 2004). Entende-se por leito fluidizado a condição de processo em que as partículas do catalisador (ou sólidos) ficam suspensas no seio do reator, girando em torno do seu próprio eixo, o que permite que permaneçam em equilíbrio dinâmico com a carga processada. Assim, além do maior contato, o catalisador não decanta e não é arrastado pelas tubulações superiores e de exaustão, reduzindo, também os processos de desativação (CAMARGO, 2006; COSTA, 2009).

As unidades de craqueamento fluido catalítico (FCC) tem destaque entre as demais de conversão, pois recebem como carga, além de frações de baixo valor agregado, alguns resíduos de outras unidades e, dessa forma, aumentam tanto a rentabilidade quanto a sustentabilidade do refino (FERELLA *et al*., 2016). O craqueamento catalítico é um dos processos mais empregados entre os vários tipos de craqueamento existentes visto ocorrer em temperaturas e pressão mais brandas comparado ao craqueamento térmico, sendo o catalisador, considerado o elemento principal do processo (COSTA *et al*., 2004).

Em geral, unidades de FCC estão instaladas logo após as colunas de destilação à vácuo, que recebem produtos vindos do fundo da coluna de destilação atmosférica e também óleo cru, conforme mostra a Figura 3.5.

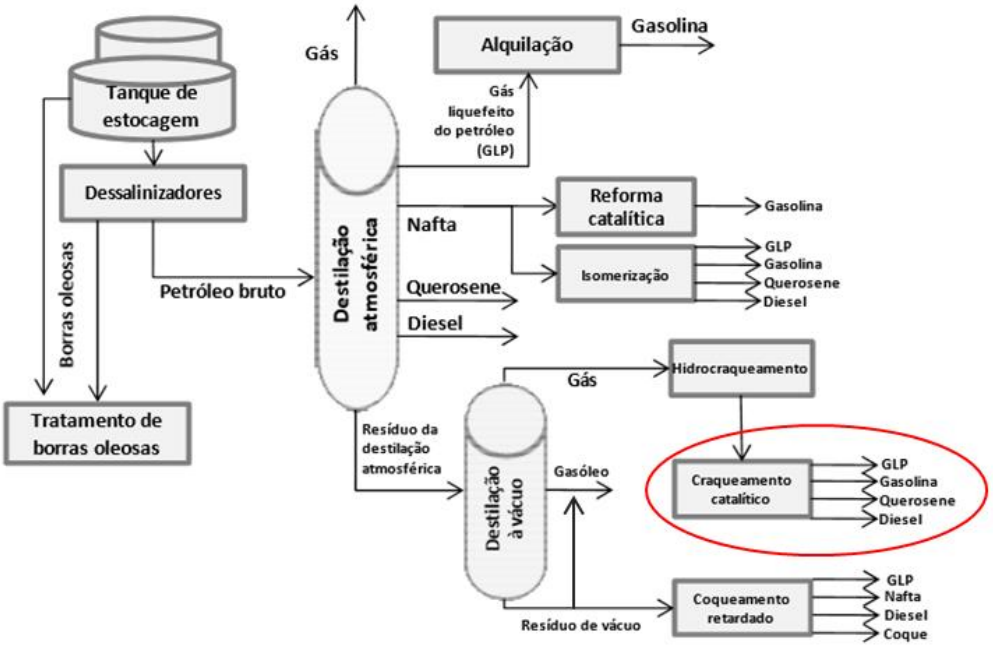


Figura 3-5: Esquema de refino do petróleo
Fonte: Adaptado de Silva (2013).

Os processos FCC buscam promover rupturas das ligações C-C das moléculas de hidrocarbonetos, diminuindo, portanto, a massa molecular (Figura 3.6), e aumentando os rendimentos de frações de maior valor agregado (frações mais leves), como, por exemplo, gasolina, diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP).

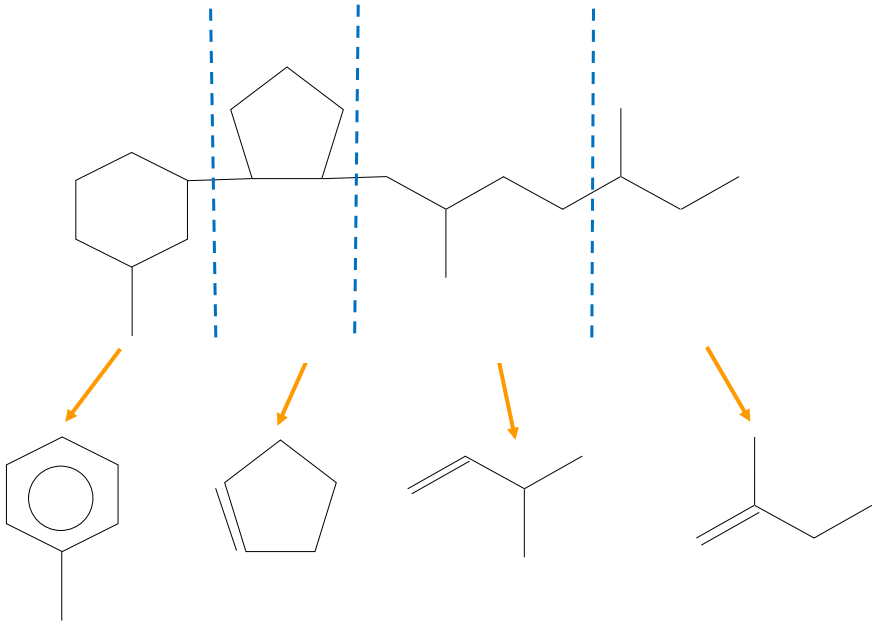

Figura 3-6: Reação do craqueamento
Fonte: Adaptado de Camargo (2006).

Os catalisadores de craqueamento comerciais são espécies multicomponentes que contém, basicamente um componente ativo (zeólita[2]), uma matriz ativa (caulim ou alumina), uma matriz inerte (argila) e um sistema colante (sol ou gel de sílica-alumina). A zeólita, como discutido por Corma (1992), confere ao catalisador de FCC as propriedades de aumento da área superficial, estabilidade térmica e seletividade para conversão. Já a matriz confere as propriedades de acidez, melhoria da resistência ao "envenenamento" por metais oriundos das cargas ou equipamentos e, também, resistência mecânica (COSTA *et al*., 2014; CAMARGO, 2006). Com raras exceções, os catalisadores comerciais para craqueamento são baseados em combinações de sílica ($SiO_2$) e alumina ($Al_2O_3$), ou seja, aluminossilicatos sintéticos ou naturais.

O componente ativo do catalisador, uma zeólita com estrutura faujasita[3], vem sendo continuamente modificado com o objetivo de melhorar a estabilidade e a atividade intrínseca, as quais afetam sobremaneira o seu desempenho catalítico. Dentre as modificações já realizadas, se destaca a introdução dos TRs na zeólita, por troca iônica, seguida de uma calcinação, a qual possibilitou o aumento da estabilidade e da atividade (BAPTISTA, 2005).

De acordo com Baptista (2005), Abadie (2011) e Brasil (2012), as principais funções do catalisador de FCC são: promover as reações do craqueamento em condições de pressão e temperatura muito mais baixas do que as requeridas no craqueamento térmico; transportar o coque (substância que se assemelha ao carvão, constituído quimicamente por carbono e que se deposita sobre a superfície catalítica das zeólitas, bloqueando seus sítios ativos) depositado na sua superfície para o regenerador, onde será queimado, gerando calor; e atuar como agente de transferência de calor, retirando-o da zona de combustão e utilizando-o para aquecer e vaporizar a carga, elevando sua temperatura para possibilitar e manter as reações de craqueamento.

---

[2] Zeólita constitui um grupo número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminosslicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tri-dimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. (CETEM,2008).

[3] Faujasita é um tipo de zeólita natural, (CETEM,2008).

Com o uso, o catalisador vai perdendo sua capacidade de catálise, sobretudo devida à deposição de contaminantes (exemplo: coque, níquel, vanádio e outros metais) na sua superfície. A desativação pode ser reversível (*fouling*), como no caso da deposição de coque, sendo então possível recuperar parte da atividade catalítica original, o que é denominado regeneração. Para regeneração, o catalisador gasto é colocado em contato com atmosfera rica em oxigênio, na presença de calor, para haver a oxidação do coque. No entanto, esta operação não pode ser empregada indefinidamente, uma vez que o catalisador sofre degradação estrutural no decorrer dos ciclos “uso e regeneração”. A desativação irreversível dos catalisadores de FCC se dá por processos como sinterização do componente ativo, colapso da estrutura cristalina e envenenamento por compostos metálicos da carga. As adsorções dos metais pesados, isto é envenenamento (*poisoning*), principalmente de níquel e vanádio, são mais significativas quando são processados petróleos pesados (MASSON, 2015). Quando a regeneração do catalisador não é mais viável economicamente ou tecnologicamente, passam a ser denominados: gastos, exaustos, exauridos, envenenados, ou ainda com atividade catalítica abaixo do mínimo desejável e, sendo assim, encaminhados para destinação como resíduos sólidos industriais. Costa *et al*. (2004) apresentam dados interessantes da geração de catalisadores gastos em unidades FCC, no Brasil, Tabela 3.2.

Tabela 3-2: Dados de consumo de catalisador em refinaria

| **Data** | **Consumo (t)** | **Perdas atm (t/d)** | **Reposição (t/d)** |
|---|---|---|---|
| 2003 (média mensal) | 400,6 | 1,06 | 14,43 |
| Jan/04 | 465 | 0,56 | 14,56 |
| Fev/04 | 449,3 | 0,65 | 15,21 |
| Mar/04 | 438 | 0,82 | 14,3 |
| Abr/04 | 411,3 | 0,41 | 14,04 |
| Mai/04 | 490,6 | 0,9 | 16,25 |

Fonte: Costa *et al*. (2004).

Os dados da tabela mostram uma quantidade significativa do consumo de catalisador em refinaria que é em média 400 toneladas por mês.

As unidades de FCC geram, majoritariamente e continuadamente, dois resíduos sólidos: finos e gastos. (Figura 3.7). Os finos de catalisador da FCC compreendem os materiais particulados coletados no equipamento de tratamento de efluentes gasosos (ciclones), que seguem para tanques de armazenamento, de onde serão destinados como resíduo sólido. Os catalisadores gastos, propriamente ditos, gerados nas operações de descarga dos leitos são descartados quando a atividade atinge um valor abaixo do mínimo desejável.

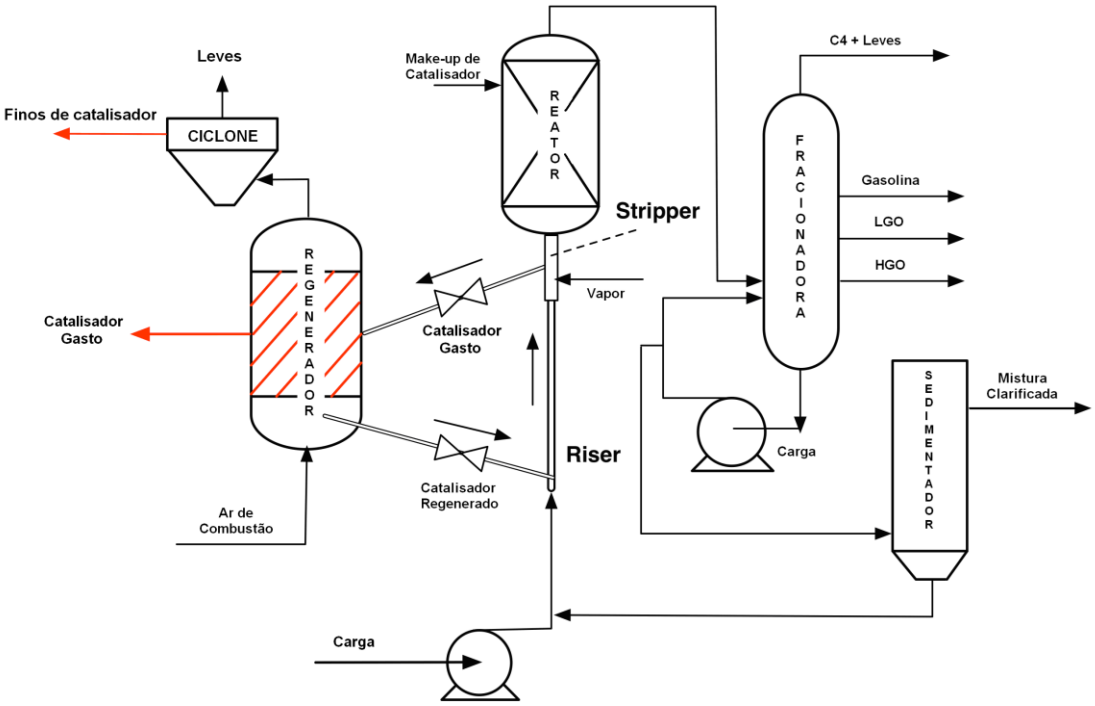


Figura 3-7: Esquema de uma unidade de FCC
Fonte: Adaptado de IPIECA (2014).

Os catalisadores gastos são continuamente gerados, dependendo da sua substituição total ou parcial nos leitos catalíticos reacionais. De fato, ao longo do tempo, a demanda por catalisadores de craqueamento vem aumentando e, portanto, a quantidade de catalisadores gastos é cada vez maior. Furimsky (1996) apontou que, em escala mundial, eram produzidos cerca de 400 milhões de toneladas de catalisadores gastos de unidades FCC. Entre os anos de 1998 a 2003, foi estimado um crescimento da demanda mundial por catalisadores de craqueamento de 1,1% ao ano (ANON, 2000). Ainda segundo este autor, apenas em 1998, os catalisadores

gastos representaram mais de 46% da demanda, a maior porcentagem para qualquer um dos catalisadores (hidroprocessamento, alquilação, etc).

Anualmente, apenas no Brasil, a quantidade de CG gerado é superior a 3.600 toneladas por ano (COSTA *et al.*, 2004). Em 2005, cerca de 50.000 toneladas por ano de catalisadores de FCC foram consumidas pelas refinarias da América Latina (FCC, 2005). Assim, devido à alta quantidade gerada, também às preocupações econômicas e ambientais levaram a selecionar os catalisadores gastos da FCC como um dos principais resíduos sólidos para a adequação dos programas de gerenciamento de resíduos sólidos (IPIECA 2014, Zhang *et al*., 2017).

A quantidade gerada de catalisadores gastos de FCC, a necessidade de sustentabilidade, a presença de elementos de valor agregado nesses resíduos sólidos e a importância de TRs em vários processos e produtos justificam investimentos na busca de alternativas para destinação ambientalmente adequada dos resíduos ao passo que se recupera os elementos de interesse.

## 3.4. ALTERNATIVAS PARA DESTINAÇÃO AMBIENTALMENTE ADEQUADAS DE CATALISADORES DESATIVADOS DE FCC

Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, o que é garantido pela constituição brasileira (BRASIL, 1988). Para isto, o Decreto Nº 99.274 (BRASIL, 1990) determina como infrações emitir ou despejar efluentes ou resíduos sólidos causadores de degradação ambiental em desacordo com o estabelecido em resolução ou licença especial, ou exercer atividades potencialmente degradadoras do meio ambiente sem a licença ou autorização ambiental exigível.

O catalisador gasto representa um dos principais resíduos de uma refinaria de petróleo, contribuindo com cerca de 46% do total gerado (ANON, 2000). E, geralmente, é classificado como resíduo não-perigoso e não-inerte, Classe II A, segundo a NBR 10.004 (ABNT, 2004). Cabe destacar que essa classificação é controversa, pois, na literatura, há referências que o classificam como Classe II B, inerte, segundo os testes de lixiviação e solubilização normatizados pelas NBR's 10.005 e 10.006, respectivamente (ABNT, 2004). Há caso, em que a classificação é referenciada como Classe I, perigoso, devido à concentração de V e Ni do extrato

solubilizado (ABNT, 2004). Entretanto, independente da sua classificação esses resíduos têm como principal destinação final o coprocessamento em fornos de fabricação de clínquer[4] ou aterros, e em menor ou quase inexpressiva parcela, para reciclagem (FERELLA *et al*., 2016).

Com a pretensão de minimizar a destinação desses resíduos aos aterros, que são rotas não aderentes ao princípio 3R (reduzir, reciclar e reutilizar), estes podem ser reaproveitados em processos de FCC com menor nível de exigência, denominadas unidades de craqueamento fluido catalítica, UFCC (BRASIL, 2012). Quando a concentração de contaminantes é baixa, ele pode ser misturado (*blended*) com catalisador novo de reposição, a fim de restaurar o desempenho do leito fluidizado.

Alguns trabalhos de pesquisa têm proposto outras alternativas de reciclagem, como o reuso ou reaproveitamento do catalisador gasto, tais como: (i) na produção de concreto e argamassa, como substituinte parcial de areia e cimento em pó; (ii) como agente adsorvente no tratamento de esgotos e efluentes; (iii) como agente absorvente de líquidos indesejáveis em derrames; (iv) como fonte para recuperação de metais; dentre outros (CHEN *et al*., 2006; PRADO *et al.*, 2011; FERELLA *et al.*, 2016).

Considerando o exposto acima, pode-se inferir que, em um futuro próximo, os catalisadores gastos de FCC representarão uma fonte interessante de matéria prima secundária, uma vez que há uma escassez de oferta e uma alta demanda dos elementos constituintes desse resíduo. Para tanto, se faz necessário melhorar o desenvolvimento de processos de recuperação e reutilização de matéria prima secundária para restringir a quantidade de catalisadores a serem descartados. Além disso, cabe destacar que, como relatado por Ferella *et al.* (2016), e constatado durante nossa atualização bibliográfica, ainda não há estudos sobre a biomineração de catalisadores gastos de FCC para a recuperação de lantanídeos.

---

[4] Clínquer é a base para o processo de fabricação do cimento, é o produto granulado que surge após a queima de calcário misturado com argila e pode receber adições (gesso, pozolana, fíler, calcário e escória). (GOBBO, 2003).

## 3.5. LIXIVIAÇÃO QUÍMICA E LIXIVIAÇÃO BIOLÓGICA PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS – ENFOQUE NA RECUPERAÇÃO DE TRs

De forma geral, entende-se como lixiviação qualquer processo de separação, extração ou solubilização de compostos inorgânicos ou orgânicos de rochas minerais, resíduos sólidos, dentre outros sólidos. Essa tecnologia é bastante utilizada para recuperação de metais, e pode se dar de duas formas: **lixiviação química** (que inclui a extração com solventes) e **lixiviação biológica**, também denominada biomineração ou biolixiviação (FERREIRA *et al.*, 2015; 2017, MARZOUGUI *et al*., 2019).

Na lixiviação química, os compostos de interesse são removidos da matriz sólida através do uso de agentes químicos como solventes, ácidos, bases ou até mesmo água. Portanto, são contemplados os processos de dissolução e solubilidade de metais (DOMIC, 2011). Este autor também coloca que, para ocorrência da lixiviação química, o agente lixiviante geralmente está dissolvido em solução aquosa, a pressão varia de poucos kPa até mais de 5 000 kPa (distinta da atmosférica) e a temperatura pode variar de 0 até 250 ºC. Ainda, segundo ele, ocasionalmente, um agente externo, que atua como oxidante ou redutor participa da dissolução do metal de interesse, mediante uma mudança nos potenciais de oxido-redução (potencial redox) da solução lixiviante.

Em contrapartida, o processo de biomineração consiste na ação de microrganismos ou dos seus produtos metabólicos para a extração de metais dos sólidos, e, portanto, ocorre em condições normais de temperatura e pressão. A biomineração compreende os processos de biolixiviação e bio-oxidação. A biolixiviação consiste na conversão direta de um metal valioso insolúvel em uma forma solúvel, enquanto a bio-oxidação compreende o ataque da estrutura sólida possibilitando a posterior recuperação do metal de interesse (SCHIPPERS *et al*., 2013).

A biomineração pode ser conduzida de duas formas: direta (processo em uma etapa) ou indireta (processo em duas etapas) (BEOLCHINI *et al*., 2010; FERREIRA *et al.*, 2015; 2017). No processo direto, ocorre o crescimento do microrganismo em meio apropriado na presença dos sólidos de onde se quer recuperar/extrair os metais de interesse. A desvantagem desse processo é que, ao passo que os

elementos migram da matriz sólida para o meio reacional (solução lixiviante), pode haver inibição ou mesmo morte celular por toxicidade. A principal vantagem do processo direto é a associação do crescimento microbiano e a extração dos metais, o que pode refletir na redução dos custos globais do processo como um todo, sobretudo em etapas de porte piloto ou escala industrial (BAYRAKTAR, 2005).

Na biomineração em duas etapas, primeiramente é favorecido o crescimento do microrganismo de modo a se obter o máximo de agente lixiviante. Posteriormente, o meio fermentado, também denominado biolixivia, é subsequentemente usado como solução extratora das espécies químicas de interesse do material. Assim, pode ser contornado o risco de toxicidade mencionado no parágrafo anterior (IŞILDAR *et al.*, 2016).

Em comparação com os processos convencionais de lixiviação química, os processos industriais que empregam microrganismos na recuperação de metais se tornam cada vez mais atraentes devido a vantagens de ordem econômica, uma vez que independem de insumos e energia, bem como ambiental, posto que não há geração de gases e produtos nocivos ao ambiente, e ainda pode ser feito uso de resíduos industriais. Dessa forma, a biolixiviação pode ser considerada uma alternativa de mineração sustentável (HASSANIEN *et al.*, 2014).

Alguns autores avaliaram a capacidade de alguns produtos químicos na lixiviação de TRs de catalisadores gastos. Por exemplo, os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico foram utilizados por Innocenzi *et al.* (2015) em processos multiestágios para recuperação de TRs de catalisadores gastos de FCC. Quando o catalisador gasto de FCC foi lixiviado com ácido sulfúrico 2 M, densidade de polpa 15% (m/v) por 3 h a 80ºC foram alcançados percentuais de recuperação de La e Ce, de 89 e 82%, respectivamente.

Wenzel *et al*. (2016) testaram a lixiviação química de amostras de catalisador gasto de FCC previamente submetido a aquecimento a 140°C, por 48 h, empregando soluções concentradas de ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Os autores determinaram elevado rendimento de dissolução - 93% de lantânio e 42% de cério -em uma única etapa de lixiviação com $HNO_3$ (126 g/L), a 80° C, para densidade de polpa de 2 g do catalisador gasto e 3 ml de solução. Entretanto, nessa condição, apenas 11% de alumínio foi dissolvido.

Mais recentemente, Zhao *et al*. (2017) reportaram elevada eficiência de lixiviação de terras raras de FCC-CG (99%) sob as seguintes condições: 2 mol/L HCl, densidade de polpa de 10%, 60° C por 2 h, tendo sido o catalisador primeiramente submetido a 2 horas de torrefação a 750°C. Nesse mesmo ano, Wang *et al.* (2017) reportaram que 91% de La, 92% de Ce foram extraídos de escória da fabricação de catalisador gasto de FCC, sob as seguintes condições ótimas de lixiviação: HCl (9 mol/L), relação sólido-líquido (S/L) 0,05 g/ml, temperatura de aproximadamente 20°C e tempo de lixiviação de 30 min.

Este cenário incentivou o desenvolvimento do presente estudo, sem recorrer ao pré-tratamento do resíduo, para não incrementar os custos globais do processo. Adicionalmente, foi pensado no uso de solução de ácido cítrico, oriundo de processo fermentativo, para concomitantemente implementar bioprocesso empregando como matéria-prima um resíduo industrial, a saber, glicerina bruta. Cabe ainda destacar que, como relatado por Ferella *et al*. (2016) e reverificado durante a atualização bibliográfica, até o momento não há publicações sobre a biomineração de catalisadores gastos de FCC para a recuperação de lantanídeos.

## 3.6. PRODUÇÃO MICROBIANA DE ÁCIDOS ORGÂNICOS

Vários ácidos orgânicos, tais como, os ácidos cítrico, oxálico, hialurônico, succínico, lático, acético, entre outros (GARLAPATI *et al*., 2015; DIENYE *et al.*, 2018), e inorgânicos, particularmente os ácidos sulfúrico, sulfídrico, nítrico, podem ser produzidos por diferentes microrganismos, incluindo bactérias, leveduras e fungos filamentosos (RAMPRAKASH; MUTHUKUMAR, 2018). A seguir será feita tão somente uma abordagem dos ácidos orgânicos, especificamente os ácidos cítrico e oxálico considerando o escopo dessa Dissertação.

### 3.6.1. Ácido cítrico

O ácido cítrico (AC) ou citrato de hidrogênio, de nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxilíco (Figura 3-8), é um ácido orgânico fraco, de massa molar 210,14 g/mol e fórmula química $C_6H_8O_7$ (PAPAGIANNI, 2007). Este ácido orgânico apresenta propriedades antioxidantes, acidulantes, flavorizantes, sequestrantes e

reguladoras de acidez, ou seja, de suma importância para aplicação em diferentes industrias, sobretudo alimentícia (75%) e farmacêutica (12%), química, cosméticos, têxtil, entre outras (MAX *et al*., 2010; KANSE *et al*., 2017). Levantamento recente aponta que a produção global de ácido cítrico em 2017 foi de cerca de 1,4 milhões de toneladas, sendo o crescimento da demanda anual estimado em 3,5-4% (CIRIMINNA *et al.*, 2017).

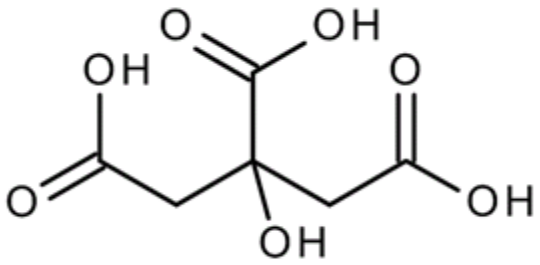


Figura 3-8: Representação da estrutura química do ácido cítrico
Fonte: Magalhães et al. (2014).

O AC é encontrado naturalmente como um dos constituintes de frutas que o contém em quantidades apreciáveis, e por isso classificadas como frutas cítricas (KANSE *et al*., 2017). Como exemplos têm-se: limão, tangerina, abacaxi, laranja, pêra, figo, dentre outras (GREWAL; KALRA, 1995). O limão contém 7-9% de ácido cítrico (MAX *et al.*, 2010). Por isso, inicialmente, do século XIX até o início do século XX, a produção de AC era primordialmente feita diretamente a partir da extração química de limão na Sicilia (KANSE *et al*., 2017).

No entanto, além do processo de produção por extração, comercialmente o AC pode ser obtido por fermentação ou por síntese química (VASANTHABHARATHI; SAJITHA; JAYALAKSHMI, 2013). De fato, quase todo o ácido é oriundo de fermentação submersa, em aerobiose, a partir da sacarose ou melaço, empregando o fungo filamentoso *Aspergillus niger*, por ser este processo mais econômico e simples do que a via química. Porém, mundialmente, a produção de ácido cítrico se diferencia quanto ao processo, incluindo tipo de fermentação, inclusive no estado sólido, microrganismo e matéria-prima empregados (VANDENBERGHE *et al.,* 1999; KAREEM; AKPAN; ALEBIOWU, 2010; RAO; REDDY, 2013; YADEGARY *et al*.,

2013; PATEL; PANDYA, 2017). Por exemplo, no Japão, nos anos 60, surgiu um novo processo biológico com uso de n-alcanos como fonte de carbono empregando espécies do gênero *Cândida*, possibilitando a geração de uma quantidade apreciável dos ácidos cítrico e isocítrico (TANAKA; KIMURA; YAMAGUCHI, 1968).

O restante da produção de ácido cítrico, ou seja, menos de 10%, advém de citros visto ser o processo sintético não competitivo (MAX *et al.*, 2010; MOTTA, 2013). Existem ainda algumas industrias no México, Grécia e alguns países da América do Sul e da África, onde o ácido cítrico é produzido a partir da extração de frutas cítricas não maduras (BEROVIC; LEGISA, 2007; MAX *et al*., 2010).

Bioquimicamente, o AC é um produto metabólico primário, intermediário do ciclo do ácido cítrico, também conhecido como ciclo do ácido tricarboxílico (TCA) ou, simplesmente, ciclo de Krebs (Figura 3-9). Este metabolismo é a via comum para a oxidação de moléculas como carboidratos, aminoácidos e ácidos graxos por todas as células vivas, cuja energia advém de catabolismo em aerobiose (BERG; TYMOCZKO; STRYER, 2002).

Primeiramente, ocorre a conversão da glicose em piruvato, com geração líquida de pouca quantidade de energia (2 ATP). Essa rota metabólica, denominada via glicolitica ou glicólise ou, ainda, via de Embden-Meyerhof-Parnas (EMP), tem início com a fosforilação da glicose, ocorrendo na ausência de oxigênio no citoplasma (NELSON; COX, 2019). Decorridas dez etapas subsequentes há formação de dois moles de piruvato (três átomos de carbono, C3) para cada mol de glicose degradada.

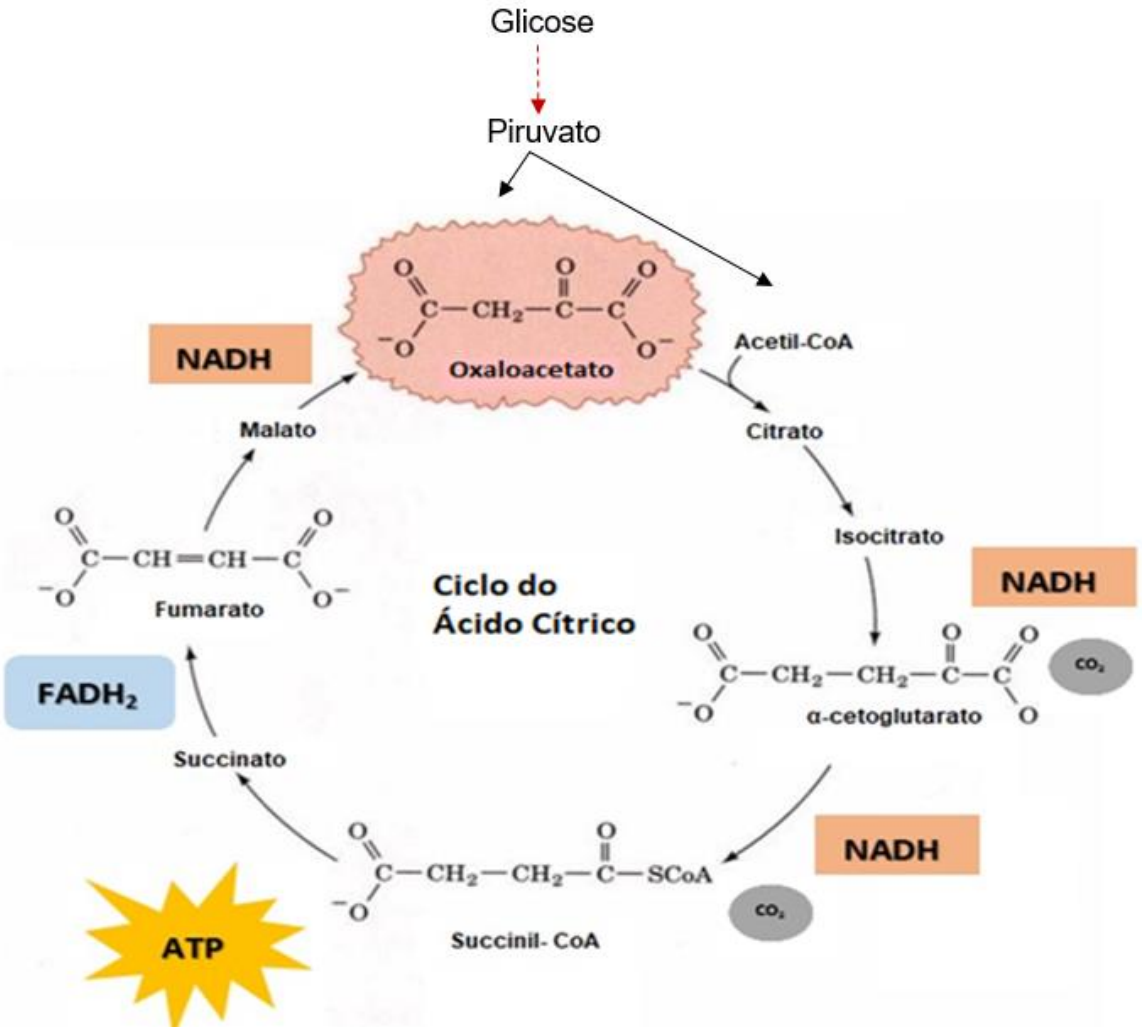


Figura 3-9: Representação do Ciclo do Ácido Cítrico
Fonte: Adaptado de Max et al. (2010).

Para a maioria das células eucariotas e algumas bactérias, as que são aeróbias, a glicólise é a primeira etapa para oxidação da glicose (TORTORA, FUNKE; CASE, 2016). Neste caso, o piruvato é convertido em uma molécula constituída de dois átomos de carbono (C2), a acetil-coenzima A (acetilCoA) por intermédio da ação da enzima piruvato desidrogenase.

A segunda etapa - ciclo de Krebs – tem inicio a partir da ligação da acetilCoA ao oxalacetato (C4) mediada pela enzima citrato sintase com formação de citrato (C6), que por sua vez é convertido a isocitrato pela enzima aconitase. A seguir ocorre a descarboxilação do isocitrato a α-cetoglutarato (C5) pela enzima isocitratodesidrogenase, sucedida por outra descarboxilação, o que possibilita a ligação da molécula à coenzima A (HSCoA), com formação de succinil CoA (C4), e

redução do $NAD^+$ à NADH. O ciclo então segue com formação de succinato, com cogeração de energia (ATP, adenosina trifosfato), que dá origem ao fumarato, com a perda de 2H levando à redução de FAD (flavina adenina dinucleotideo) a $FADH_2$. Segue-se a conversão de fumarato a malato e finalmente oxaloacetato, que pode ser ligado a uma nova molécula de acetil-CoA, reiniciando o ciclo (BARTH; GAILLARDIN,1997).

Assim, como ilustra a figura 3-9, durante o ciclo de Krebs há cogeração de ATP, $CO_2$ e das coenzimas reduzidas NADH e $FADH_2$, cuja oxidação na cadeia respiratória resulta na síntese adicional de ATP e liberação de $H_2O$ (NELSON; COX, 2019). Em suma, o ciclo de Krebs envolve a oxidação de acetil CoA em $CO_2$ e $H_2O$, com síntese de moléculas precursoras para várias vias metabólicas bem como energia (ATP) requerida pelos processos metabólicos relacionados a biossíntese celular. Nos eucariontes, as reações do ciclo de Krebs ocorrem no interior da mitocôndria, enquanto aquelas da via glicolítica ocorrem no citosol.

Para a formação de ácido cítrico, algumas enzimas desempenham um papel chave. Nos fungos filamentosos essas enzimas são a aconitase e isocitratodesidrogenase e, nas leveduras, a aconitase é responsável pela produção de ácido isocítrico (ARMILIATO, 2004).

No computo geral, a produção de ácido cítrico é um processo bifásico, a primeira fase relativa ao crescimento do fungo, com reduzida síntese de ácido cítrico, seguida de outra fase onde há redução do crescimento e acúmulo de ácido cítrico (PRATA, 1989). Portanto, a produção de ácido cítrico ocorre em pequena proporção por células em fase de crescimento embora, na maior parte, quando as células se encontram na fase estacionária.

### 3.6.2. Ácido oxálico

O ácido oxálico (AO) ou ácido etanodióico, é um ácido orgânico saturado dicarboxílico (Figura 3-10), de cadeia normal e relativamente forte, com massa molar de 90,03 g/mol e fórmula molecular é $C_2H_2O_4$ (PUBCHEM, 2019). O AO se apresenta no aspecto incolor e translúcido tipicamente ocorrendo na forma cristalina dihidratada ou anidra (ADESINA *et al.*, 2014). Na forma anidra é parcialmente

solúvel em etanol e outros solventes. Já o ácido oxálico dihidratado, além de parcialmente solúvel em etanol e outros solventes, é também em água.

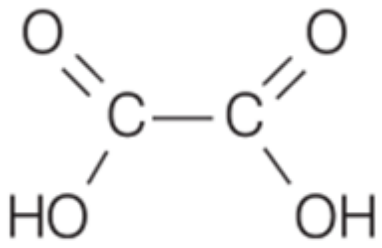


Figura 3-10: Representação da estrutura química do ácido oxálico
Fonte: Vieira *et al.* (2015)

O AO puro ou em solução concentrada, é muito tóxico e corrosivo, por isso, deve ser manuseado com cuidado extremo (ADESINA et al., 2014). Porém, na maioria dos produtos comercializados, o AO encontra-se na forma diluída e, por conseguinte, não apresenta risco potencial.

As aplicações do AO cobrem vários setores industriais, uma vez que pode ser empregado na área têxtil, como removedor de manchas e ferrugem, ou na fixação de corantes, no curtimento de couros, em catalisadores, em produtos farmacêuticos e explosivos, no branqueamento de palha, no polimento de mármores e metais, em preparações comerciais de limpeza, bem como adesivo dental ou produto anti-tartaro, além do seu interesse na indústrias petroquímica, de exploração de terras raras, tintas, e nas formulações de produtos como inibidor de corrosão para remoção de ferrugem, e de adesivos dentais.

O termo oxálico, do Latim *oxalis,* resulta do seu primeiro isolamento ter sido feito a partir do trevo azedo (*Oxalisacetosella*). Entretanto, além de está naturalmente presente em vegetais, tais como gengibre e espinafre, em frutas (cacau, laranja, nozes) e em grãos (ADESINA *et al.,* 2014; CAI *et al.,* 2015). Nos animais, o ácido oxálico é produzido pelo metabolismo de carboidratos, via ciclo do TCA (ROCHA, 2009), enquanto a formação de AO por microrganismos se deve principalmente à oxidação incompleta de carboidratos.

O ácido oxálico pode ser obtido por diferentes processos, a depender da matéria-prima a ser utilizada, podendo ser empregados por exemplo etileno,

etilenoglicol, propileno, lignina, melaço, caldo de cana, açúcares, resíduos vegetais, formiato carbonato e bicarbonato de sódio, dentre outros. Os processos envolvem: fusão de serragem com soda caustica; oxidação de olefinas e glicois; redução eletrolítica do $CO_2$; radiação de soluções de carbonato e melaço; fermentação de carboidratos, oxidação de carboidratos com ácido nítrico; pirólise de formiato de sódio ou metanoato de sódio (SNEEDEN, 1982; SAWADA; MURAKAMI, 2000). Industrialmente, prevalecem os processos químicos de oxidação ($HNO_3/V_2O_5$/70 °C) de diferentes resíduos da agroindústria, tais como espigas de milho, pó de serra, cascas de aveia, etc., e decomposição de formatos inorgânicos, bem como o processo fermentativo (GÜRÜ; BILGESÜ; PAMUK, 2001).

Os processos biológicos de produção de AO retratam a atividade de fungos, como *Aspergillus niger* (STRASSER; BURGSTALLER; SCHINNER, 1994; RUIJITER *et al*., 1999; ADESINA *et al*., 2014), e *Fomitopsis palustres* (MUNIR *et al., 2001)* e de bactérias como, por exemplo, *Pseudomonas fluorescens* (HAMEL *et al.,* 1999) e *Burkholderia mallei* (NAKATA, 2011). Bioquimicamente a formação de AO pode ocorrer por hidrólise do oxaloacetato (reação. 1), intermediário do ciclo do ácido cítrico, como descrito anteriormente (ROCHA, 2009), ou pela oxidação do ácido glicolítico (reação. 2).

A clivagem do oxaloacetato (reação. 1) por ação microbiana resulta em quantidades equimolares de oxalato e acetato. Segundo estes autores, a presença de íons $Mg^{2+}$ estimula a reação.

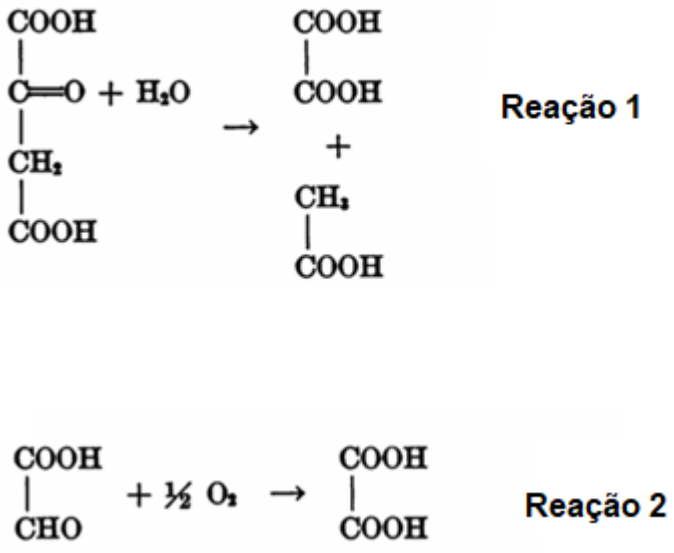


Figura 3-11: Representação da biossíntese do oxálico a partir do oxaloacetato (reação. 1) e do glioxalato (reação. 2)
Fonte: Munir *et al.* (2001).

O acoplamento metabólico das vias TCA e do glioxilato para a oxidação da glicose em oxalato suporta a produção de energia necessária às reações anabólicas (MUNIR *et al.,* 2001). Neste metabolismo, as enzimas isocitrato liase e oxaloacetase desempenham papeis primordiais na formação de oxalato a partir de oxaloacetato por reciclagem do acetato. Além disso, a intensa atividade da malato desidrogenase dentre as 12 enzimas identificadas é fundamental na geração de NADH pela oxidação do malato com geração de oxaloacetato.

### 3.6.3. Fungos produtores dos ácidos cítrico e oxálico

O microrganismo mais usado para a produção de ácido cítrico é o fungo filamentoso *Aspergillus niger*, sobretudo empregando melaço como fonte de carbono (MORGUNOV *et al.,* 2018*)*. Entretanto diversos microrganismos incluindo outros fungos filamentosos, leveduras e bactérias, têm sido utilizados para a produção de ácido cítrico (GREWAL; KALRA, 1995). Exemplos de fungos produtores de ácido cítrico são apresentados na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 - Fungos produtores de ácido cítrico

| **Fungos filamentosos** | **Leveduras** |
|---|---|
| *Aspergillus niger* | *Candida tropicalis* |
| *A. awamori* | *C. catenula* |
| *A. clavatus* | *C. guilliermondii* |
| *A. nidulans* | *C.intermedia* |
| *A. fonsecaeus* | *Pichia* sp. |
| *A. luchensis* | *Debaromyces* sp. |
| *A. phoenicus* | *Saccharomyces* sp. |
| *A. wentii* | *Zygosaccharomyces* sp. |
| *A. saitoi* | *Yarrowia lipolytica* |
| *A. flavus* | *Hansenula* sp. |
| *Absidia* sp. | *Torula* sp. |
| *Acremonium* sp. | *Torulopsis* sp. |
| *Botrytis* sp. | |
| *Eupenicillium sp.* | |
| *Mucor piriformis* | |
| *Penicillium citrinum* | |
| *P. janthinellu* | |
| *P. luteum* | |
| *P. restrictum* | |
| *Talaromyces* sp. | |
| *Trichoderma viride* | |
| *Ustulina vulgaris* | |

Fonte: Adaptado de DHILLON *et al.* (2011).

Apesar de haver um grande número de microrganismos produtores de AC, a grande maioria deles não é capaz de produzir quantidades comercialmente aceitáveis, uma vez que para tanto deve haver irregularidades no metabolismo por deficiência genética ou por desequilíbrio metabólico (MAX *et al*., 2010). Além da variedade de microrganismos produtores de AC, existe a possibilidade de emprego de uma ampla diversidade de fontes de carbono, incluindo açucares, alcanos, óleos vegetais, amido hidrolisado e glicerol (WILLIAM *et al*., 2007).

No que concerne a biossíntese de AC por espécies de leveduras, a maior parte dos estudos emprega linhagens de *Yarrowia lipolytica*, principalmente quando fazem uso de hidrocarbonetos e ácidos graxos como substrato e promovem os cultivos em condições limitantes de nutrientes. A vantagem do uso de leveduras sobre fungos filamentosos para produção de ácido cítrico está na taxa de conversão mais rápida, ou seja, produtividade mais elevada visto que o término da fermentação se dá na metade do tempo de fermentação dos fungos filamentosos. Por outro lado, um fator limitante do emprego desta levedura na fermentação cítrica é a formação simultânea de ácido isocítrico, dando continuidade ao ciclo e, por conseguinte, não havendo acúmulo do ácido cítrico (SOCCOL *et al*., 2006). A maximização de ácido cítrico pode ser obtida pela otimização das condições de cultivo, quer nutricionais quer ambientais.

O ácido oxálico (AO), assim como o cítrico, pode ser produzido por diferentes microrganismos incluindo bactérias e fungos. E, tal e qual a produção de AC, a espécie fungica *Aspergillus niger* é a mais empregada para produção de AO devido a capacidade de fermentação (BETIKU *et al.*, 2016).

Segundo Penna (2001), as concentrações de açúcares têm influência direta na produção de AC e cogeração de AO. Segundo estes autores, baixas concentrações de açúcares facilitam o acúmulo de ácido oxálico, concorrendo para a redução da produção de ácido cítrico.

Vale ressaltar que a produção de ácidos orgânicos varia de acordo com as condições do meio, estado fisiológico e espécie microbiana (EIRA, 1992). Por exemplo, baixas concentrações de íon ferroso ($Fe^{+2}$) favorecem a liberação de ácidos orgânicos, especialmente dos ácidos cítrico, oxálico (formado a partir do ácido oxalacético) e málico. Isto acontece por ser o íon ferroso cofator da enzima aconitase, responsável pela conversão do citrato ao cisaconitato no ciclo de Krebs.

## 3.7. *Yarrowia lipolytica*

A espécie *Y. lipolytica* (Figura 3.12), pertencente ao reino Fungi, classe dos Ascomicetos, subclasse Hemiascomicetos, foi originalmente classificada como *Cândida lipolytica,* seguindo-se as reclassificações *Endomycopsis lipolytica*,

*Saccharomycopsis lipolytica* e, finalmente, *Yarrowia lipolytica* (BARTH; GAILLARDIN, 1997).

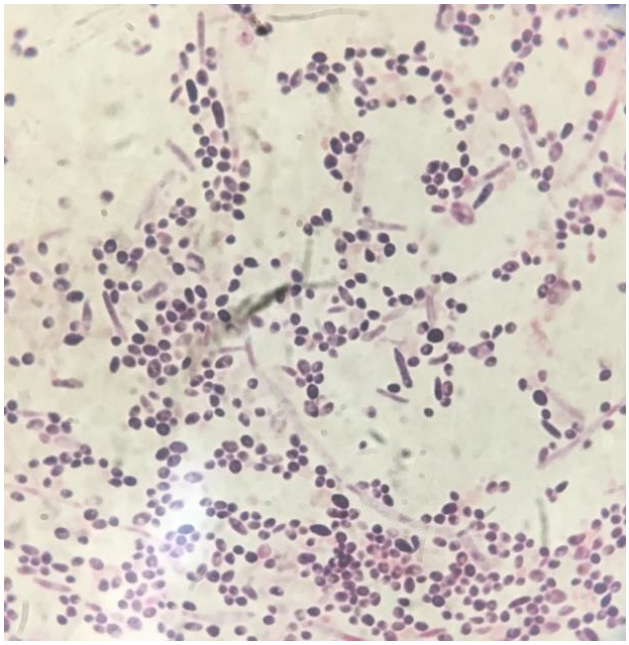

Figura 3-12: Morfologia microscópica das células de Yarrowia lipolytica IM-UFRJ 50678, coradas pela técnica de coloração diferencial de Gram (aumento de 1000x).
Fonte: autoria própria.

Esta levedura pode ser isolada de diferentes habitats, como solos, águas de esgoto e resíduos industriais. Também pode ser encontrada em materiais ricos em lipídeos e proteínas, como por exemplo produtos da indústria de laticínios (FICKERS *et al*., 2005). Por ser estritamente aeróbio, o destino final da assimilação de carboidratos é necessariamente a oxidação completa a dióxido de carbono ($CO_2$), desde que atendidas as exigências metabólicas (BARTH; GAILLARDIN, 1997).

É tida como uma levedura “não-convencional”, destacando-se a capacidade de crescer em ambientes hidrofóbicos, além de não ser patogênica. De acordo com Barth e Gaillardin (1997), *Y. lipolytica* apresenta dimorfismo, podendo se apresentar na forma unicelular, característica das leveduras, ou ainda filamentosa, com formação de pseudohifas ou hifas septadas. Pode haver reversibilidade entre essas duas formas, dependendo das condições de cultivo. De fato, o dimorfismo consiste em uma alteração do padrão de biossíntese da parede celular. Diferentes fatores já foram descritos na literatura como indutores de dimorfismo em *Y. lipolytica*, dentre eles estão os tipos de fontes de carbono e de nitrogênio, presença de citrato e o pH,

sendo este último o mais importante nas mudanças morfológicas na levedura. Por exemplo, quando a levedura é cultivada em meio com pH próximo à neutralidade, ocorre a formação de hifas extensas, enquanto em pH ácido, em torno de 3, células hifadas praticamente inexistem (CERVANTES-CHÁVEZ; RUIZ-HERRERA, 2006).

O micélio de *Y. lipolytica* é formado por hifas septadas de 3 a 5 mm de largura e alguns mm de comprimento, com apenas um único núcleo por segmento (BARTH; GAILLARDIN, 1997). O comprimento dos segmentos varia de 50 a 70 mm, enquanto as células apicais podem exceder 100 mm. Os septos apresentam poros centrais do tipo comum aos ascomicetos, diferentemente de outras leveduras que filamentam, com retículo endoplasmático se estendendo de um segmento ao outro.

Além da produção de ácido cítrico, esta espécie possui capacidade de secretar diferentes proteínas, como proteases alcalinas ou ácidas, RNases e lipases no meio em quantidades apreciáveis de interesse biotecnológico.

### 3.7.1. Produção de ácidos orgânicos por *Yarrowia lipolytica*

Devido à grande e crescente demanda por ácido cítrico, processos alternativos de cultivo envolvendo *Y. lipolytica* são cada vez mais utilizados pela sua capacidade de produzir grandes quantidades desse metabólito, sobretudo a partir de diferentes matérias primas renováveis, inclusive de caráter hidrofóbico (ALI; CHENG, 2014). Estudos demonstraram que linhagens de *Y. lipolytica* são capazes de sintetizar quantidades apreciáveis de ácido cítrico, e outros metabólitos intermediários do ciclo TCA, (p. ex., os ácidos oxálico, isocítrico e α-cetoglutárico), como já descrito (BARTH; GAILLARDIN, 1997), a partir de várias fontes de carbono como alcanos, glicose, melaço, etanol, óleos vegetais, glicerol (CROLLA e KENNEDY, 2004; VENTER *et al*., 2004; FINOGENOVA *et al*., 2005; RYMOWICZ *et al*., 2008), frutose, glicerol bruto (ARZUMANOV *et al*., 2000; PAPANIKOLAOU *et al*., 2008) e águas residuais da produção de azeite (SARRIS *et al*., 2011).

Recentemente, Liu *et al*. (2018) reportaram a produção de ácido cítrico por *Y. lipolytica* a partir do óleo de cozinha usado. Segundo esses autores, tal ácido orgânico foi exitosamente produzido em diferentes condições de cultivo, ainda que a pressão osmótica e o pH tenham sido apurados como os fatores críticos deste

processo. A maior biossíntese de ácido cítrico (12,6 g / L) foi detectada para cultivo conduzido em pH 6,0 e pressão osmótica de 0,75 mol / L. De fato, leveduras podem apresentar bom crescimento e produção de ácidos orgânicos em pH ácidos e sob condições de estresse (AMARAL, 2006).

Estudo recente de Morgunov *et al*., (2018) demonstrou a produção de AC a partir de diferentes fontes de carbono renováveis (óleo de colza, glicose, glicerol, etanol, resíduos de indústria de biodiesel contendo glicerol e resíduos de glicose) pela linhagem mutante *Y. lipolytica* NG40 / UV5. Foi revelado por esses autores que *Y. lipolytica* cresceu e sintetizou AC a partir de todas as matérias-primas testadas. Entretanto, as maiores produções de AC (100 - 140 g $L^{-1}$) foram obtidas com uso de óleo de colza, etanol e glicerol bruto.

## 3.8. VALORIZAÇÃO DE GLICERINA BRUTA

O nome glicerol, derivado da palavra grega *glykys*, que significa doce, ou glicerina, e nome sistemático (IUPAC) 1,2,3-propanotriol (Figura 3.13), se aplica somente ao componente químico puro de fórmula molecular $C_3H_8O_3$ (PAGLIARO; ROSSI, 2010). Os derivados de glicerol têm grande aplicação em vários setores industriais, estando a maior parte associada à produção de cosméticos e de fármacos (MENDES; VALDÉS, 2012).

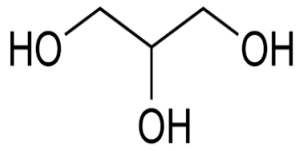


Figura 3-13: Representação da estrutura química do glicerol.
Fonte: Adilson et al., (2011).

Como ilustrado na Fig. 3.13, a cadeia carbônica da molécula de glicerol é formada por três átomos de carbono, cada um ligado a um grupo hidroxila, se constituindo em um tri-álcool (LARSEN, 2009). É um líquido inodoro, incolor, não tóxico, de densidade mais elevada que a água, naturalmente ocorrente ou derivado de processos da indústria petroquímica. Naturalmente, o glicerol se apresenta em associação a glicerídeos, óleos graxos, tanto em animais como em vegetais.

Atualmente, os biocombustíveis, em particular o biodiesel, são usados como fonte de energia em substituição aos combustíveis fósseis porque são biodegradáveis, muito mais limpos e geram um nível aceitável de gases de emissão. A produção industrial de biodiesel desponta pelas suas propriedades serem comparáveis as do óleo diesel.

O biodiesel pode ser definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de gorduras animais renováveis ou óleos vegetais, não refinados como também usados, e um álcool (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2017). A transesterificação é o deslocamento do álcool de um éster por outro em um processo semelhante à hidrólise, exceto pelo uso de álcool em vez de água. A produção em larga escala de biodiesel é principalmente conduzido utilizando a abordagem de catálise homogénea, mediada por uma base forte ou ácido, devido ao baixo custo do catalisador (NaOH, KOH, $H_2SO_4$), como também ao elevado fator de conversão (ARANSIOLA *et al.*, 2016, VERMA *et al*., 2016).

Na produção de biodiesel, o glicerol é o principal subproduto gerado. No Brasil, o processo predominante de produção do biodiesel deriva da reação de transesterificação entre gordura animal, ou óleo vegetal, e álcool (metanol ou etanol) na presença de catalisador. Por isso, o subproduto gerado, denominado glicerina bruta, contém glicerol em mistura com impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual, por isso denominado glicerina bruta, CG (ADILSON *et al*., 2011).

Diferentes tipos de glicerina derivam da produção de biodiesel, estando disponíveis comercialmente, com as seguintes denominações: **glicerina bruta** (coproduto direto da produção de biodiesel, contendo muito catalisador da transesterificação, bastante etanol, água, ácido graxos e sabões); **glicerina loira** (resultante do tratamento ácido da glicerina bruta, seguido de remoção dos ácidos graxos, possui de 75 a 85% de glicerol, sendo o restante devido à presença de sais, água e traços de etanol); e **glicerina refinada** (contendo elevada pureza em glicerol (99%), e completamente isenta de álcool, portanto, de interesse em aplicações industriais, principalmente nas indústrias farmacêutica e alimentícia) (BIODIESELBR, 2008; CARNEIRO, 2015). O grau de refinamento vai variar de acordo com a aplicação, embora as tecnologias de recuperação/purificação vão atribuir custos, elevando sobremodo o preço de comercialização.

Um percentual de aproximadamente 10% de glicerina bruta é cogerado à produção de biodiesel, ou seja, para cada 10 toneladas de biodiesel é formada 1 tonelada de glicerina bruta (ALMEIDA, 2011; WEST, 2012). Portanto, se considerada a crescente expansão da indústria do biodiesel, é possível prever os impactos ambientais devidos a superprodução de glicerina, o que reforça a necessidade de empregar novas tecnologias para o uso da glicerina bruta (DASARI *et al*., 2005; WEST, 2012).

Em 2009, 194.000 toneladas de glicerina bruta foram produzidas nos Estados Unidos (QUISPE *et al.,* 2013). E, dados recentemente publicados apontam que, somente no Brasil, mais de 374 mil $m^3$ de GB foram produzidos como subproduto da síntese industrial do biodiesel, tendo sido registrado um aumento de cerca de 9,5% entre os anos de 2016 a 2017 (Agência Brasileira de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2018).

Na literatura, encontra-se relatada a conversão de glicerol em uma ampla variedade de produtos químicos, tais como: acetaldeído, ácido glicérico, alcanos, metanol, álcool alílico, acetona, etanol, ésteres de ácidos fórmicos, mistura de acetais, etileno glicol, lactato, propileno glicol, polímeros diversos, dentre outros (TAN *et al*., 2013; LUO *et al*., 2016), embora seja indicado mais comumente seu uso para produção de acroleína, hidrogênio ou gás de síntese (FERNÁNDEZ *et al*., 2009). Entretanto, como anteriormente mencionado, a presença de muitos tipos de contaminantes (por exemplo, sais, metais pesados e materiais orgânicos), em geral, devido a restrições comerciais e tecnológicas, inviabiliza a realização de etapas de purificação. Com isto, há necessidade de descarte de GB como resíduo, aumentando o custo total de produção do biodiesel.

Uma estratégia para aproveitamento do excedente de glicerina bruta é no desenvolvimento de novos produtos, em particular, em processos fermentativos. Isto porque diversas espécies microbianas são capazes de utilizar glicerol como fonte de carbono, convertendo-o em uma série de metabólitos de interesse, com rendimentos semelhantes aos obtidos pelo metabolismo de açúcares. E, na maioria das vezes, a impurezas não interferem no metabolismo destes microrganismos, ou até mesmo podem servir como nutrientes, favorecendo a sua atividade. Existem diversos estudos utilizando especialmente bactérias, leveduras e fungos filamentosos, em aerobiose e anaerobiose, para a produção de ácidos orgânicos, tais como ácidos

cítrico, succínico e oxálico (PAPANIKOLAOU *et al*., 2002, RYMOWICZ *et al*., 2008, ALMEIDA, 2011).

O aumento da produção mundial de GB tem impulsionado a pesquisa para valorizar este subproduto por meio de estratégias químicas e bioquímicas para produzir uma ampla gama de produtos de valor (YANG *et al.*, 2012; GARLAPATI *et al.*, 2016).

# 4. MATERIAS E MÉTODOS

## 4.1. RESÍDUOS INDUSTRIAIS

No presente trabalho foram empregadas dois tipos de resíduos, ambas oriundas de unidades que operam em escala industrial, localizadas no Estado de São Paulo, Brasil. A seguir o detalhamento das amostras de resíduos:

- **Catalisador gasto de unidade de craqueamento fluido catalítico (FCC)**, designado CG-FCC, gentilmente cedido por refinaria de petróleo. Uma amostra de 20 kg de CG-FCC foi recebida no laboratório em saco plástico de polietileno de alta densidade. O material foi coletado em tambores de plástico alocados na central de resíduos da refinaria geradora, com auxílio de pá de aço inoxidável, de acordo com os procedimentos descritos por USEPA, (1980) e ABNT NBR 10.007 (2004). Cinco quilogramas do resíduo foram sub-amostrados por procedimento de quarteamento em forma de cone (USEPA, 1995). O quarteamento foi efetuado em câmara de fluxo laminar (PCR2, Pachane), empregando espátula estéril e, em seguida, o material foi distribuído em frascos estéreis com capacidade de 500 mL. Alguns destes foram enviados imediatamente para laboratórios especializados para realização das análises químicas. Outros foram processados para quantificação de populações microbianas. O restante foi armazenado sob refrigeração (4 ± 1ºC), por no máximo 6 meses, para realização dos ensaios de recuperação de metais.
- **Glicerina bruta** (GB), coletada de uma usina de biodiesel, onde estava alocada para ser descartada como resíduo industrial. A coleta de tanque da unidade industrial foi feita com auxílio de bomba peristáltica de baixa vazão (Sonlist, 410),

de acordo com os procedimentos descritos por ABNT NBR 10.007 (2004). A amostra de glicerina bruta (18 kg) foi transportada em bombona plástica de polipropileno. No laboratório, a bombona foi agitada por tombamento lateral e, em seguida, 5 L do resíduo foram transferidos, em câmara de fluxo laminar (PCR2, Pachane), para frascos estéreis com capacidade de 1 L. Alguns frascos foram enviados imediatamente para realização das análises químicas e processados para caracterização microbiológica, e outros frascos foram armazenadas sob refrigeração (4 ± 1ºC) até o momento de execução dos ensaios de fermentação com vistas a valorização do resíduo.

## 4.2. CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Para a caracterização e classificação dos dois resíduos (FCC-CG e GB), item 4.1, alíquotas das amostras foram submetidas aos procedimentos descritos na ABNT NBR 10.004 (2004) e sumarizados na Figura 4.1. Cabe ressaltar que todos esses ensaios foram gentilmente realizados pelo Laboratório de Análise de Resíduos Sólidos da Universidade Federal de Santa Catarina.

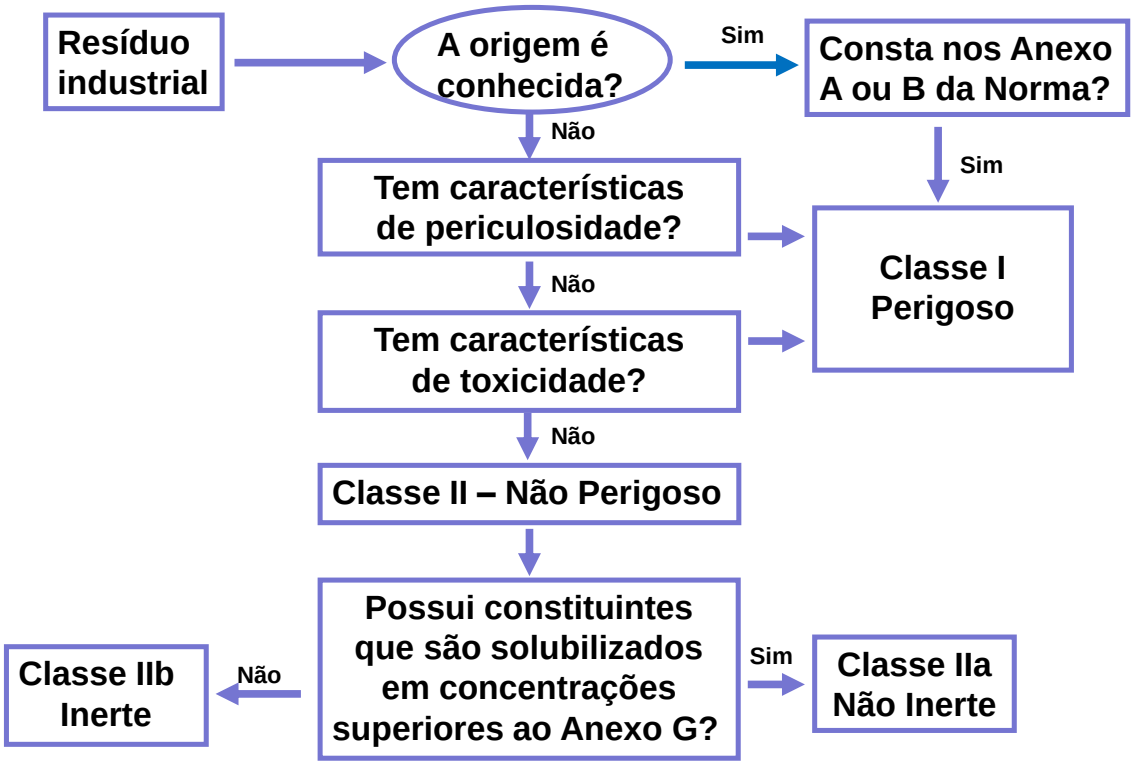


Figura 4-1: Esquema para classificação de resíduos sólidos
Adaptado de: ABNT NBR 10.004, 2004

Para determinar as características de periculosidade (Fig. 4.1) foram realizados testes de inflamabilidade, reatividade, corrosividade e toxicidade. Os ensaios de inflamabilidade consideram a ignição da amostra e verificação da persistência e extinção da chama, conforme ABNT NBR 10004 (2004). Para determinar se a amostra era reativa, alíquotas foram submetidas às determinações de $CN^-$ e $S^{-2}$, via eletrodo íon seletivo e colorimetria, respectivamente (USEPA, 2007). Os resultados obtidos foram comparados aos valores máximos permitidos pela ABNT NBR 10.004 (2004). Também alíquotas de 10 g de amostra foram dispostas sobre vidro de relógio e expostas ao ar atmosférico, e ainda alíquotas de 50 g de amostra foram colocadas em contato com 100 mL de água destilada, em bécher, com capacidade de 250 mL. Em seguida, foram verificados aspectos de alteração de cor e forma, bem como variação de temperatura e liberação de gases.

Os ensaios de corrosividade (Fig. 4.1) seguiram os procedimentos descritos na ABNT NBR10.004 (2004) e NBR 6.210 (2008), empregando cupons *American Iron and Stell Institute* - AISI 1020 (1x 3 x 0,2 cm), para se determinar a taxa de corrosão via perda de massa, a 50 ± 1ºC. Complementarmente, para se inferir sobre a

corrosividade de cada um dos resíduos industriais, também foram realizados testes para determinação de pH de suspensão 1:1 (m/m) água (Digimed, model DMPH-1). Após a agitação do conteúdo, foi feita a medição do pH da fase sobrenadante, comparando, em seguida, os resultados de pH aos valores máximos permitidos pela ABNT NBR 10.004, (2004).

Os testes de toxicidade realizados, figura 4.1, consideraram o procedimento de lixiviação, conforme preconiza a ABNT NBR 10.004 (2004) e a ABNT NBR 10.005 (2004). A concentração dos analitos de interesse no lixiviado foi realizada de acordo com USEPA (2007) comparada aos níveis listados no Anexo F da ABNT NBR 10.004 (2004). Ressalte-se que, no caso da amostra de GB (líquida), a mesma foi empregada como fonte de carbono para fermentação e considerada como extrato lixiviado. Em seguida o extrato foi filtrado em membrana de éster celulose, diâmetro de poro de 0,45 µm, conforme determina a ABNT NBR 10.004 (2004).

Testes subsequentes de solubilização foram executados, conforme preconiza a ABNT NBR 10.004 (2004) e ABNT NBR 10.006 (2004). Dessa forma as amostras puderam ser classificadas como resíduos não perigosos inertes ou resíduos não perigoso não inerte, classes IIA ou IIB, respectivamente.

Nas amostras dos resíduos industrias, seus extratos lixiviados e extratos solubilizados, os metais e metaloides foram determinados utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (NexION, PerkinElmer) equipado com um sistema de introdução de amostras por uma bomba peristáltica, um nebulizador de fluxo cruzado e uma câmara concêntrica, de acordo com os métodos descritos na USEPA 6020 e USEPA 7474 (USEPA, 2007). Os lantanídeos, por sua vez, foram quantificados no mesmo equipamento, embora seguindo os procedimentos experimentais descritos por Silva *et al.* (2014).

Antes de realizar as quantificações dos elementos químicos, as amostras foram digeridas em meio ácido em forno de microondas, conforme USEPA 3030B (USEPA, 2007). O instrumento foi equipado com um acessório de evaporação VAC 1000 para realizar a dissolução dos fluoretos insolúveis. Uma microbalança (Mettler Toledo) foi usada para a determinação da massa das amostras.

A granulometria do catalisador foi determinada por peneiramento empregando agitador de peneiras (modelo 3962, Bertel Indústria Metalúrgica). Esse procedimento

analítico foi gentilmente realizado no Analitycal Technology, Serviços Analíticos e Ambientais.

A concentração de glicerol em amostras industriais na GB foi determinada por titulação potenciométrica, usando titulador Karl Firsher (AT-500N, Kyoto-KEM,) conforme ASTM, 2010. O metanol foi quantificado por GC-FID (GC 2010, Shimadzu) com amostragem tipo *head-space* (AOC 5000, Shimadzu), de acordo com os métodos USEPA 8260B e 5021A, respectivamente (USEPA, 2007). Ambos procedimentos analíticos foram gentilmente realizados pela Analitycal Technology, Serviços Analíticos e Ambientais.

A composição química e morfologia das amostras sólidas (catalisador gasto e do catalisador gasto após biolixiviação) foi verificada via difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para tal, foram empregados Difratômetro Philips X´Pert, com radiação Cu K$\alpha$1, com $\lambda$ 1,54056 Å. A varredura em 2$\theta$ foi feita a 0,02 graus a cada 2 segundos. A identificação dos picos foi feita usando o *software* Philips, com base no JCPDS. A análise química das superfícies dos catalisadores foi feita por microssonda EDAX, acoplada ao MEV. Os ensaios de DRX e MEV foram gentilmente realizados pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural da Universidade Federal de Santa Catarina.

## 4.3. LIXIVIAÇÃO QUÍMICA DE LANTANÍDEOS DE CATALISADORES GASTOS DE FCC

A recuperação de Lantânio de catalisadores gastos de FCC foi avaliada por lixiviação química utilizando diferentes soluções (1 mol/L) de ácido nítrico ($HNO_3$), ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH), cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). Os experimentos foram realizados em frascos *Erlenmeyers* de 500 mL contendo 100 mL de solução lixiviante e 1 g do CG-FCC, ou seja, densidade de polpa de 10 g/L, à 30 ± 1°C, com agitação à 150 rpm. Decorridos 60 min. de contato, foram feitas as quantificações de La nas diferentes soluções lixiviantes.

Experimentos subsequentes foram realizados nas mesmas condições operacionais de densidade de polpa e agitação, avaliando o efeito da temperatura

(30 °C, 50 °C, 60 °C, e 70 °C), bem como diferentes tempos de contato de 15 min., 30 min. e 60 min.

Após a lixiviação química, as soluções foram centrifugadas a 3000 rpm (RB5-R, BioVera) e os sobrenadantes filtrados em membrana de éster celulose com diâmetro de poro de 0,22 µm (Millipore, SWPO4700) para remoção das partículas de sólidos em suspensão. E, só então, analisadas quimicamente.

## 4.4. PROSPECÇÃO DE LINHAGENS DE *Yarrowia lipolytica* À RECUPERAÇÃO DE LA DE CG-FCC

Foram executados testes de seleção de microrganismos para a produção de ácido cítrico. Para tanto, quatro linhagens de *Y. lipolytica* - IM-UFRJ 52301, IM-UFRJ 52335, IM-UFRJ 50678 e ATCC 18943 - gentilmente fornecidas pelo Banco de Cepas do Instituto Paulo Góes de Microbiologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (HAEGLE; HAEGLER-MENDONÇA, 1981) foram avaliadas.

Inicialmente, as culturas estoque preservadas pelo cultivo periódico (repiques sucessivos) em Sabouraud Dextrose Ágar, SDA (Merck, São Paulo, Brasil), foram estriadas, utilizando a técnica de semeadura por esgotamento de alça em estrias múltiplas, em placas de Petri contendo SDA. As placas foram incubadas em estufa bacteriológica à 30 ± 1 ºC por 48 h, e assepticamente, com auxílio de uma alça estéril, células de uma colônia isolada foram transferidas para tubos de ensaio contendo SDA, e novamente feita a incubação à 30ºC, por 24 h. A pureza dos cultivos foi avaliada pelo exame direto de preparações das células coradas pela técnica de coloração diferencial de Gram ao microscópio óptico (Olympus, modelo CX 40), com óleo de imersão no aumento total de 1000x.

As culturas puras foram preservadas por repiques mensais em tubos contendo meio SDA inclinado, sempre examinados antes e após ativação para verificação da pureza, conforme acima descrito. Também foi examinada a viabilidade celular pela análise de preparações à fresco das células coradas com azul de metileno, sendo observadas ao microscópio óptico no aumento total de 400x.

A avaliação da capacidade das linhagens de produzir ácido cítrico foi conduzida em frascos Erlenmeyers de 500 mL contendo cada 100 mL de um meio

basal (em g/L: $KH_2PO_4$ 7; $Na_2HPO_4$ 7; $MgSO_4.7H_2O$ 1,5; $CaCl_2$ 0,15; $ZnSO_4.7H_2O$ 0,02; $MnSO_4.H_2O$ 0,06; $FeCl_3.6H_2O$ 0,15 e extrato de lêvedo 0,27) suplementado com 56 g/L de GB como principal fonte de carbono, conforme preconizado por IMANDI *et al*. (2007). Todos os reagentes usados foram de grau analítico da marca Merck, São Paulo, Brasil. Imediatamente após seu preparo, o meio de cultura teve seu pH ajustado a 5,0 com HCl 0,1 M e foi esterilizado por autoclavação (Autoclave Vertical - Phoenix) à 121 ºC por 20 min, sendo testado quanto a esterilidade antes da sua inoculação.

A inoculação dos meios foi feita com células oriundas de previa ativação das culturas estoque de cada linhagem. Para tanto, uma alçada das células da cultura estoque foi repicada em meio sólido SDA em tubo de ensaio. Decorridas 24 h de incubação à 30 ± 1°C, as células de quatro tubos de ensaio foram assepticamente suspensas com água destilada estéril, sendo recolhidas e homogeneizadas em frasco *Erlenmeyer* de 100 mL de capacidade. A seguir, foi determinada a absorvância da suspensão celular, devidamente diluída, no comprimento de onda de 400 nm e, então, calculado o volume necessário para padronizar a concentração celular inicial (ABS= 0,2) no meio de fermentação. As medições de absorvância foram feitas em espectrofotômetro DR 5000, Espectro-Hach.

Logo após inoculação, os cultivos foram dispostos em mesa agitadora à 150 rpm, com controle de temperatura à 30 ± 1°C por 72 h. Findo o processo fermentativo, o volume total de cada caldo fermentado foi centrifugado a 3000 rpm (Centrífuga 206-BL, Brushless), à 4 ± 1 ºC e o sobrenadante filtrado em membrana de éster celulose com diâmetro de poro de 0,22 µm, para remoção das células, e, então, empregado como agente lixiviante do catalisador CG-FCC, a seguir.

## 4.5. SELEÇÃO DE VARIÁVEIS À BIOLIXIVIAÇÃO DE La DE FCC-CG

Um planejamento experimental fatorial completo tipo $2^k$ foi realizado para selecionar as variáveis importantes à recuperação de La do CG-FCC em meio fermentado por *Y. lipolytica* IM-UFRJ 50678, isento de células, conforme descrito no item anterior. As variáveis estudadas e seus respectivos níveis foram:

- $X_1$= densidade da polpa (1 e 10% m/m);
- $X_2$ = temperatura (30 e 50° C);
- $X_3$ = tempo de contato (1 e 3 h) e;
- $X_4$ = concentração inicial de GB nos cultivos microbianas (56 g/L e 100 g/L).

A matriz expandida do planejamento experimental empregado está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4-1-Matriz expandida do planejamento experimental $2^4$.

| $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $X_4$ |
|---|---|---|---|
| 1 (-1) | 30 (-1) | 1 (-1) | 55,84 (-1) |
| 10 (+1) | 30 (-1) | 1 (-1) | 55,84 (-1) |
| 1 (-1) | 50 (+1) | 1 (-1) | 55,84 (-1) |
| 10 (+1) | 50 (+1) | 1 (-1) | 55,84 (-1) |
| 1 (-1) | 30 (-1) | 3 (+1) | 55,84 (-1) |
| 10 (+1) | 30 (-1) | 3 (+1) | 55,84 (-1) |
| 1 (-1) | 50 (+1) | 3 (+1) | 55,84 (-1) |
| 10 (+1) | 50 (+1) | 3 (+1) | 55,84 (-1) |
| 1 (-1) | 30 (-1) | 1 (-1) | 100 (+1) |
| 10 (+1) | 30 (-1) | 1 (-1) | 100 (+1) |
| 1 (-1) | 50 (+1) | 1 (-1) | 100 (+1) |
| 10 (+1) | 50 (+1) | 1 (-1) | 100 (+1) |
| 1 (-1) | 30 (-1) | 3 (+1) | 100 (+1) |
| 10 (+1) | 30 (-1) | 3 (+1) | 100 (+1) |
| 1 (-1) | 50 (+1) | 3 (+1) | 100 (+1) |
| 10 (+1) | 50 (+1) | 3 (+1) | 100 (+1) |

Nota: os valores entre parênteses indicam os níveis do planejamento experimental. $X_1$ = densidade da polpa (% m/m); $X_2$ = temperatura (°C); $X_3$ = tempo de contato (h) e $X_4$ = concentração inicial de GB nos cultivos microbianas (mg / L)

Todos os experimentos foram realizados em frascos *Erlenmeyers* com capacidade de 500 mL, contendo 100 mL do meio fermentado desenvolvido por IMANDI *et al*. ( 2007), cuja composição química é especificada no item 4.4, isento de células.

## 4.6. OTIMIZAÇÃO DA BIOLIXIVIAÇÃO DE La DE FCC-CG

Definidas as variáveis importantes à recuperação de La do CG-FCC em meio fermentado por *Y. lipolytica* IM-UFRJ 50678, foi realizada a otimização da biolixiviação empregando densidades de polpa de 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2 e 0,1 g/L de meio fermentado, isento de células. Os experimentos de biomineração foram realizados em frascos *Erlenmeyer*s com capacidade de 500 mL contendo 100 mL de meio fermentado isento de células com as diferentes quantidades de CG-FCC. Os testes foram avaliados na temperatura de 50 ± 1 ° C em tempos distintos (45 min, 30 min e 15 min). A composição do meio de cultura bem como os procedimentos adotados foram anteriormente descritos no presente capítulo.

## 4.7. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Em todos os casos, as análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa computacional *Statistica,* versão 5.5 (StatsoftInc). Os resultados das médias de recuperação do La nos testes foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e comparação múltipla das médias pelas *Least Significant Difference* - LSD (Teste de Tukey) num nível de significância de 5%.

## 4.8. MONITORAMENTO DO PROCESSO FERMENTATIVO

No início, durante e após fermentação, alíquotas do meio foram retiradas a fim de acompanhar o crescimento da levedura selecionada e a síntese dos bioprodutos (ácidos orgânicos e biossurfactante), bem como monitorar o pH. A seguir, o detalhamento das análises microbiológicas, químicas e fisicoquímicas realizadas:

### 4.8.1. pH

Para determinar o pH utilizou-se um potenciômetro (Digimed, modelo DMPH-1) equipado com um eletrodo de combinação de vidro (eletrodo de trabalho de platina e eletrodo de referência Ag° / AgCl). Antes de cada leitura de pH, e da calibração com soluções tampão (4,00 e 6,80), os eletrodos foram imersos em uma solução de

formaldeído a 5% (v/v) por um período de 30 minutos para fins de descontaminação. (25ºC).

### 4.8.2. Quantificação celular

A concentração celular foi acompanhada por medidas de densidade óptica no comprimento de onda de 400 nm e esses valores convertidos para g/L usando-se um fator de conversão previamente determinado em curva de correlação absorvância *versus* peso seco.

A curva padrão foi obtida a partir de medições feitas em distintas diluições de uma suspensão de células, previamente lavadas em água destilada por três vezes consecutivas. Desta suspensão celular, uma amostra de 50 mL foi filtrada em papel de filtro Millipore (0,22 µm), as células lavadas com água destilada e, a seguir foram secas por exposição à luz infravermelha (IV) até peso constante (Balança IV, AR2140, OHAUS). Da mesma suspensão foram feitas diferentes diluições de modo a se obter concentrações celulares distintas. Em seguida, foram determinados os valores de absorvância (ABS) em espectrofotómetro (DR 5000 - Hach), em 400 nm, de cada diluição, isto é, para as distintas concentrações celulares efetuadas. Os valores de ABS e as concentrações celulares (X) correspondentes foram plotados em gráfico (Figura 4-2).

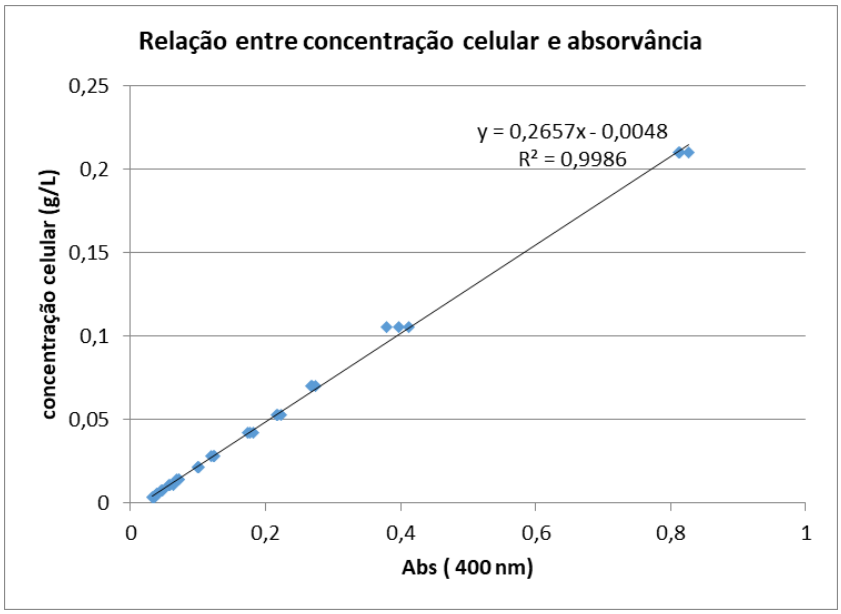


Figura 4-2: Curva Cinética Experimental
Fonte: Próprio Autor

A curva padrão obtida apresentou equação X (g) = 0,2657 ABS e $R^2$ = 0,9986.

### 4.8.3. Quantificação e identificação dos ácidos orgânicos

Os ácidos cítrico e oxálico foram quantificados e identificados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massa (HPLC-DAD-MS, LC 1260, Agilent, EUA, equipado com coluna Zorbax Eclipse Plus C8 (3.0mm x 100mm x 1.8µm) acoplada a detector com arranjo de diodos (Agilent, EUA) e espectrometria de massa em ionização por electrospray MS 6420 Triple Quad, Agilent, EUA). O volume de amostra injetada foi de 40 µL e a fase móvel usada foi acetoniltrila-água (8:2) na vazão de 0,4 mL/min. O EM operou nas seguintes condições: nebulizadora 40 psi; vazão de gás (He) 8 L/min; Temperatura do gás 300°C e capilar a 4500 V(MS 6420 Triple Quad, Agilent, USA). Em cada dia de análise, foram feitos cromatogramas dos padrões analíticos de cada um dos ácidos supracitados, diluídos em água deionizada, para confecção de curvas de calibração.

Também foi feita a análise dos ácidos orgânicos isocítrico, α-cetoglutárico, glutâmico, succínico e pirúvico, porém apenas qualitativa posto que não havia os padrões quando foram analisados. Nesses casos, os ácidos foram identificados nas seguintes condições cromatográficas: volume de amostra injetada 40 µL; fase móvel constituída de 2 % metanol grau HPLC e 98 % água ultrapura. A espectrometria de massas com nebulizadora 40 psi, vazão de gás (He) 10 L/min, temperatura do gás 300 °C e capilar a 4000 V (MS 6420 Triple Quad, Agilent, USA).

Todos os procedimentos analíticos foram gentilmente realizados no Instituto Senai de Tecnologia Ambiental.

### 4.8.4. Tensão superficial

A determinação da tensão superficial dos meios fermentados foi realizada com auxílio de tensiômetro (modelo k10T, KRUSS), previamente calibrado com isopropanol e água deionizada. Foram analisadas amostras, volume de 15 mL, nos tempos de 0 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h, 36 h e 48 h, na temperatura de 22ºC.

Todos os procedimentos analíticos acima foram gentilmente realizados no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI).

#### 4.8.5. Concentração de lantanídeos e outros elementos na lixívia

Alíquotas (1mL) das lixívias (química ou microbiana isenta de células), foram digeridas em microondas com água régia e ácido fluorídrico antes da determinação das concentrações elementares por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), de acordo com a metodologia descrita em Silva *et al.* (2014) e USEPA, (2007). Além do elemento terra rara (TR), foram determinados: alumínio, antimônio, arsênio, bário, boro, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, magnésio, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, selênio, vanádio e zinco.

Estes procedimentos analíticos foram gentilmente realizados no Laboratório de Resíduos Sólidos da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### 4.8.6. Concentração de glicerol

Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama GC-FID (MS 7890B, Agilent) foi empregada para quantificação de glicerol nas amostras dos meios fermentados isentos de células. Para tal, previamente, as amostras foram submetidas ao procedimento tradicional de acetilação com piridina destilada e anidrido acético. Soluções padrão foram preparadas a partir de padrão de glicerol grau analítico para elaboração das curvas de calibração.

Esta análise foi gentilmente realizada no Instituto Senai de Tecnologia Ambiental.

# 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 5.1. CARACTERIZAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS ESTUDADOS

Os dados de caracterização química e físico-química das análises dos dois resíduos sólidos que foram empregados neste trabalho – catalisador gasto oriundo

de craqueamento fluido catalítico (CG-FCC) e glicerina bruta (GB) estão apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5-1.Caracterização química e físico-química, e classificação dos resíduos de catalisador gasto de craqueamento fluido catalítico (CG-FCC) e da glicerina bruta (GB)

| **Parâmetro** | **Resultados** | |
|---|---|---|
| | **CG-FCC** | **GB** |
| Umidade (%) | 1± 1 | 13 ± 2 |
| pH (1:1 in água) | 6,3 ± 0.3 | 6,1 ± 0.1 |
| Sulfeto (mg $H_2S$/kg) | 3 ± 1 | 4 ± 1 |
| Cianeto (mg HCN/kg) | 5 ± 1 | 45 ± 1 |
| Inflamabilidade | Não | Não |
| Corrosividade (mm/ano) | < 1 | < 1 |
| Alumínio (g/kg) | 124± 11 | 0,8 ± 0,1 |
| Arsênio (mg/kg) | 360 ± 33 | 0,11 ± 2 |
| Bário (mg/kg) | 71 ± 3 | 38,9 ± 10 |
| Cálcio (mg/kg) | 265 ± 51 | 9.791 ± 1172 |
| Cromo (mg/kg) | 40 ± 6 | 459 ± 183 |
| Ferro (mg/kg) | 3.200 ± 504 | 7.824 ± 271 |
| Chumbo (mg/kg) | 24 ± 3 | 8,1 ± 1,8 |
| Manganês (mg/kg) | 4.018 ± 779 | 34,8 ± 3,7 |
| Níquel (mg/kg) | 3.422 ± 114 | 37,7 ± 5.3 |
| Potássio (g/kg) | 0,2 ±0,1 | 20,6 ± 1.3 |
| Sódio (g/kg) | 3,2 ±0,2 | 29,4 ± 2.8 |
| Silício (g/kg) | 109.5 ±32 | 8 ± 1 |
| Vanádio (mg/kg) | 1.883 ± 461 | < 0,1 |
| Zinco (mg/kg) | 144 ± 8 | < 1,32 |
| Lantânio (mg/kg) | 17.827 | < 0,01 |
| Neodímio (mg/kg) | 54,2 | < 0,01 |
| Cério (mg/kg) | 160,5 | < 0,01 |
| BTEX (mg/kg) | < 0,03 | < 0,03 |
| ∑16 HPA prioritários (mg/kg) | < 10 | < 10 |

Cd e Hg (mg/kg) < 0.01

BTEX = benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilneos; HPA = Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

A análise da Tabela 5.1 aponta que nenhuma das amostras de resíduos investigadas apresenta características de inflamabilidade e corrosividade. Pode-se observar que as amostras de resíduos também não apresentam características de reatividade, uma vez que, os valores de sulfeto e cianeto encontram-se abaixo dos limites de detecção: 500 $mgL^{-1}$ e 250 $mgL^{-1}$, respectivamente.

Em relação ao seu conteúdo de metais, sódio e potássio foram os elementos químicos mais abundantes na amostra de glicerina bruta, enquanto na amostra de CG-FCC houve preponderância de alumínio e silício. A presença de Na e K em GB se justifica pelo uso de catalisadores no processo de transesterificação para produção do biodiesel. Já a abundância de Al e Si se deve a composição da matriz zeólita dos catalisadores usados no processo de craqueamento (COSTA *et al*., 2004; WENZEL *et al*., 2016). Em ambos resíduos foi verificada a presença de elementos como ferro e manganês, o que pode estar relacionado à incorporação de produtos de corrosão das superfícies metálicas dos equipamentos e tubulações industriais ou mesmo à composição dos catalisadores. Níquel e vanádio também foram detectados em concentrações consideráveis no CG-FCC, o que pode ser devido ao processamento do petróleo. Nitrogênio e fósforo foram determinados em ambos os resíduos embora abaixo do limite de detecção, por isso os resultados não constam da Tabela 5.1.

A análise da Tabela 5.2 permite inferir que alguns elementos químicos cuja exposição representa risco para os seres vivos estão presentes nos dois resíduos – CG-FCC e GB – em concentrações abaixo do VMP, Valor Máximo Permitido na Norma Brasileira (ABNT, 2004).

Tabela 5-2: Concentração de lixiviados (TCLP*) dos resíduos CG-FCC e GB

| **Parâmetro (mg/L)** | **Resultados** | | |
|---|---|---|---|
| | **CG-FCC*[1]** | **GB*[2]** | **VMP*[3]** |
| Arsênio Total | 0,04 | 0,05 | 1,0 |
| Bário Total | 0,05 | 1,73 | 70,0 |
| Cádmio Total | < 0,004 | < 0,004 | 0,5 |
| Chumbo Total | < 0,009 | < 0,009 | 1,0 |
| Cromo Total | < 0,010 | < 0,010 | 5,0 |
| Fluoreto Total | < 0,150 | < 0,150 | 150 |
| Mercúrio Total | < 0,001 | < 0,001 | 0,1 |
| Prata Total | < 0,005 | < 0,005 | 5 |
| Selênio Total | < 0,009 | < 0,009 | 1,0 |

**Toxicity characteristic leaching procedure.*

*[1]Catalisador gasto de FCC; *[2]Glicerina bruta; *[3]Valor Máximo Permitido na Norma Brasileira (ABNT, 2004).

Adicionalmente, independente do resíduo estudado, etanos e etenos clorados, clorofórmio, Benzeno, Benzo(a)pireno, Clorobenzeno, Aldrin, Endrin e vários outros compostos orgânicos listados no Anexo F da Norma Brasileira 10.004 foram detectados em concentrações inferiores aos seus limites de quantificação nos

extratos lixiviados. Em todos os casos, os limites de quantificação (*Limite of Quantification*, LOQ) foram menores que 0,0015 mg/L.

Também foram encontrados glicerol (80%mg/Kg) e metanol (0,5%v/v) nas amostras de GB, condizente com o processo de obtenção industrial (transesterificação com uso de metanol e óleos vegetais, em meio alcalino). No entanto, nenhum desses compostos foi detectado no FCC-CG, uma vez que não fazem parte do processamento de hidrocarbonetos do petróleo.

Assim, considerando o conjunto dos resultados das análises químicas, pode-se classificar ambos os resíduos como não-perigosos e não-inertes, de acordo com a NBR 10.004 (2004).

## 5.2. IDENTIFICAÇÃO DE OPORTUNIDADES/CARACTERÍSTICAS PARA VALORAÇÃO DOS RESÍDUOS

Como observado na Tabela 5.1, existe uma abundância de alumínio e sílica no CG-FCC. Assim, principalmente se for considerado que aluminossilicatos são frequentemente constituintes empregados para compor a matriz (suporte) do catalisador de craqueamento comercial (CHEN *et al.*, 2006, INNOCENZI *et al.*, 2015), a recuperação destes metais de CG-FCC teria importância de ordem econômica e ambiental, ainda mais por conta do grande volume deste resíduo que é continuamente gerado pelas refinarias, além de contribuir nas medidas de desenvolvimento sustentável.

Outros metais de interesse - Ni (3,4 g/kg), Fe (3,2 g/kg) e V (1,9 g/kg) – foram encontrados em concentrações apreciáveis no CG-FCC (Tabela 5.1). E, no caso dos elementos terras raras, o lantânio foi encontrado em concentrações relativamente elevadas, aproximadamente 18 g/kg, nas amostras do catalisador gasto. Outros ETRs também foram detectados, como o neodímio e o cério, embora em concentrações bem menores (<0,6 g/kg), e os demais em concentrações ainda mais baixas, inferiores a 0,2 g/kg. Assim sendo, apenas a recuperação de La é interessante do ponto de vista econômico.

Os catalisadores de craqueamento comercial são comumente impregnados com TRs para melhorar o seu desempenho reacional (ALKAH, 2017). Por outro lado,

a adição de TRs em catalisadores FCC resulta em aumento relevante nos custos de refino devido ao seu valor nominal. Adicionalmente, tem-se que a produção de TRs envolve processos complexos e ambientalmente hostis, além deste recurso ser escasso, haja vista o pequeno número de minas produtivas em todo o mundo (AMIN *et al*., 2014; SILVA *et al*., 2014).

Neste cenário, a recuperação de La foi o foco principal do presente trabalho, levando em conta as várias possibilidades de aplicação industrial deste recurso, o seu valor econômico, a reduzida disponibilidade natural, a redução do impacto ambiental causado pelo descarte de catalisadores gastos e, deste modo, seria permitido promover a sustentabilidade ambiental e das refinarias. Não obstante, o CG-FCC apresenta outros metais de interesse industrial, como indicado na figura 5.1.

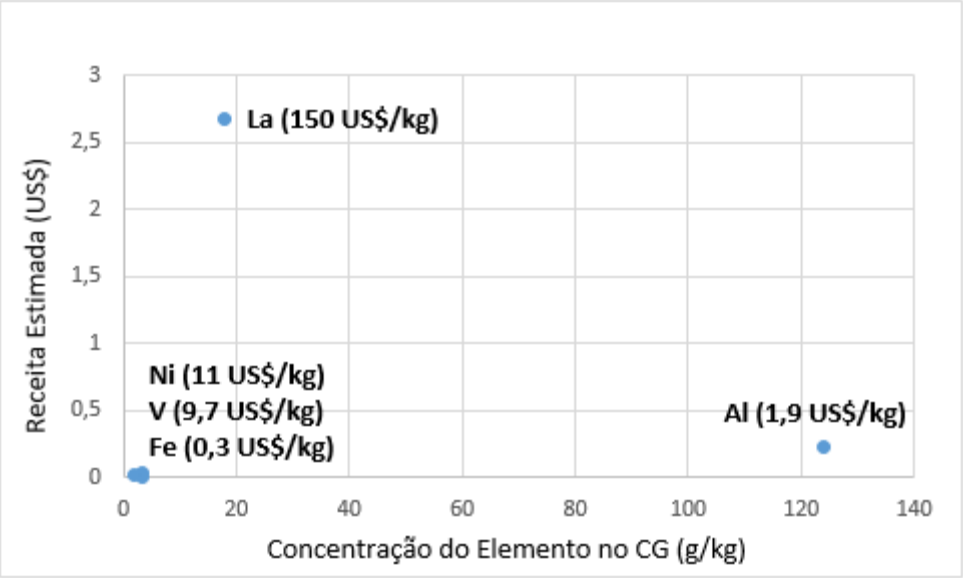


Figura 5-1: Concentração dos principais metais detectados no CG-FCC em função do lucro teórico com a recuperação.

O CG-FCC apresentou uma distribuição de tamanho de partículas bastante uniforme: <0,05mm: 18%; 0,05 mm a 0,125 mm: 75%; 0,125 mm a 0,25 mm: 7%. Por se tratar de material de matriz de aluminossilicatos e objetivando buscar a economia do processo de recuperação, se optou por não moer ou fazer qualquer pré-tratamento do resíduo. Submetido aos testes de recuperação de lantanídeos.

O alto conteúdo de fonte de carbono solúvel em água (cerca de 80% de glicerol) na GB, passível de ser metabolizada por diferentes microrganismos, induziu o alinhamento de estratégia para valorar o emprego da GB em processo fermentativo com vista à obtenção de bioproduto, a ser usado na lixiviação de metais de CG-FCC. E, tal qual considerado para o emprego do catalisador gasto, entende-se usar a glicerina derivada do biodiesel diretamente como principal constituinte do meio de fermentação, sem qualquer tratamento prévio, de modo a reduzir os custos globais da biomineração e, ainda, melhorar a sustentabilidade ambiental.

## 5.3. LIXIVIAÇÃO QUÍMICA DO CG-FCC: TESTES PRELIMINARES

Dentre os agentes químicos testados, ácido orgânico (ácido cítrico) e inorgânicos (ácido clorídrico, ácido nítrico), base (hidróxido de sódio) e sal (cloreto de cálcio), as soluções aquosas dos ácidos promoveram maior eficiência de extração de La a partir do CG-FCC (Tabela 5.3). Embora na abordagem hidrometalúrgica, os estudos de lixiviação de metais mostrem ser possível a catálise por ação de ácidos ou bases (KINOSHITA *et al*., 2003; MARAFI, 2003; SILVA *et al*., 2005; MARAFI; STANISLAUS, 2008).

Tabela 5-3: Lixiviação química para recuperação de La de CG-FCC (densidade de polpa 10 g/L, 30 °C e 1 h de tempo de contato)

| **Solução (1 mol/L)** | **Recuperação de La (%)** |
|---|---|
| Cloreto de cálcio | 0,4 ± 0,1 (*b*) |
| Hidróxido de sódio | 0,1 ± 0,1 (*a*) |
| Ácido clorídrico | 11 ± 1 (*c*) |
| Ácido nítrico | 22 ± 3 (*d*) |
| Ácido cítrico | 27 ± 2 (*d*) |

Nota: Letras minúsculas diferentes, em itálico e entre parênteses, indicam valores de médias estatisticamente diferentes, em nível de confiança de 95%.

O percentual de recuperação de La variou em função do ácido nas condições operacionais de temperatura (30 °C) e tempo de contato (60 min.) ensaiadas. Dentre os ácidos inorgânicos, ácido nítrico permitiu dobrar a solubilização de La comparativamente ao ácido clorídrico. Nestes casos, a recuperação de La do catalisador gasto provavelmente tem relação com a solubilização do ETR via formação de sais de La solúveis em água.

Por outro lado, a extração de La de CG-FCC foi incrementada pelo emprego do ácido orgânico. O efeito do ácido cítrico pode estar relacionado à combinação sinérgica dos fatores dissolução (HASSANIEN *et al.,* 2014; QU; LIAN, 2013) e quelação (THOMPSON *et al*., 2018) do La pelos seus grupos carboxílicos.

A solução de cloreto de cálcio assim como a solução básica testada não teve ação satisfatória na solubilização do La do CG-FCC. Os baixos valores de La recuperados pelo uso da solução da base ou do sal podem estar relacionados ao baixo rendimento alcançado pelo emprego de processos de troca catiônica ou solubilidade em meio alcalino.

A figura 5.2 apresenta os resultados de recuperação de La em função da temperatura de lixiviação comparativamente para as soluções aquosas dos ácidos orgânico e inorgânicos. Pode ser verificado que o aumento da temperatura resultou em melhora da eficiência de recuperação do La, independentemente do ácido testado (Figura 5.2A). Distintamente, a redução do tempo de contato de 60 para 30 min, quando as lixiviações foram realizadas à 50 °C, não influenciou a recuperação do La pelos três ácidos (Figura 5.2B). Já redução do tempo de contato para 15 min rendeu o decréscimo da lixiviação do La quando usados os ácidos cítrico e nítrico. Entretanto, estatisticamente não houve significância da recuperação percentual de La pelo emprego do ácido clorídrico em função do tempo de contato, bem como nas temperaturas de 30 °C e 50 °C, ainda que nestas condições os resultados tenham sido comumente inferiores aos obtidos com os outros ácidos. Bons resultados para lixiviação de La pelo HCl só foram alcançados em condições operacionais mais drásticas (70 °C e 60 min.).

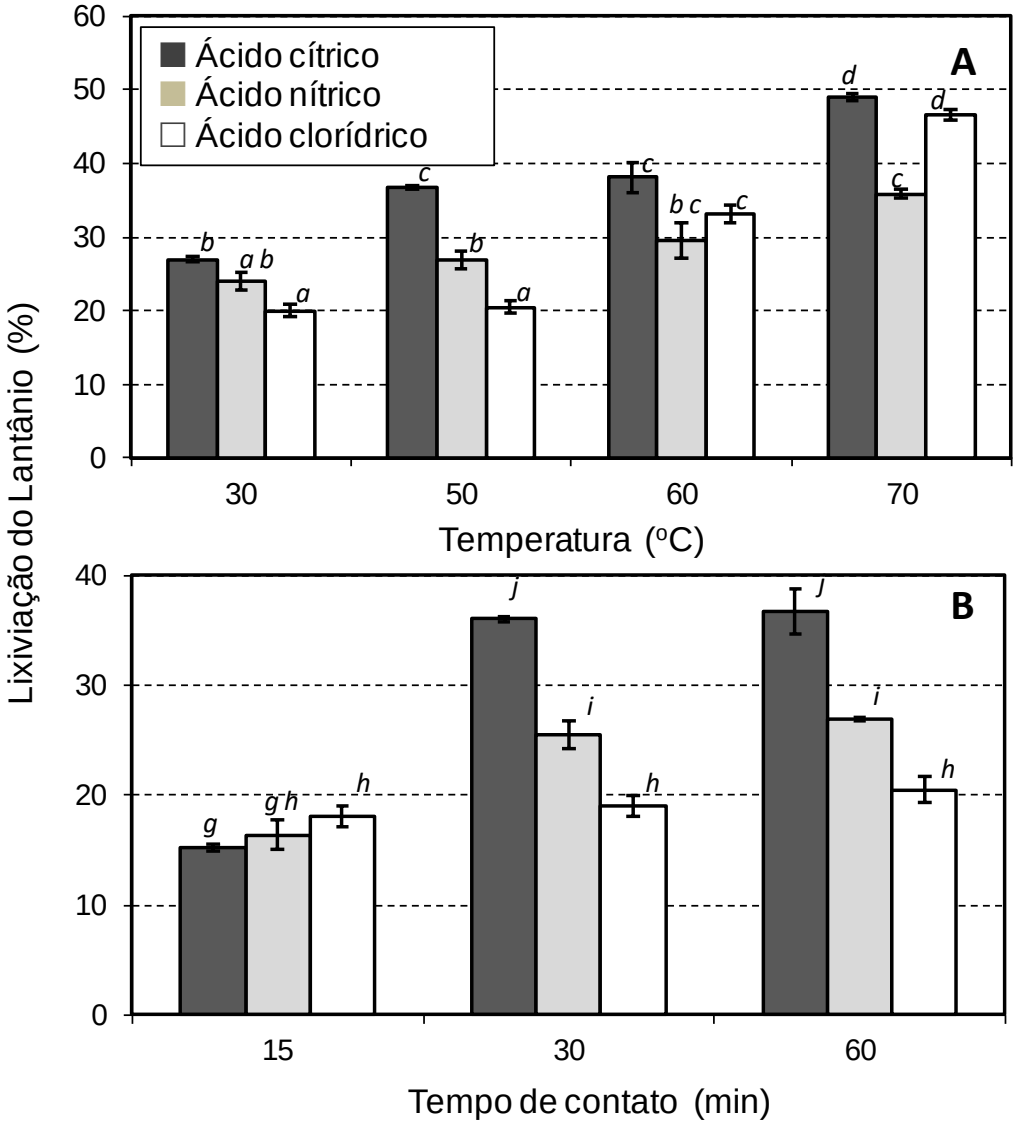


Figura 5-2 A-B: Lixiviação química com emprego de diferentes soluções aquosas de ácidos (solução 1mol/L) para recuperação de La de CG-FCC (densidade de polpa 10 g/L) [(A) Influência da temperatura, em 60 min de tempo de contato e; (B) Influencia do tempo de contato, a 50°C. Letras minúsculas diferentes em itálico indicam valores de médias estatisticamente diferentes, num nível de confiança de 95%.

Os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico foram testados por Innocenzi *et al.* (2015) em processos multi-estágios. De acordo com dados apresentados por estes autores, 89% do La e 82% do Ce foram lixiviados de CG-FCC pelo emprego de ácido sulfúrico 2M, densidade de polpa 15% m / v por 3 h a 80ºC.

Também Wenzel *et al.*, (2016) testaram a lixiviação ácida de amostras de catalisador gasto de FCC empregando soluções concentradas de ácido nítrico, ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Ao contrário do presente estudo, os autores utilizaram catalisador previamente submetido a aquecimento a 140 °C, por 48 h. Os autores

reportaram rendimentos de dissolução elevado para ETR, cerca de 93% de lantânio e 42% de cério, numa única etapa de lixiviação com $HNO_3$ (126 g/L), a 80°C, densidade de polpa de aproximadamente 67% m/v, com solubilização simultânea de 11% de alumínio.

Mais recentemente, Zhao *et al.* (2017) reportaram elevada eficiência de lixiviação de terras raras de CG-FCC (99%) sob as seguintes condições: 2 mol/L HCl, densidade de polpa de 10%, 60°C por 2 h, tendo sido o catalisador previamente submetido à torrefação à 750 °C por 2 h. Também, Wang *et al*. (2017) reportaram que 91,0% de La, 92,2% de Ce foram extraídos de escória da fabricação de catalisadores de FCC, sob as seguintes condições ótimas de lixiviação: ácido clorídrico (9 mol/L), densidade de polpa 0,05 g / mL, lixiviação temperatura de aproximadamente 20°C e tempo de lixiviação 30 min.

Note que os excelentes resultados publicados foram obtidos com catalisadores tratados termicamente, o que incrementa os custos globais do processo. Deste modo, foi dada continuidade ao estudo com uso de CG-FCC, sem pré-tratamento, e ácido cítrico, que dentre os agentes lixiviantes testados (Tabela 5.3; Figuras 5.2A e B), em condições mais brandas, foi o que apresentou melhor desempenho. Assim, considerando que o ácido cítrico pode ser produzido por algumas espécies microbianas a partir de diferentes matérias-primas, inclusive resíduos industriais, o que concorre para redução do custo global do processo fermentativo (FICKERS *et al*., 2005; IMANDI *et al*., 2007), foi dado prosseguimento ao estudo, dando ênfase primeiramente à seleção de linhagens de *Y. lipolityca*, nativas do Brasil, com potencialidade de biossíntese a partir de CG.

## 5.4. PROSPECÇÃO DE LINHAGEM DE *Y. lipolityca* PARA RECUPERAÇÃO DE La

O crescimento e a produção de ácido cítrico foram avaliados para quatro linhagens de *Y. lipolytica,* três isolados brasileiros e uma de Coleção de Culturas Internacional, cultivados em meio constituído de CG, *in natura*, como fontes principais de carbono e de energia. Todas as linhagens foram capazes de crescer as custas de GB, atingindo a fase estacionária antes de 48 h (como exemplificado na

figura 4-2 com a IM-UFRJ 50678). E, portanto, não houve interferência das impurezas da GB no metabolismo microbiano. No entanto, os mostos fermentados apresentaram diferenciação quanto a recuperação de La de CG-FCC (Tabela 5.4). De acordo com a tabela, o meio fermentado pela linhagem isolada *Y. lipolytica* IM-UFRJ 50678 proporcionou a maior recuperação de La.

Tabela 5-4 Recuperação de lantânio em testes de biolixiviação química de CG-FCC de refinaria de petróleo (densidade de polpa 1%, 30 ± 1 ° C e, 1 h de contato).

| **Linhagem** | **Recuperação de La (%)** |
|---|---|
| IM-UFRJ 52301 | 2 ± 1 (*a*) |
| IM-UFRJ 52335 | 14 ± 2 (*b*) |
| ATCC 18943 | 18 ± 2 (*c*) |
| IM-UFRJ 50678 | 27 ± 3 (*d*) |

Nota: Letras minúsculas diferentes, em itálico e entre parênteses, indicam valores de médias estatisticamente diferentes, num nível de confiança de 95%.

O aumento da temperatura de 30 para 50ºC para a lixiviação do CG-FCC usando o meio fermentado pela linhagem isolada *Y. lipolytica* IM-UFRJ 50678 promoveu o aumento da recuperação do La de 53%. Portanto, foi alcançado valor superior aos melhores resultados encontrados nos testes de lixiviação química (Figura 5.2B). No entanto, o incremento da temperatura de biolixiviação para 60ºC não promoveu mudança estatisticamente significativa na biolixiviação, assim como foi constatado nos testes de lixiviação química com solução aquosa de ácido cítrico (Fig5.2A). Cabe ainda destacar que na condição de densidade de polpa 1%, 50 ± 1 °C e, 1 h de contato, foram determinadas extrações de Nd e de Ce de aproximadamente 99% (98,7 e 99,2, respectivamente).

Hewedy*et al*. (2013) reportaram para isolado de *Streptomyces fungicidicus* YH04 cultivado em caldo nutriente, ter sido alcançado percentual de biolixiviação de TRs de 38% a partir de amostras de solo (peneirado a < 2mm ) coletadas em Wadi Abu Thor, sudoeste da Sinai, Egito.

Hassanien *et al.* (2014) observaram ser uma linhagem de *Aspergillus ficuum* e outra de *Pseudomonas aeruginosa* candidatas potenciais para a geração de vários ácidos orgânicos com potencial para biolixiviação de alguns elementos de terras raras de monazita egípcia. Para o cultivo do fungo filamentoso e da bactéria foram empregados meios complexos, Czapek's-Dox modificado e caldo nutriente,

respectivamente, ambos de alto custo. O melhor resultado de recuperação de La (66%) foi obtido por biolixiviação direta por *A. ficcum*, ou seja, pelo cultivo do fungo filamentoso no meio contendo monazita (densidade de polpa de 1%) por 10 dias. A recuperação de La pela linhagem *P. aeruginosa,* nas mesmas condições operacionais, foi menor, 53%, em 8 dias. No meio fermentado pelo fungo filamentoso foram detectados os ácidos oxálico (1,4 g/L) e cítrico (14,3 g/L); já a bactéria produziu apenas 6,2 g/L de ácido 2-cetogluconico. A esses ácidos foi atribuído, pelos autores, a lixiviação do La do mineral estudado.

Ainda em 2014, Amin *et al*., reportaram que linhagens de *A. niger* e *A. flavus* foram as mais eficientes para recuperação de La de xisto carbonáceo coletado na península do Sinai, Egito. Esses autores determinaram rendimento máximo de extração do La de 86%, em 7 dias de biolixiviação direta por *A. niger*, cultivado em meio líquido Dox (caro), a 30ºC e densidade de polpa de 1%. Com *A. flavus*, a extração máxima foi de 60% de La, nas mesmas condições experimentais. Segundo os autores, ambos fungos filamentosos foram capazes de produzir ácidos cítrico e oxálico, 23,35 e 10,10 mg/L e 10,19 mg/L e 4,44 mg/L, respectivamente em 7 dias de processo. Analogamente a Hassinien *et al.* (2014), Amin *et al*. (2014) também relacionaram a esses ácidos a capacidade de lixiviação do La do sólido estudado.

Reed *et al*. (2016) alcançaram valor máximo de lixiviação de TRs de catalisador gasto de FCC de 49% e 0,5g de densidade de polpa, usando meio fermentado por cultura de *Gluconobacter oxydans* livre de células, com recuperação preferencial de lantânio.

Mais recentemente, Thompson *et al*. (2018), obtiveram eficiência de recuperação de TRs (majoritariamente La) de até 56% pelo cultivo de linhagem de *Gluconobacter oxydans* NRRL B58 em meio Pikovskaya fosfato enriquecido com 10 g/L de triptona e 40 g/L de glicose, em biorreator com agitação mecânica, por 2 dias. Os ensaios de biolixiviação de La foram executados em tubos cônicos com capacidade de 50 mL, à 30 ºC e densidade de polpa de 1,5%, por 24 h empregando o meio fermentado isento de células.

Portanto, comparativamente às publicações relatadas, o meio constituído de GB após fermentação por *Y. lipolytica* IM-UFRJ 50678 possui potencial para emprego como solução lixiviante para recuperação direta de La a partir de CG-FCC, em condições brandas.

As fotomicrografias de MEV do catalisador gasto original apresenta superfície de aspecto granuloso e particulado corroborando as análises granulométricas (Figuras 5.3A-B). Após biolixiviação, pode-se observar um aspecto mais liso devido à remoção dos lantanídeos, de outros constituintes e das impurezas. A análise elementar da superfície do material indica ser a concentração de oxigênio no catalisador gasto submetido à biolixiviação um pouco maior (61%) do que na amostra original (56 %). Também, houve detecção de nitrogênio, 12%, nas superfícies de amostras submetidas ao biotratamento, apesar de não ter sido observado na amostra original. Provavelmente, isto se deveu à adesão de metabólitos excretados pela levedura ou de *debris* celulares.

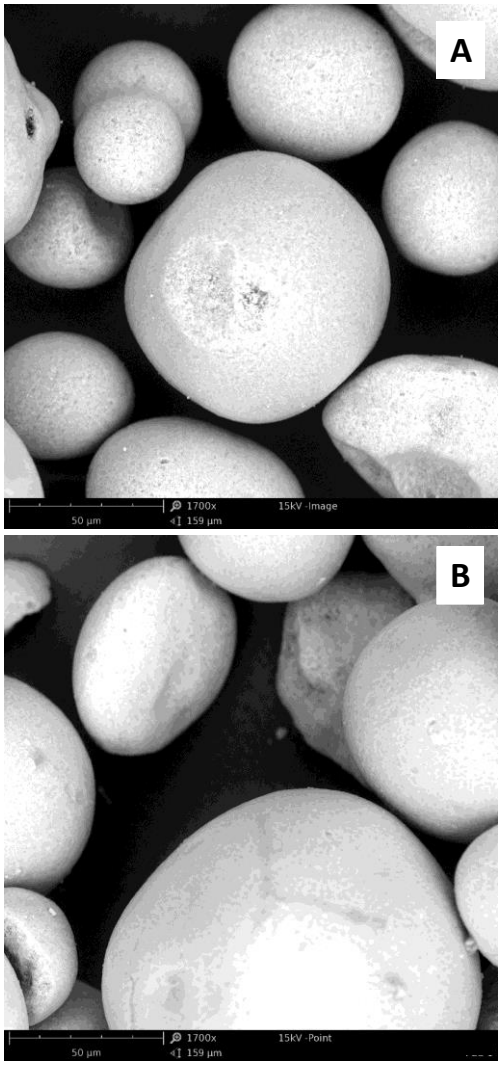


Figura 5-3: Microscopias eletrônicas de varredura (aumento de 1700 x) das amostras de catalisador gasto de FCC. (A) gasto e previamente à biolixiviação e (B) gasto e após à biolixiviação.

Em suma, a recuperação de La de catalisador gasto de FCC, por biolixiviação indireta (ou seja, em duas etapas), pelo emprego de meio fermentado por *Y. lipolytica* IM-UFRJ 50678 a partir de GB se mostra uma estratégia promissora. Dessa forma, foram desenhados os experimentos subsequentes a fim de otimizar a recuperação do elemento terra rara.

## 5.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL $2^4$ - SELEÇÃO DE VARIÁVEIS

A discussão a seguir enfoca o planejamento fatorial e os efeitos de quatro variáveis de entrada na biorrecuperação de La de CG-FCC. A Tabela 5.5 resume os resultados experimentais de biorrecuperação do La (%) para as variáveis dependentes, a saber, $X_1$= densidade da polpa (1 e 10% m/m); $X_2$ = temperatura (30 e 50° C); $X_3$ = tempo de contato (1 e 3 h); e $X_4$ = concentração inicial de GB nos meios (56 g/L e 100 g/L).

Tabela 5-5: Matriz de planejamento experimental fatorial completo $2^4$

| Teste | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | $X_4$ | Y (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 30,0 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | -1 | 17,9 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | -1 | 53,1 |
| 4 | +1 | +1 | - 1 | -1 | 17,2 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | -1 | 28,3 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | -1 | 16,1 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | -1 | 24,3 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | -1 | 32,5 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | +1 | 23,5 |
| 10 | +1 | -1 | -1 | +1 | 14,9 |
| 11 | -1 | +1 | -1 | +1 | 30,2 |
| 12 | +1 | +1 | -1 | +1 | 15,4 |
| 13 | -1 | -1 | +1 | +1 | 25,7 |
| 14 | +1 | -1 | +1 | +1 | 34,3 |
| 15 | -1 | +1 | +1 | +1 | 38,9 |
| 16 | +1 | +1 | +1 | +1 | 24,2 |

X1= densidade da polpa (1 e 10% m/m); X2 = temperatura (30 e 50° C); X3 = tempo de contato (1 e 3 h); e X4 = concentração inicial de GB nos meios (56 g/L e 100 g/L).

A análise da tabela denota uma variação considerável da biorrecuperação de La em função das condições do processo avaliadas. Neste caso, os dados experimentais foram analisados utilizando métodos estatísticos apropriados ao planejamento experimental, e o comportamento da biorrecuperação foi modelado de

acordo com uma equação polinomial. A análise de regressão múltipla dos dados experimentais resultou no seguinte modelo empírico (Eq. 5.1):

$$Y = 26{,}66 - 10{,}18X_1 + 5{,}63X_2 + 2{,}76X_3 - 1{,}54X_4 - 4{,}13X_1X_2 + 7{,}65X_1X_3 + 2{,}84X_1X_4 - 1{,}71X_2X_3 - 3{,}05X_2X_4 + 7{,}03X_3X_4$$

Onde$Y$ é a biorrecuperação de La (%); e $X_1$, $X_2$, $X_3$ e $X_4$ são as variáveis previamente definidas.

O modelo empírico foi validado por meio da análise de variância (ANOVA) e do Gráfico de Pareto, construído para auxiliar na avaliação dos dados (Figura 5.4). As medidas de correlação para testar a adequação do ajuste foram feitas usando o coeficiente de correlação múltipla, R, e o coeficiente de determinação, $R^2$. O fato de o valor de R (0,9413) para o modelo estatístico estar próximo de 1 indica um alto grau de correlação entre os valores observados e preditos. O valor do coeficiente de determinação, $R^2$ (0,8862), sugere que o modelo não consegue explicar apenas cerca de 11% das variações totais. Após a modelagem, os valores previstos e residuais foram calculados e plotados. Os valores predito ($Y$) são calculados a partir da Eq. 5.1, enquanto os resíduos brutos ($Z$) são calculados como os valores observados menos o valor predito. Resíduos brutos foram encontrados dispersos da linha $Z = 0$, (Figura 5.5) corroborando a adequação do modelo sugerido pelos valores de R e $R^2$. Os valores apresentados no gráfico de pareto indicam que a densidade de polpa, $X_1$, é o fator mais significativo para a biomineração de La.

A densidade da polpa é frequentemente reconhecida como um parâmetro relevante na lixiviação química e microbiológica de metais. Além disso, elevados valores de densidade da polpa afeta fortemente a fricção entre as partículas, além de influenciar diretamente a transferência de massa e os fenômenos superficiais para a recuperação de metais (MISHA *et al*., 2007).

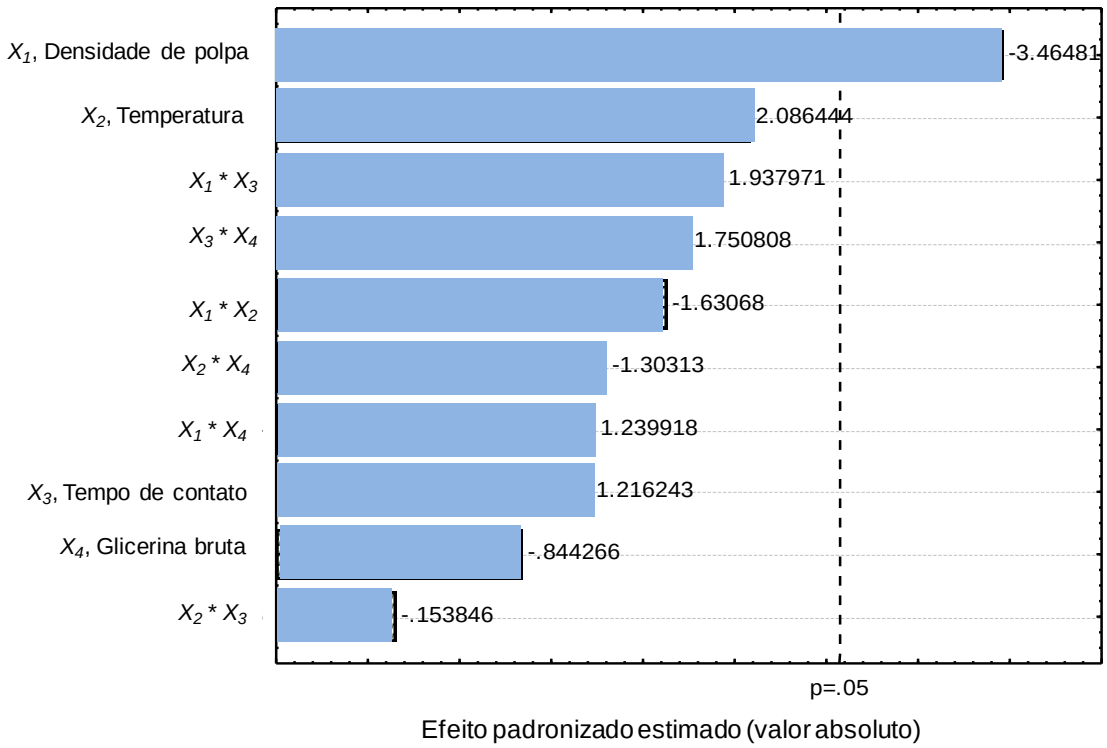


Figura 5-4: Gráfico de Pareto do planejamento experimental realizado.

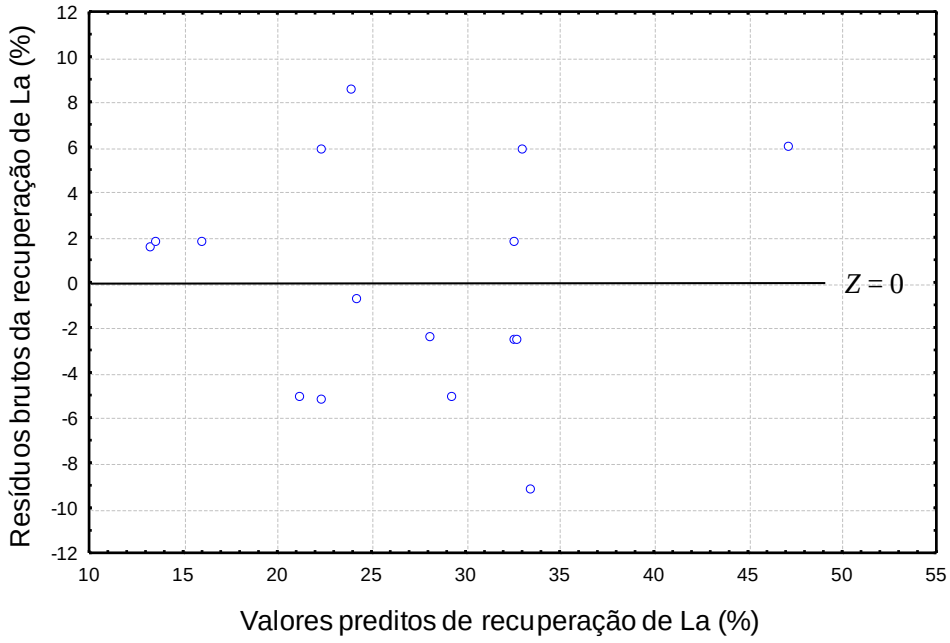


Figura 5-5: Resíduos brutos da biorrecuperação de La em função dos valores previstos da recuperação.

Tem-se ainda que os dados apresentados na Figura 5.4 mostram que, além da densidade de polpa, há tão somente uma ligeira significância associada à temperatura ($X_2$). Porém, a biorrecuperação não foi estatisticamente influenciada

pela variação do tempo de contato de 1 até 3 h. Verificou-se também que a atividade do agente lixiviante na biomineração de La tem pouca relevância no que diz respeito a dependência da concentração inicial de GB (56 e 100 g/L) no meio mineral.

A Figura 5.6 A-C apoia uma melhor explanação acerca da influência da densidade de polpa, da temperatura, do tempo de contato e da concentração de GB no cultivo da levedura em meio mineral sobre a biorecuperação de La (%).

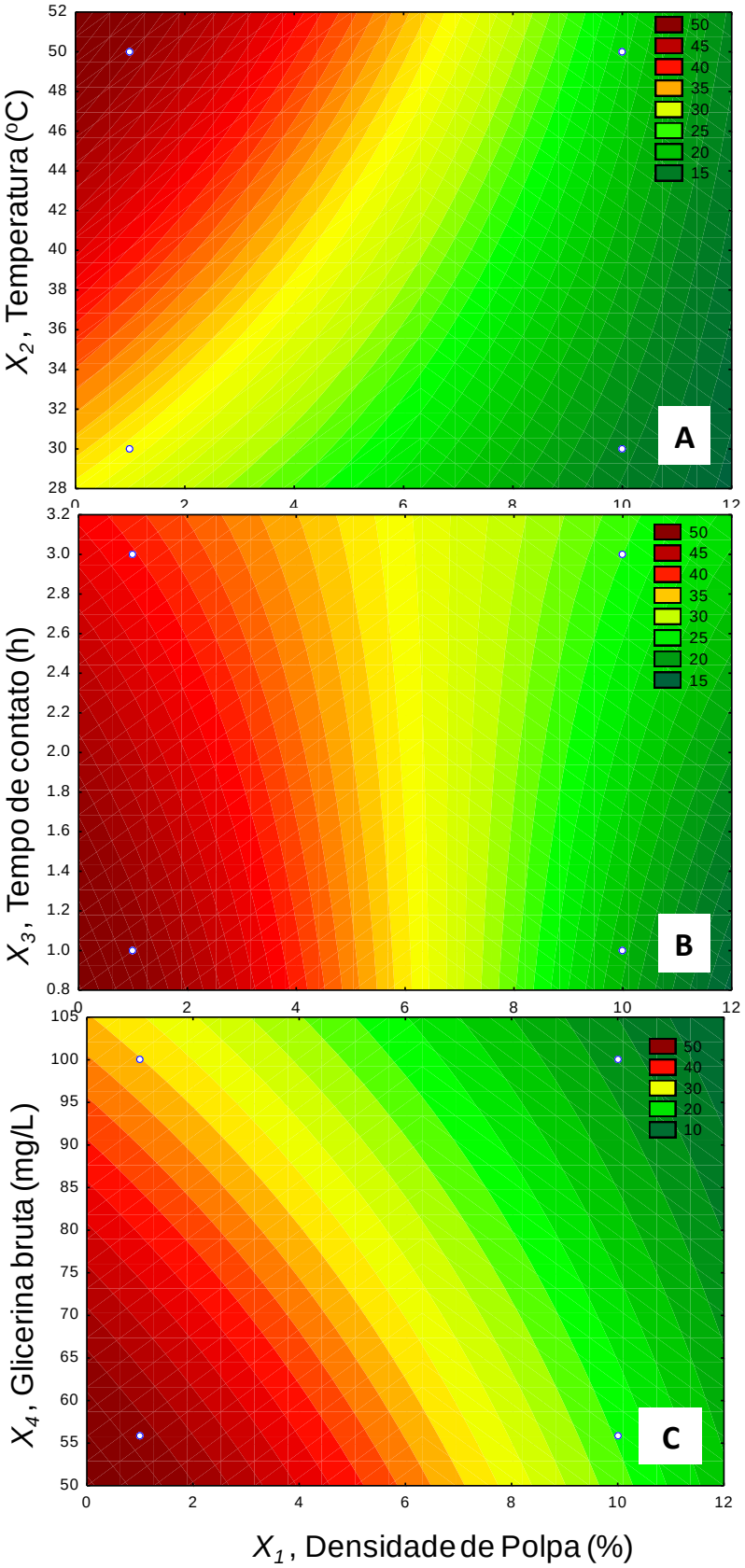


Figura 5-6: Curvas de contorno da biomineração de La (%) como função de: A) temperatura, B) tempo de contato, C) cultivo da levedura em meio mineral suplementado com GB, nas diferentes densidades de polpa estudadas.

Conclui-se que apesar da GB ter baixa influência na biorrecuperação avaliada isoladamente, a mesma, quando interage com a densidade de polpa, tem influência relevante, conforme observado na curva de contorno 5.6 C.

Os resultados apresentados na figura 5.6, corroboram os relatos de Kim *et al*., (2009), que também apontam a densidade da polpa como parâmetro relevante na determinação da eficiência de lixiviação. Os autores estudaram a recuperação de Ni, V e Mo de catalisadores de refino de petróleo usados, submetidos a tratamento químico prévio (por extração com solvente orgânico) e peneiramento para obtenção de partículas menores que $10^6$ mícrons. Esses autores empregaram meios minerais enriquecidos com Sº (10 g/L), fermentados por linhagens de *Acidithiobacillus thiooxidans* (Parker CRC, Austrália), a 32 ºC. Para este propósito, os estudos de lixiviação foram realizados variando a densidade de polpa de 5 a 50%, utilizando solução isenta de células, obtida a partir do quinto dia de cultivo da bactéria. Os autores observaram que a eficiência da lixiviação de Ni e V foi muito promissora, variando de 85 a 95%, estando associada às menores densidades de polpa ensaiadas. Comparativamente, a recuperação de Mo foi muito menor variando de 20 a 30% para a mesma faixa de densidade de polpa. Vale ressaltar que em um conjunto de experimentos empregando 10% de densidade de polpa, os autores encontraram maios remoção de Mo, em torno de 40%. Os autores relacionaram as diferenças no comportamento de remoção dos elementos às espécies químicas presentes no catalisador: V na forma de óxido ($V_4O_9$), Ni na forma de sulfeto ($Ni_{3-x}S_2$), enquanto Mo ambos em óxido ($MoO_3$) e formas de sulfeto ($Mo_3S_4$). Como o V estava na forma de óxido, a cinética de lixiviação dependeria, portanto, da acidez do lixiviado. O pH da solução lixiviante, mesmo para a maior densidade da polpa (50%), variou de 2,0 a 3,0, indicando disponibilidade suficiente de ácido. A diminuição na lixiviação de Mo com o aumento da densidade da polpa pode ser devida à natureza refratária ou à camada de enxofre que pode se formar sobre a superfície do sólido, ou ainda, à diminuição na dissolução dos componentes da superfície ou por fim uma combinação de todos.

Tripathi *et al*. (2012) realizaram testes de lixiviação de ouro a partir de placas de circuito impresso (PCBs). Para tanto, 15 g de PCBs foram dispostos em béqueres de 500 mL contendo 250 mL de tiossulfato de amônio 0,1 M ou sulfato de cobre 40 mM, e densidade de polpa na faixa de 10 a 60 g/L. Observaram que a menor

densidade de polpa propiciou a maior cobertura do ouro pela solução, enquanto no maior percentual de recuperação a densidade da polpa diminuiu. A lixiviação máxima foi de cerca de 57% de ouro sob condições de lixiviação, sulfato de cobre 40 mM, tiossulfato de amônio 0,1 M, pH 10-10,5, temperatura 25ºC, 250 rpm e tempo de 8 h e densidade de polpa de 10 g/L. A menor densidade de polpa mostrou-se fortemente benéfica na recuperação de ouro, devido à disponibilidade de maior quantidade de reagente por unidade de massa de pastilhas de PCB do que a de maior lixiviação de densidade de polpa, corroborando os achados de Navarro *et al*. (2002).

## 5.6. OTIMIZAÇÃO DA BIORRECUPERAÇÃO DE La

Com o objetivo de maximizar a biorrecuperação de La (%), foram realizados experimentos considerando os resultados prévios do delineamento experimental e, agora, empregando diferentes valores de densidade de polpa (Tabela 5.6). Os testes de validação subsequentes são justificados em condições de menor densidade de polpa e temperatura de 50ºC.

Tabela 5-6- Biolixiviação de La do catalisador gasto com FCC (a 50° C; tempo de contato de 45, 30 ou 15 min).

| **Densidade de polpa (%)** | **Biorrecuperação de La%** | | |
|---|---|---|---|
| | **45 min** | **30 min** | **15 min** |
| 1,0 | 51 ± 2 | 41± 1 | 33± 1 |
| 0,8 | 53 ± 3 | 40± 3 | 30± 1 |
| 0,6 | 64 ± 3 | 41 ± 2 | 31 ± 1 |
| 0,4 | 92± 2 | 44± 2 | 29± 2 |
| 0,2 | 89± 3 | 24± 1 | 22± 2 |
| 0,1 | 89± 3 | 32± 1 | 22± 2 |

A análise da tabela 5.6 permite verificar a condição otimizada para a recuperação de La como: densidade de polpa de 0,4%, tempo de contato de 45 min e temperatura de 50° C. Os resultados agora relatados corroboram as alegações de que menores densidades de polpa, em geral, proporcionam melhora na área de

interface entre solução de lixiviação e sólidos (TRIPATHI *et al*., 2012; ASTUTI *et al*., 2015). Os resultados ora apresentados foram considerados promissores por serem maiores do que alguns relatados recentemente na literatura e foram realizados em condições favoráveis ao meio ambiente e para ter um processo de baixo custo (HASSANIEN *et al*., 2014; THOMPSON *et al*., 2018). Também é importante ressaltar que estudos para redução do tempo do processo e das condições de temperaturas amenas foram motivados pela necessidade de desenvolvimento de um processo de baixo custo e ambientalmente amigável, que favorece a subsequente ampliação de escala. É bem sabido que o tempo gasto por um processo é um fator chave que determina o custo total da produção (tempo de trabalho, energia, etc), especialmente para um processo em escala industrial. Assim, procuramos reduzir o tempo de processamento e aumentar a recuperação de TRs.

Para entender o mecanismo de recuperação de TRs, o crescimento de levedura foi monitorado (Figura 5.7). Em primeiro lugar, pode-se notar que a linhagem da levedura cresceu às custas de GB como principal fonte de carbono e a fase estacionária para a produção de biomassa começou após 18h do processo. Em seguida, ao longo da fermentação o pH diminuiu e menor valor observado foi de pH 3,5 em 48h de bioprocessos. A linhagem *Y. lipolytica* estudada foi capaz de produzir alta concentração (às 48h) de processo: ácidos cítrico e oxálico (> 20 g/L). Pode-se notar também que a técnica HPLC-DAD-MS nos permitiu detectar uma ampla gama de ácidos orgânicos no meio fermentado pela linhagem *Y. lipolityca* IM-UFRJ 50678 (Tabela 5.7), incluindo os isocítricos, α-cetoglutáricos, glutâmicos, succínicos e pirúvico (FICKERS *et al*., 2005; GONÇALVES et al., 2014). Os resultados do conteúdo de ácidos orgânicos provavelmente justifica os resultados de recuperação do TRs da FCC-GB e, corrobora nossos estudos anteriores sobre biolixiviação de metais de valor do catalisador gasto em hidroprocessamento (FERREIRA*et al*., 2015; FERREIRA *et al*., 2017).

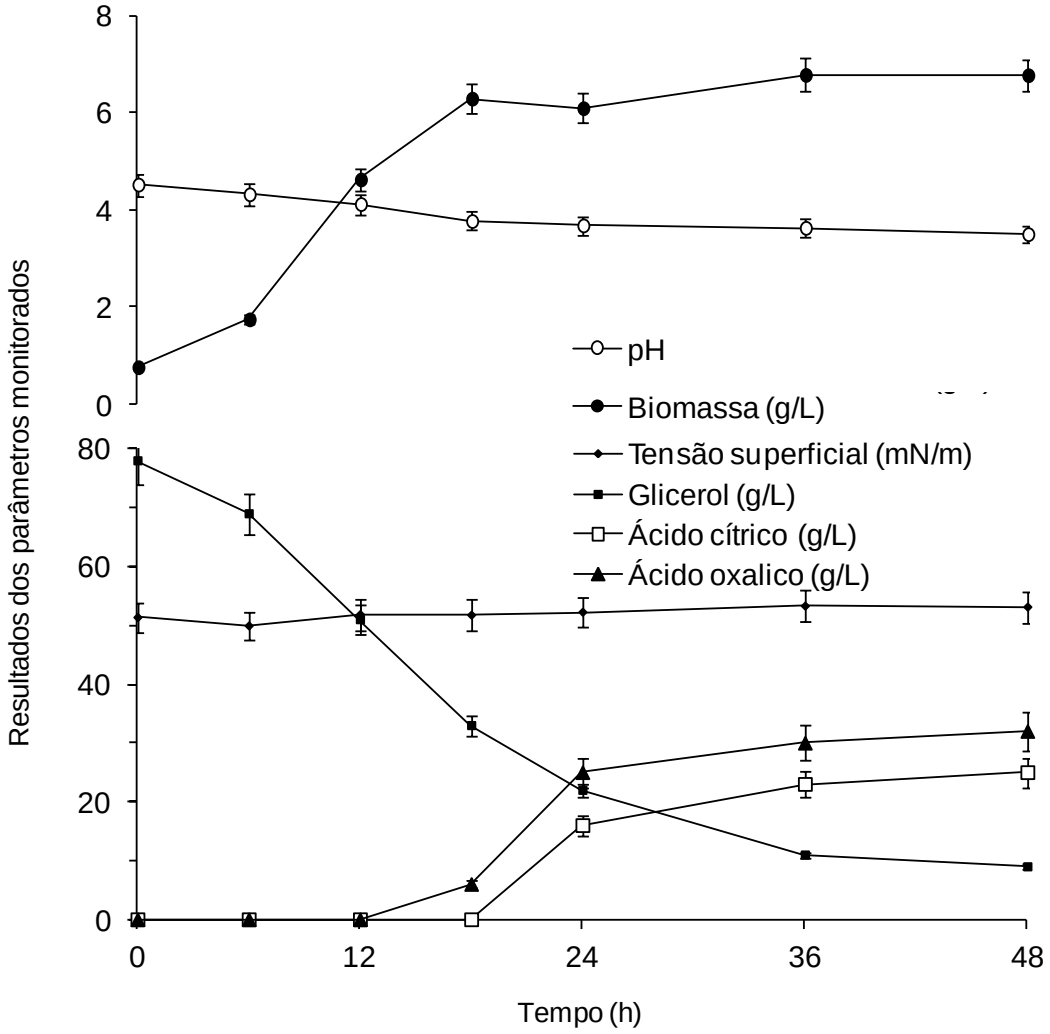


Figura 5-7: Valoração da glicerina derivada do biodiesel (80% glicerol) como fonte de carbono para a produção de soluções de lixiviação pela cultura de Y. lipolityca IM-UFRJ 50678: A) pH e biomassa e, B) ácido oxálico, ácido cítrico, tensão superficial e glicerol.

Dado que a solução de lixiviação microbiana apresentou pH inferior a 3,9, as espécies protonadas de $La^{3+}$ são favorecidas termodicamente (Figura 5.8), sendo assim, os mecanismos preponderantes na recuperação do La provavelmente são ataque, complexação e quelação de prótons (JHA *et al*., 2016; WANG *et al*., 2017).

Tabela 5-7: Detecção de ácidos orgânicos durante cultivo de Y. lipolityca IM-UFRJ 50678 empregando glicerina bruta como fonte de carbono.

| Ácido | Tempo de cultivo | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 6h | 12h | 18h | 24h | 48h |
| Glutâmico | + | + | + | + | + |
| Málico | + | + | + | + | + |
| α-cetoglutárico | + | + | + | + | + |
| Pirúvico | - | + | + | + | + |
| Isocítrico | - | + | + | + | + |
| Succínico | - | + | + | + | + |
| Oxalacético | - | - | - | + | + |

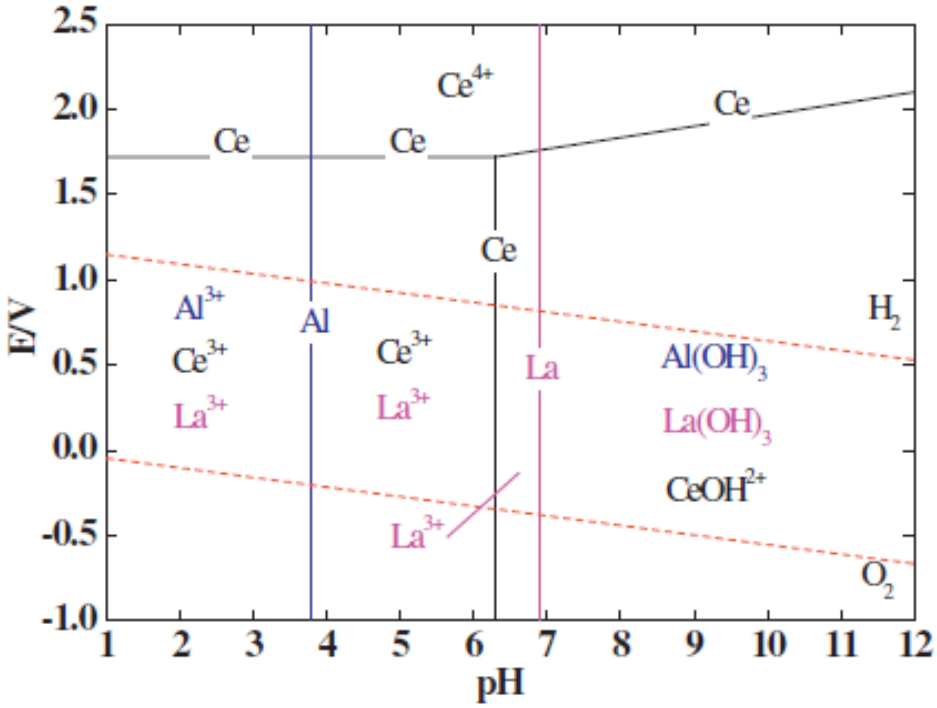


Figura 5-8: Diagrama Eh e pH para o sistema La-Ce-Al-H2O
Adaptado de: Wang et al., 2017.

Também é importante destacar que nos estudos de literatura são descritos que linhagens de *Y. lipolítica* é capaz de produzir ampla gama de metabólitos como despesas de glicerol cru (WEST *et al*., 2012; ABAD e TURON, 2012;.YANG *et al.*, 2017). No entanto, a cultura da levedura estudada não foi capaz de promover a redução da tensão superficial do meio (Fig. 5.7). Portanto, não encontramos evidências da produção de compostos surfactantes sobre o papel das moléculas biotensoativas no processo de lixiviação de TRs.

Os compostos de origem microbiana que exibem propriedades surfactantes, isto é, diminuem a tensão superficial e possuem alta capacidade emulsificante, são denominados biossurfactantes e consistem em subprodutos metabólicos de bactérias, fungos filamentosos e leveduras. A eficácia do mesmo é determinada pela sua habilidade em reduzir as tensões superficiais.

Segundo Georgiou *et al*., (1992) a maioria dos biossurfactantes produzidos por via fermentativa possuem a capacidade de reduzir a tensão superficial a valores inferiores a 30mN/m. O menor resultado de tensão superficial obtido nesse trabalho foi 49,1, mostrando assim que não houve queda na tensão superficial e consequentemente não há presença de biossurfactantes.

Os motivos pelos quais os microrganismos produzem esses compostos ainda são totalmente desconhecidos. O que se sabe é que em muitos casos, os biossurfactantes apresentam funções fisiológicas como emulsificação, solubilização e transporte intracelular de compostos insolúveis em meio aquoso, liberação celular em biofilmes, atividade microbiana e quorumsensing (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Nossos resultados não corroboram Rufino *et al*., 2011; Fontes *et al.*, (2012), Souza *et al.*, (2012). Esses grupos de pesquisa relataram que biossurfactantes podem ser sintetizados a partir de substratos solúveis ou insolúveis em água, por linhagens de *Y. lipolityca*. Os biossurfactantes, também chamados de surfactantes microbiológicos, são substâncias anfipáticas que possuem a propriedade de reduzir a tensão superficial e podem apresentar outras propriedades industriais interessantes, como a remoção de metais de efluentes e resíduos industriais (RUFINO, 2011, FRANZETTI *et al.*, 2014). Assim, neste caso particular, o processo de lixiviação de TRs não foi relacionado à presença de biossurfactante em solução líquida.

Nossos resultados também são consistentes com os relatados por Astuti *et al.*, (2015), que estudaram o efeito da densidade da polpa na lixiviação de minério de saprolita, da Indonésia, por soluções de ácido cítrico. Embora esses autores lidassem com sólidos diferentes, eles conduziram seus experimentos sob condições de reação similares às apresentadas agora: lixiviação a temperaturas de 30, 40 e 60°C; ácido cítrico diluído; 200 rpm, em frascos agitados com capacidade de 300 mL de solução; densidades de polpa de 5, 10, 20 e 30% (m/v); e minério com tamanhos

de partícula <75, 75-150, 212-355 e 355-850 microns. Primeiro, os autores relataram um efeito positivo do aumento da concentração de ácido cítrico na recuperação de níquel (40°C, 5% p / v densidade de polpa, <75 microns de tamanho de partícula a 200 rpm.

Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDX), Figura 5.9A-B, mostram as morfologias da superfície do catalisador gasto com FCC. A superfície do catalisador gasto, que não foi submetido a biolixiviação (Figura5.9A), apresentou uma quantidade substancial de depósitos, mas foi menos ondulado e tem um notável processo de descamação e quebra (Fig. 5.9B) após a biolixiviação devido à remoção de lantanídeos. Uma análise elementar (SEM-EDX) da superfície do catalisador gasto do FCC que foi submetido a biolixiviação mostrou um aumento na concentração de oxigênio (de 56% para 64%), bem como a presença de nitrogênio (0 a 15%), possivelmente devido à aderência de metabólitos excretados por leveduras ou restos celulares. É importante ressaltar que a lixiviação de Al e Si foi encontrada em quantidade diminuída. Assim, a biolixiviação não foi para os compostos da matriz hospedeira de lixiviação FCC-CG.

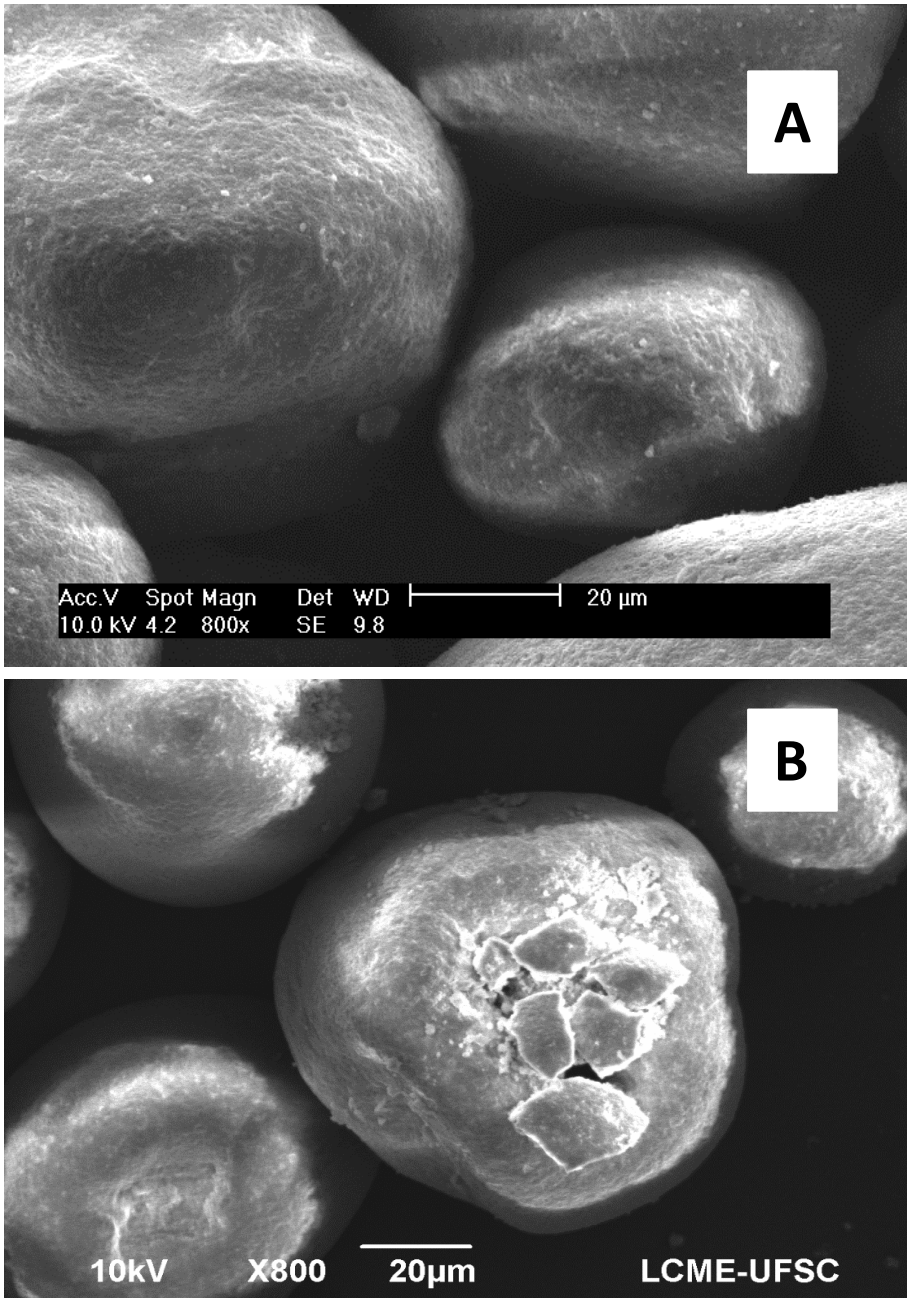


Figura 5-9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (ampliação de 800 X) do catalisador gasto da FCC. (A) antes da biolixiviação e (B) após a biolixiviação.

# 6. CONCLUSÃO

Ferramentas de planejamento de experimentos foram exitosamente empregadas para estudar os efeitos das condições do processo em metais valiosos (TRs) do FCC-CG durante testes de biolixiviação indireta, empregando frascos agitados. As variáveis estudadas foram: densidade da polpa (1 e 10% m/m); temperatura da biolixiviação (30 e 50 ° C); tempo de contato (1 e 3h) e, concentração inicial de GB nos cultivos microbianas (56 g/L e 100 g/ L). O procedimento de seleção de variáveis ($2^k$) mostrou que a densidade de polpa influenciou a recuperação de La (%), enquanto o tempo de biolixiviação e contato teve um leve efeito (efeito secundário) na biorrecuperação de La. Assim, pode-se concluir que a ferramenta de planejamento experimental levou a um aumento na recuperação do La de 27 para 51%, após 1 h de lixiviação a 50 ° C.

Testes subsequentes de biomineração executados usando densidade de polpa de 0,4% (m/m), 45 minutos a 50 ° C, levaram a um aumento nas recuperações de La, a valores acima de 90%. Assim, é relatado pela primeira vez que a glicerina bruta (a ser descartada como resíduo industrial) foi reutilizada com sucesso como carbono primário substituto na produção de metabólitos de valor agregado (ácidos orgânicos) por uma linhagem de Y. lipolytica IM UFRJ 50678, ao passo que também foi biorecuperado até 90% de La, 99% de ce e Nd de catalisador gasto de FCC, sem qualquer tratamento prévio.

As condições de condução do bioprocesso foram consideradas promissoras e de baixo custo para recuperação de lantanídeos. Logo, trata-se de uma rota de valorização de ambos resíduos industriais estudados, podendo contribuir positivamente para a melhoria da sustentabilidade ambiental e redução dos custos globais dos processos do refino de petróleo e da produção de biodiesel.

## 6.1. SUGESTÕES

- Modelar o crescimento microbiano
- Consumo de Substratos e produtos
- Reuso da lixivia na matriz nova de Catalisador

## 6.2. DIVULGAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

- AZEVEDO, D.M.F., SILVA, J.A.S, SERVULO, E.F.C., FRESCURA, V.L.A, DOGNINI, J., OLIVEIRA, F.J.S. 2019. Recovery of lanthanides from hydrocarbon cracking spent catalyst through chemical and biotechnological strategies. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 54 (7), 686 - 693. https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1579539

- AZEVEDO, D.M.F, SÉRVULO E.F.C, SILVA J.A.S., DOGNINI J., OLIVEIRA F.J.S., 2018. Bioleaching of rare earth elements (REE) from spent cracking catalyst. *Proceedings CRETE 2018, Sixth International Conference on Industrial & Hazardous Waste Management*, p. 1 - 8, Crete - Greece, ISSN: 2241-3146

- AZEVEDO, D.M.F., SILVA, J.A.S, SERVULO, E.F.C., FRESCURA, V.L.A, DOGNINI, J., SILVA, A.A.J., OLIVEIRA, F.J.S. (no prelo). Valorization of solid waste from oil refining and biodieselindustries for the biorecovery of rare earth elements. *Waste Management*.

# 7. REFERÊNCIAS

ABAD, S.; TURON, X. Valorization of biodiesel derived glycerol as a carbon source to obtain added-value metabolites: Focus on polyunsaturated fatty acids. Biotechnol. Adv, 30, 733-741, 2012.

ABADIE, E. Curso de Refino de Petróleo (Processos de Refinação). Apostila do curso oferecido pelo Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP), Rio de Janeiro, 2011.

ADESINA, O.A; OLUWABUNMI, K.E; BETIKU, E; FATUNTELE, L.T; AYODELE, O.A; ADESANWO, C.A. Optimization os process variables for the production of oxalic acid from sweet potato starch hydrolyzate. Chemical and Process. 2014.

ADILSON B.; ARAUJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glycerol: a brief history and their application in stereoselective syntheses, 34, 2011.

AFONSO J. C., SILVA N., SALVATO G. N., BUSNARDO R. G. Recuperação de metais de catalisadores de hidrorrefino usados via fusão com KHSO4. Química Nova, vol. 29, no 4, p. 856-861, 2006.

ALKAH, A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. J. RareEarths, 35, 941 – 956,2017.

ALMEIDA, J. R. M. Microrganismos para produção de químicos a partir da glicerina bruta gerada na produção de biodiesel, ISSN 2177-4420,2011.

ALI, A.; CHEN, S. *Yarrowia lipolytica* as an oleaginous cell factory platform for production of fatty acid-based biofuel and bioproducts. Frontier En. Res.2, 1-21,2014.

AMARAL, P. F. F.; da SILVA, J. M., LEHOCKY, M., .BARROS-TIMMONS, A. M. B COELHO, M. A. Z. MARRUCHO, I. M., COUTINHO, J.A.P. Production and characterization of a bioemulsifier from *Yarrowia lipolytica*. Process Biochemistry,41, 1894–1898, 2006.

AMERICAN STANDARD ASTM D7637. Standard test method for determination of glycerin assay by titration (sodium metaperiodate). ASTM - American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 2010.

AMIN, M.M.; El-AASSY, I.E.; El-FEKY, M.G.; SALLAM, A.M.; El-SAYED, E.M.; NADA, A.A. HARPY, N.M. Fungal leaching of rare earth elements from lower carboniferous carbonaceous shales, southwestern Sinai, Egypt, Romanian J. Biophys. 24, 25-41, 2014.

ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (2018) http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/anuario-estatistico/2018/anuario_2018.pdf (acesso fevereiro, 2019)

ANON. Refining catalyst demand. Oil Gas JournalOct, 64-66, 2000.

ARANSIOLA, E.F.; T.V. OJUMU, O.O.; OYEKOLA, T.F.; MADZIMBAMUTO, D.I.O. Ikhu-Omoregbe: A review of current technology for biodiesel production: State of the art Biomass and Bioenergy, 61, 276-297 2014.

ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. BIODIESELBR. Glicerina, o tamanho do problema, 3, 2008.

ARMILIATO L. Produção de Ácido Cítrico por *Candida Lipolytica*NRLL *Y*1095, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

ARZUMANOV, T. E.; SHISHKANOVA, N.V.; FINOGENOVA, T.F. Biosynthesisofcitricacidby*Yarrowia lipolytica*repeat-batch cultureonethanol. ApplMicrobiolBiotechnol, 53, 525–529, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - 10.004 – Resíduos Sólidos - classificação. ABNT, Rio de Janeiro, 1-55, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - 10.005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. ABNT, Rio de Janeiro,1-20, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - 6.210 – Corrosão atmosférica - Materiais metálicos - Preparo, limpeza e determinação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão. ABNT, Rio de Janeiro, 1-13, 2004.

ASTM - American Standard D6304. Standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. ASTM - American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, USA, 2007

ASTUTI, W. HIRAJIMA, T.; SASAKI, K.; OKIBE, N.Kinetics of nickel extraction from Indonesian saprolitic ore by citric acid leaching under atmospheric pressure. Miner.alsMetall. Proc, 32, 176-185, 2015.

AUGUSTO E SILVA, João Guilherme. Curso de Operadores de Craqueamento Catalítico. Rio de Janeiro: FCCSA, 2007.

AUNG, K.M.M.; TING, Y-P. Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillusniger*. J. Biotechnol,116, 159-170, 2005.

BAPTISTA, A. Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)– Departamento de Mecânica. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

BARTH, G. & GAILLARDIN, C. Physiology and genetics of the dimorphic fungus *Yarrowia lipolytica*. FEMS Microbiology Reviews,19, 21-237, 1997.

BAUER, F; HULTEBERG, C. Is there a future in glycerol as a feedstock in the production of biofuels and biochemicals? Biofuels, Bioprod. Bioref.,7:43–51, 2013.

BAYRAKTAR, O. Bioleaching of nickel from equilibrium fluid catalytic cracking catalysts. World JournalofMicrobiology&Biotechnology, 21, 661–665, 2005.

BENTLIN, F. R. Desenvolvimento de métodos análiticos para a determinação de La por técnicas de especto,etria atômica com plasma indutivamente acoplado. UFRG IQ, 2012.

BEOLCHINI, F.; FONTIA, V.; FERELLA, F.; VEGLIÒ, F. Metal recovery from spent refinery catalysts by means of biotechnological strategies.Journal of Hazardous Materials, 178, 529-534, 2010.

BERG, J.M; TYMOCZKO, J.L; STRYER, L. Biochemistry, 5th Edition, Freeman, NY, 2002.

BEROVIC, M.; LEGISA, M. Citric acid production. Biotechnology annual review, v. 13, p. 303-343, 2007.

BINNEMANS K.; JONES PT.; VAN ACKER K.;BLANPAIN B.; MISHRA B.; APELIAN D. Rare-earth economics: the balance problem, 846–848, 2013.

BRASIL, N. I.; Processamento de Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BRASIL. Constituição da república federativa do Brasil: Congresso nacional do Brasil (de 05 de Outubro de 1988). Brasil: 1988.

BRASIL. Decreto-lei no 99.274, de 6 de junho de 1990. Regulamenta a Lei nº 6.902, de 27 de abril de 1981, e a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõem, respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, e dá outras providências.

BRASIL. Decreto-lei no 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2010. Rare Earth Elements. BGS & NERC (Natural Environment Research Council). (accessed 05.11.17)/http://www.MineralsUK.comS

BROLLO M. E SILVA M.Política e gestão ambiental em resíduos sólidos: revisão e análise sobre a atual situação no brasil, 2016.

BUREAU VERITAS. 2018 http://blog.bvtreinamento.com/2017/07/conceito-de-sustentabilidade/ (acesso em 30/12/2018).

CAMARGO, P.R. C. Apostila de refino de Petróleo, Petrobras, Rio de Janeiro,2006.

CARNEIRO, R.B. Utilização de Glicerol como fonte de carbono para desnitrificação e remoção biológica de fósforo em reator submetido à aeração intermitente. 2015.

CERVANTES-CHÁVEZ J. A. AND RUIZ-HERRERA J. STE11 disruption reveals the central role of a Mapk pathway in dimorphism and mating in Yarrowia lipolytica. FEMS Yeast Research, 6(5), 801-814, 2006.

CHEN, Y.; FENG, Q.; SHAO, Y.; ZHANG, G.; OU, L.; LU, Y. Research on the recycling of valuable metals in spent $Al_2O_3$-based catalyst. Mineral Engineering,19, 94-97, 2006.

CHIRANJEEVI, T et al. Attrition Studies for selection of catalyst/additives in Fluid Catalytic Cracking Process. Paper ID: 20100981. New Delhi, India, November 2010.

CIRIMINNA, R. Citric acid: emerging applications of key biotechnology industrial product. Chemistry Central Journal 11.1: 22, 2017.

COMISSÃO MUNDIAL SOBRE MEIO AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO (CMMAD). *Nosso futuro comum*. Rio de Janeiro: Fundação Getulio Vargas, 1988.

CONNELLY, N.G. *et. al*. Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. Cambridge: IUPAC, 2005. 377 p. Disponível em: <http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/databases/Red_Book_2005.pdf>. Acessoem: 17 julho, 2018.

CORMA, A. Zeolites in oil refining and petrochemistry. In: DEROUANE, E. G. *et al*. (Eds.) Zeolites Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity. [S.l.: s.n.], 373. 1992.

COSTA, A.F., PINTO, .J.C., SALIM, V.M.M., KARAM, J.C. Preparation of siloxane-modified FCC catalysts for reduction of attrition index and increase of accessibility. Bol. Tec. Petrobras, 47, 255-265, 2004.

COSTA, R. I. T. M. Utilização de catalisadores de cracking catalítico na despolimerização do poli(metacrilato de metilo). Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2009.

CROLLA, A. & KENNEDY, K. J. Fed-batch production of citric acid by *Candida lipolytica* grown on η-paraffins. Journal of Biotechnology,110,73-84, 2004.

DASARI, M.A.; KIATSIMKUL, P.P.; SUTTERLIN, W.R.; SUPPES, G.J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. AppliedCatalysis A: General, 281, 225-231, 2005.

DIENYE, B. N. AHAOTU, I., AGWA, O. K., ODU, N. N. Citric Acid Production Potential of *Aspergillus niger*using *Chrysophyllumalbidum*peel. Advances in Bioscience and Biotechnology, 9, 190-203, 2018.

DHILLON, G. S.; OBEROIA, H. S.; *et al.*Value-addition of agricultural wastes for augmented cellulase and xylanase production through solid-state tray fermentation employing mixed-culture of fungi. Industrial Crops and Products, 34, 1160 -1167, 2011.

DOMIC, E. M. HidrometalurgiaFundamentos, Procesos y Aplicaciones. 1ra. Ed., Santiago: Andros ImpresoresLtda, 4 – 10, 267 – 312 e 315 – 332, 2001.

DUDKA, S. & ADRIANO, D.C.Environmental Impacts of Metal Ore Mining and Processing: A Review. Journal of Environ-mental Quality, 26, 590-602, 1997.

ERIOLA BETIKU.HARRISON A.; EMEKO, AND BAMIDELE O.; SOLOMON. Fermentation parameter optimization of microbial oxalic acid production from cashew apple juice. 2(2), 2016.

ERQUIZE, F.,”Catalizador de Equilíbrio y Medio Ambiente”, FCC em revista, 22, 3-10, 2000.

FCC - Carioca Catalyst Facilities, 2005. http://www.fccsa.com.br/templates/fccsa/noticia/noticia.asp?cod_canal=1&cod_noticia=6&cod_idioma=0 (Accessed, Fevereiro, 2018).

FERELLA, F.; INNOCENZI, V.; MAGGIORE, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. Resources, Conservation and Recycling, 108, 10-20, 2016.

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; DÍEZ, M.A.; PIS, J.J; MENÉNDEZ, J.A. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 84, 145-150, 2009.

FERREIRA, F.A.; NASCIMENTO, M. Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem. Série Tecnologia Mineral, 2013.

FERREIRA, P. F.; SÉRVULO, E.F.C ; COSTA, A.C.A. ; FERREIRA, D.M. ; Godoy, M.L.D.P.; Oliveira, F.J.S. . Bioleaching of metals from a diesel hydrodesulfurization spent catalyst employing AcidithiobacillusthiooxidansFG-01, 2017, Braz. J. Chem. Eng, 34, 119-129, 2017.

FERREIRA, P.F.; SÉRVULO, E.F.C.; FERREIRA, D.M.; OLIVEIRA, F.J.S. Assessment of metal recovery from raw spent hydrodesulfurization catalyst through bioleaching and chemical leaching. Braz. J. Petrol. Gas, 9, 137-145, 2015.

FICKERS, P.; BENETTI, P.-H.; WACHE, Y.; MARTY, A.; MAUERSBERGER, S.; SMIT,M.S.; NICAUD, J.-M. Hydrophobic substrate utilisation by the yeast *Yarrowia lipolytica*, and its potential applications. FEMS Yeast Research, 5, 527–543, 2005.

FILHO, P.C.S E SERRA, O.A.Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. quim. Nova, 37, 753-760, 2014.

FINOGENOVA, T. V.; MORGUNOV, I. G.; KAMZOLOVA, S. V; CHERNYAVSKAYA, O. G. Organic Acid Production by the Yeast *Yarrowia lipolytica*: A Review of Prospects. Applied Biochemistry and Microbiology,41(5), 418–425, 2005.

FONTES, G.C.; RAMOS, N.M.; AMARAL, P.F F.; NELE, M.; COELHO, M.A.Z.Renewable resources for biosurfactant production by *Yarrowia lipolytica*. Braz. J. Chem. Eng. 29, 483 – 493, 2012.

FORSYTH, M.; HINTON, B. (Ed.). Rare Earth-based corrosion inhibitors. Cambridge: Elsevier, 2014.

FRANZETTI, A.; GANDOLFI, I.; FRACCHIA, L.; VAN HAMME, J.; GKOREZIS, P.; MARCHANT, R.; BANAT, I.M.Biosurfactant use in heavy metal removal from industrial effluents and contaminated sites. In Biosurfactants: Productionand

Utilization - Processes, Technologies, and Economics; Kosaric, N.F.V.S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 159, 361-369, 2014.

FURIMSKY, E. Review of spent refinery catalysts: environment, safety and utilization. Catalysis Today, 30, 223–286, 1996.

GARLAPATI VK.; SHANKAR U1.; BUDHIRAJA A. Bioconversion technologies of crude glycerol to value added industrial products.Biotechnol, 2016.

GEBREMARIAM S.N.; MARCHETTI J.M. Biodiesel production technologies: review. Faculty of Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences, Drobakveien 31, 2017.

GEORGIOU G.; LIN S.C.; SHARMA M.M. Surface-active compounds from microorganisms. Biotechnology, 10(1), 60-65, 1992.

GOBBO, L.A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 2003.

GONÇALVES, F.A.G.; COLEN, G.; TAKAHASHI, J.A. *Yarrowia lipolytica* and its multiple applications in the biotechnological industry. Scientific World J., 1-14,2014.

GREWAL, H. S. & KALRA, K.L. Fungal Production of Citric Acid. Biotechnology Advances,13, 209-234, 1995.

GUPTA, C.K. & KRISHNAMURTHY, N. Metallurgy of Rare Earths. International Materials Review, 37, 197, 1992.

GÜRÜ; M; BILGESÜ, A.Y; PAMUK, V. Production of oxalic acid from sugar beet molasses by formed nitrogen oxides. Bioresource Technology,77,81-86, 2001.

HAEGLER A. N. MENDONÇA-HAEGLER. Yeasts from marine and estuarine waters with different levels of pollution in the State of Rio de Janeiro, Brazililian Applied Environmental Microbiology, 41, 173-178, 1981.

HALDAR, S.K. *Mineral exploration*. Amsterdam, Elsevier, 334, 2013.

HAMEL R. LEVASSEUR R. APPANNA V.D. Oxalic acid production and aluminium tolerance in Pseudomonas fluorescens. J Inorg Biochem 76: 99–104,1999.

HASSANIEN, W. A.; DESOUKY, O. A.; HUSSIEN, S. S. Bioleaching of some rare earth elements from Egyptian monazite using *Aspergillus ficuum* and *Pseudomonas aeruginosa*.WalailakJ.Sci. Technol, 11(9), 809-823, 2014.

HEWEDY, M. A.; RUSHDY, A. A.; KAMAL, N. M. Bioleaching of rare earth elements and uranium from Sinai soil, Egypt using Actinomycetes. The Egyptian Journal of Hospital Medicine, 53, 909 – 917, 2013.

IMANDI, S.B.; BANDARU, V.R.; SOMALANKA, S.R.; GARAPATI, H.R. Optimization of medium constituents for the production of citric acid from byproduct glycerol using Doehlert experimental design. Enzym. Microbial Technol, 40(5), 1367-1372, 2007.

INNOCENZI, V.; FERELLA, F.; MICHELIS I.; VEGLIÓ, F. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction J. Ind. Eng. Chem, 24, 92-97, 2015.

IPIECA - The global oil and gas industry association for environmental and social issues (2014). http:// http://www.ipieca.org/resources/good-practice/petroleum-refinery-waste- management-and-minimization/ (accesso, Agosto, 2018).

IŞILDAR, A.; VAN DE VOSSENBERG, J.; RENE, E. R.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; LENS, P.N.L. Two-stepbioleachingofcopperandgoldfromdiscardedprintedcircuitboards (PCB). Waste Management, 57, 149-157, 2016..

JADHAV, U. U., BISWAL, B. K., CHEN, Z., YANG, E.-H., & HOCHENG, H. Leaching of Metals from Incineration Bottom Ash Using Organic Acid. Journal of Sustainable Metallurgy, 4(1), 2018.

J.E. SILVA, A.P.; PAIVA, D.; SOARES, A.; LABRINCHA, F. CASTRO. Solvent extraction to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, Journal of Hazardous Materials 120, 113-118, 2005.

JHA, M. K.; KUMARI, K.; PANDA, R.; KUMAR, J.R.; YOO, K.; LEE, J.Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. Hydrometallurgy, 161, 2-26, 2016.

JONES, D. S. J.; PUJADÓ, P. R. Handbook of petroleum processing. Dordrecht: Springer Science, 2008.

KAREEM S., AKPAN I. & ALEBIOWU O. Production of Citric Acid by Aspergillus niger using Pineapple Waste. Malaysian Journal of Microbiology,6(2): 161-165, 2010.

KANSE, N.G; DEEPALI, M.; KIRAN, P.; PRIYANKA, B.; DHANKE, P. A review on citric acid production and its applications. International Journal of Current Advanced Research, 2319-6505, 2017.

KEITH BRADSHER. China enfrenta impacto da exploração de terras-raras. Folha de São Paulo, 2013. Disponível em: https://www1.folha.uol.com.br/ambiente/2013/11/1368943-china-enfrenta-impacto-da-exploracao-de-terras-raras.shtml. Acessoem: 26/06/2018.

KIM, D.J.; MISHRA, D.; AHN, J.; CHAUDHURY, G.R.; RALPH, D.E. A novel process to treat spent petroleum catalyst using sulfur-oxidizing lithotrophs. J. Environ. Sci. Health A, 44, 1585-1591, 2009.

KINOSHITA, T.; AKITA, S.; KOBAYASHI, N.; NII, S.; KAWAIZUMI, F.; TAKAHASHI, K. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. Hydrometallurgy, 69, 73-79, 2003.

KUMAR, N.; MÄKI-ARVELA, P.; YLÄSALMI, T.; VILLEGAS, J.; HEIKKILÄ, T.; LEINO, A. –R.; KORDÁS, K.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y. Dimerization of 1-butene in liquid phase reaction: Influence of structure, pore size and acidity of Beta zeolite and MCM-41 mesoporous material. Microporous and Mesoporous Materials, v. 147, p. 127–134, 2012.

LANDGRAF, F. J. G. Terras raras, um negócio da China? Valor Econômico. São Paulo, p. 12. 13 abr. 2011. Disponível em:. Acesso em: 09 dez. 2017.

LEVINSON, W. E.; KURTZMAN, C.P.; KUO, T.M. Characterization of *Yarrowia lipolytica* and related species for citric acid production from glycerol: Enzyme and Microbial Technology 41, 292–295, 2007.

LIU, X. LV, J. XU, J. XIA, J., HE, A., ZHANG, T. LI, X., XU, J. Effects of osmotic pressure and pH on citric acid and erythritol production from waste cooking oil by *Yarrowia lipolytica*, 18(6), 344-352, 2018.

LOUREIRO, F.E.L. O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras raras. Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013.

LUO, X.; GE, X.; CUI, S.; LI, Y. Value-added processing of waste glycerol into chemicals and polymers. Bioresource Technology, 215, 144-154, 2016.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel Production: A Review. Bioresource Technology, 70, 1-15 1999.

MAGALHÃES, N.; CAVALCANTE, A.; WANDERLEY, C. R. P.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K.Produção De Ácido Cítrico Utilizando Soro De Queijo Como Meio De Mitigar Descartes De Resíduos Agroindustriais, 2014.

MAPLES, R. E. Petroleum refinery process economics. 2 ed., Tulsa, Oklahomas:Pennwell Books, 2000. JONES e PUJADÓ, 2008.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P.C. Rare earths: industrial and biological applications. Quím. Nova vol.28 no.1 São Paulo Jan./Feb. 2005.

MARAFI, A.; STANISLAUS. Options and processes for spent catalyst handling and utilization, J. Hazard. Mater, 101, 123–132, 2003.

MARAFI, M.; RANA, M.S. Metal leaching from refinery waste hydroprocessing catalyst. J. Environ. Sci. Health, Part. A, 53,951-959, 2018.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. Spent hydroprocessing catalyst management: a review. Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. ResourcesConserv. Recycl, 53, 1-26, 2008.

MARZOUGUI, S; SOUISSI, R; SOUISSI, F; ABBES, N; MOUTTE, J. Phosphoric acid purification sludge: Potential in heavy metals and rare earth elements. Waste Management.V 83, 46-56 2019.

MASSON, I.O.C.; LEMOS, F.A.Recuperação de cério, lantânio e vanádio contidos em catalisador exaurido do craqueamento catalítico de petróleo, 2015.

MAX B.; SALGADO. J.M.; RODRÍGUEZ, N.; CORTÉS, S.; CONVERTI, A.; DOMÍNGUEZ, J.M. Biotechnological production of citric acid. Braz. J. Microbiol, 41, 862-875, 2010.

MISHRA, D.; KIM, D.J.; RALPH, D.E.; AHN, J.G.; RHEE, Y.H. Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfur oxidizing lithotrophs. Hydrometallurgy, 88, 202-209, 2007.

MORAES, L.C;  SEER H.J. Recursos minerais de minas gerais – terras raras. 2013.

MORGUNOV, I.; KAMZOLOVA, S.;& LUNINA, J. Citric Acid Production by *Yarrowia lipolytica* yeast on diferente renewable raw materials. Fermentation, 4(2), 36, 2018.

MOTTA E. S. Adição de ácido lático e ácido cítrico como conservante da carne mecanicamente separada. TCC (Faculdade Tecnologia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2013.

MUDDANNA, M. H., & BARAL, S. S. . Leaching of nickel and vanadium from the spent fluid catalytic cracking catalyst by reconnoitering the potential of Aspergillus niger associating with chemical leaching. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(2), 2019.

MUNIR E, YOON J-J, TOKIMATSU T, HATTORI T & SHIMADA M. New role for glyoxylate cycle enzymes in wood-rotting basidiomycetes in relation to biosynthesis of oxalic acid. J Wood Sci, 47: 368-373, 2001.

NAKATA, P.A. The oxalic acid biosynthetic activity of Burkholderia mallei is encoded by a single locus. Microbiol Res, Oct 20;166(7):531-8, 2011.

NAVARRO, P.; VARGAS, C. VILLARROEL, A.; ALGUACIL, F.J. On the use of ammoniacal/ammonium thiosulfate for gold extraction from a concentrate, Hydrometallurgy, 65, 37-42, 2002.

NELSON, D.L; COX, M.M. Princípios de bioquímica de Lehninger. Porto Alegre. Artmed, 6ed, 2019.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. Química Nova, 25, 772-776, 2002.

ORGANIZAÇÕES DAS NAÇÕES UNIDAS ONU estabelece três pilares para o desenvolvimento sustentável dos países: econômico, social e ambiental- Disponível em: http://www.senado.gov.br. Acessoem 20/06/208.

OLIVEIRA F.J.; SANTANA, D.D.; COSTA, S.S.; OLIVEIRA, L.D.; LIDUINO, V.S.; SERVULO, E.F. Generation, characterization and reuse of solid wastes from a biodiesel production plant. Waste Management, 61, 87-95, 2016.

PAPAGIANNI, M. Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: Biochemical aspects, membrane transport and modeling. Biotechnology Advances, 25, 244–263, 2007.

PAPANIKOLAOU, S.; FAKAS, S.; FICK, M.; CHEVALOT, I.; PANAYOTOU, M. G.; KOMAITIS, M.; MARC, I.; AGGELIS, G. Biotechnological valorisation of raw glycerol

discharged after bio-diesel (fatty acid methyl esters) manufacturing process: Production of 1,3-propanediol, citric acid and single cell oil. Biomass and bioenergy, 32, 60, 71 2008.

PAPANIKOLAOU AND G. AGGELIS. Biotechnological valorization of biodiesel derived glycerol waste through production of single cell oil and citric acid by*Yarrowia lipolytica*.Lipid Technology, 21, 83–87, 2009.

PATEL, T; PANDYA, H. Citric acid production fermentation process. IJARIIE-ISS,3, 2395-4396, 2017.

PENNA, T. C. V.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHIDELL, W. Produção de ácidos. In Biotecnologia Industrial. São Paulo: Edgard Blucher, 3, 45-50, 2001.

PINTO, J.M; JOLY, M. & MORO L.F.L. Planning and Scheduling Models for Refinery Operations. Computers & Chemical Engineering, v. 24, p. 2259–2276, 2000.

PRADO, U.S.; MARTINELLI, J.R.; SOUZA, J.A.S.; SILVA, L.L.Utilização do refugo de catalisador usado nas unidades petroquímicas de craqueamento catalítico fluído (FCC) na composição de fritas cerâmicas.Instituto de PesquisasEnergéticas e Nucleares – IPEN. 2011.

PRATA, A.M.R.; Avaliação do Hidrolisado Celulósico de Bagaço de Cana-de-Açúcar para Obtenção de Ácido Cítrico. Viçosa: UFV, 1989, 72.(Tese de Mestrado).

PUBCHEM. Oxalic Acid. 2019 http://www.ebi.ac.uk/chebi/searchId.do?chebiId=CHEBI:16995. Acesso em 22/10/2018.

QU, Y.; LIAN, B.; Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10. Bioresour. Technol, 136(0), 16-23, 2013.

QUISPE, C.A.G.; CORONADO, C.J.R.; CARVALHO Jr, J.A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion.Renewable and Sustainable Energy Reviews, 27, 475-493, 2013.

RAMPRAKASH, B.;& MUTHUKUMAR, K. Influence of sulfuric acid concentration on biohydrogen production from rice mill wastewater using pure and coculture of *Enterobacter aerogenes* and *Citrobacterfreundii*. Journal of Hydrogen Energy, 43(19), 9254–9258, 2018.

RAO, P.R; REDDY, M.K. Production of Citric Acid by Aspergillus Niger Using Oat Bran as Substrate. International Journal of Chemistry and Chemical Engineering.

ISSN 2248-9924, 3,181-190, 2013.

REED, D. W.; FUJITA, Y.; DAUBARAS, D. L.; JIAO, Y.; THOMPSON, V. S. Bioleaching of rare earth elements from waste phosphors and cracking catalysts. Hydrometallurgy, 166, 34-40, 2016.

RESENDE, N.G.A.M.; MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P. Zeólitas Naturais. Rio de Janeiro: CETEM cap 39, 2008.

ROCHA S. R. S. Procedimentos e Avaliação Química de parâmetros de interesse nutricional de espinafre comercializado na Bahia. Dissertação –UFB. Salvador, 2009.

RUFINO, R.D.; LUNA, J.M.; SARUBBO L.A.; RODRIGUES, L.R.M.; TEIXEIRA, J.A.C.; CAMPOSTAKAKI, G.M. Antimicrobialandanti-adhesivepotentialof a biosurfactant 28 RufisanproducedbyCandida lipolytica UCP 0988. Colloids Surf. B Biointerfaces, 84, 1- 5, 2011.

RUIJITER, G.J.G; VAN DE VONDERVOORT, P.J.I, VISSER, J. Oxalix Acid acumulation by *Aspergillus niger.* An oxalate non-producing mutant accumulates citric acid at pH 5 and in the presence of manganese. Microbiology. 145:2569-2576, 1999.

RYMOWICZ, W.; RYWINSKA, A., GLADKOWSKI, W.; Simultaneousproductionofcitricacidanderythritolfromcrudeglycerolby*Yarrowia lipolytica* Wratislavia K1. Chemical Papers, 62, 239–246, 2008.

SARRIS, D.; GALIOTOU-PANAYOTOU, M.; KOUTINAS, A. A.; KOMAITIS, M.; PAPANIKOLAOU, S. Citric acid, biomass and cellular lipid production by *Yarrowia lipolytica* strains cultivated on olive mill wastewater-based media, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 86(11), 1439–1448, 2011.

SCHIPPERS, A.; HEDRICH, S.; VASTERS, J.; DROBE, M.; SAND, W.; WILLSCHER, S. Biomining: Metal Recovery from Ores with Microorganisms. Adv Biochem Eng Biotechnol doi:10.1007/10, 216, 2013.

SERRA, O. A.;* LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras, Rev. Virtual Quim., 7 (1), 242-264, 2015.

SILVA, J. S. A.; MARANHÃO, T. A.; OLIVEIRA, F. J. S.; CURTIUS, A. J.; FRESCURA, V. L. A. Determination of rare earth elements in spent catalyst samples from oil refinery by dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal Brazilian Chemical Society, 25(6), 1062-1070, 2014.

SILVA, J.E.; PAIVA, A.P.; SOARES, D.; LABRINCHA, A.; CASTRO, F. Solvent extraction to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, J. Hazard. Mater., 120, 113-118, 2005.

SILVA, L. J. Gerenciamento de borras oleosas provenientes de refinaria de petróleo. Tese de Doutorado. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de janeiro, Brasil, 2013.

SIVASANKARAN, C; RAMANUJAM, P; UTHIRAPATHY, S; RAJENDIRAN, G; XAVIER, V.A.J; MANI, J. Glycerol as a promising substrate for the microbial production of etanol. Asian Jr. of Microbiol. Biotech. Env. Sc, 79-83, 2015.

SOCCOL, C.R.; VANDENBERGHE, L.P.S.; RODRIGUES, C.; PANDEY, A. New perspectives for citric acid production and application. Food Technology, 44, 141-149, 2006.

SOUZA F.A.S.D.; SALGUEIRO, A.A.; ALBUQUERQUE, C.D.C. Production of bioemulsifiers by *Yarrowia lipolytica* in sea water using diesel oil as the carbon source. Braz. J. Chem. Eng., 29, 61 – 67, 2012.

SOUZA M.T.; SIMÃO L.; MONTEDO ORK.; RAUPP PEREIRA F. DE OLIVEIRA APN. Aluminum anodizing waste and its uses: An overview of potential applications and market opportunities. Waste Management, 84, 286-301, 2019.

SPEIGHT, J.G. The chemistry and technology of petroleum. CRC Press: Boca Raton, 954, 2006.

SRICHANDAN, H.; PATHAK, A.; KIM, D.J.; LEE, S-W. Optimization of two-step bioleaching of spent petroleum refinery catalyst by *Acidithiobacillusthiooxidans* using response surface methodology. . J. Environ. Sci. Health, Part. A, 49(14), 1740-1753, 2014.

SNEEDEN, Comprehensive Organometallic Chemistry. v8, 1982.

STATISTA. Percentage of rare earth oxide reserves worldwide in 2018, by region. 2018. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/277268/rare-earth-reserves-by-country/>. Acessoem: 25/07/2018.

STRASSER, H; BURGSTALLER, W; SCHINNER,F. High-yield production of oxalic acid for metal leaching processes by Aspergillus niger. FEMS Microbiol Lett.Jun 15;119(3):365-70. 1994.

KINOSHITA, S.; AKITA, N.; KOBAYASHI, S.;NII, F.; KAWAIZUMI, K. TAKAHASHI.; Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing Hydro-metallurgy, 69, 73-79, 2003.

TAN, H.W.; ABDUL AZIZ, A.R.; AROU, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 27, 118-127, 2013.

TANAKA K., KIMURA K., YAMAGUCHI K., Patente Japonesa nº 13677, 1968.

THOMPSON, V. S.; MAYANK, G.; HONGYUE J.; EHSAN, V.; MATTHEW, Y.; MICHAEL, A. J.; VAN, N.; YOSHILO, F.; JOHN, W.; SUTHERLAND, Y. J.; REED, D. W. Techno-economic and life cycle analysis for bioleaching rare earth elements from waste materials. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 6 (2), 1602–1609, 2018.

TORTORA, G.J; FUNKE, B.R; CASE, C.L. Microbiologia. Ed12, 2016.

TRIPATHI, A.; MANOJ, K.; SAU, D.C.; ARCHANA A.; CHAKRAVARTY, S.; MANKHAND, T.R. Leaching of Gold from the Waste Mobile Phone Printed Circuit Boards (PCBs) with Ammonium Thiosulphate. InternationalJournalofMetallurgicalEngineering, 1 (2), 17–21, 2012.

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Samplers and sampling procedures for hazardous wastes streams, Municipal Environmental Research Laboratory, 1980, http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=30000APW.txt. (Accesso, Fevereiro, 2018).

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Procedures for laboratory analysis of surface/bulk dust loading samples, Research Triangle Park North Caroline, 1995, https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/appendix/app-c2.pdf (Accesso, Fevereiro, 2018).

USEPA - United State Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste, SW-846. Office of solid waste and emergency response, revision 6, 2007. http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/. Accessed 9 Junho 2018.

VALT, R. B. G. Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de fcc na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo. Curitiba, 2012.

VANDENBERGHE, L.P.S; SOCCOL, C.R; PANDEY, A; LEBEAULT, J-M. Microbial production of citric acid. Braz. arch. biol. technol.Curitiba,1999,.42,3.

VASANTHABHARATHI, V., N., S., & JAYALAKSHMI, S. Citric acid production from U-V mutated estuarine Aspergillusniger. . Advances in BiologicalResearch, 7(3):89-94, 2013.

VELÁZQUEZ, S.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M.V.; SORIANO, L.; PAYÁ, J. Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. Thermochim. Acta, 632, 29–36, 2016.

VENTER, T.; KOCK, J. L. F.; BOTES, P. J.; SMIT, M. S.; HUGO, A. E JOSEPH, M. Acetate enhances citric acid production by *yarrowia lipolytica* when grown on sunflower oil. Systematic and Appied Microbiology, 27, 135-138, 2004.

VERMA, P.; SHARMA, M. P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. Renewable Sustainability. Energy Reviews, 62,1063-1071, 2016.

VIEIRA, E. V.; LINS, F. F. Concentração de minérios Terras-raras: uma revisão. Rio de Janeiro: CETEM.Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro,73, 1997.

VIEIRA, F.S.; *et al.* Desenvolvimento de Método por UPLC-PDA para determinação de ácidos orgânicos obtidos em processos de Bioconversão de Glicerina. 55º congresso de química, 2015.

VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. Chemical Society Reviews. v. 44, p. 7342-7370, 2015.

W. RYMOWICZ, A. RYWIŃSKA, B. ZAROWSKA, AND P. JUSZCZYK.; “Citric acid production from raw glycerol by acetate mutants of *Yarrowia lipolytica*,” Chemical Papers, 60, 391–394, 2006.

WANG, J.; HUANG, X.; WANG, L.; WANG, Q.; YAN, Y.; ZHAO, N.; CUI, D.; FENGZ.; Kinetics study on the leaching of rare earth and aluminum from FCC catalyst waste slag using hydrochloric acid. Hydrometallurgy, 171, 312-319, 2017.

WENZEL, M.; SCHNAARS, K.; KELLY, N.; GÖTZKE, L.; ROBLES, M. S.; KRETSCHMER, K.; PHUC, N.L.; DANG, T.T.; NGUYEN, H.L.; NGUYEN, A.D.; DANG,V.S.; GLOE, K.; WEIGAND, J. J.;Hydrometallurgical recovery of rare earth metals from spent FCC catalysts. Rare Metal Technol, 37-45, 2016.

WEST, T.P. Crude glycerol: a feedstock for organic acid production by microbial bioconversion. J. Microbial. Biochem. Technol, 4, 4, 2012.

YADEGARY, M; HAMIDI, A; ALAVI, S.A; KHODAVERDI, E; YAHAGHI, H; SATTARI, S; BAGHERPOUR, G; YAHAGHI, E. Citric Acid Production From Sugarcane Bagasse through Solid State Fermentation Method Using *Aspergillus niger* Mold and Optimization of Citric Acid Production by Taguchi Method Jundishapur journal of microbiology, 6(9):7625, 2013.

YANG F.; HANNA, M. A.; SUN, R. Value-added uses for crude glycerol-a byproduct of biodiesel production. Biotechnology for Biofuels, 5, 13-23, 2012.

ZHAO, Z.; QIU, Z.. YANG, J.; LU, S.; CAO, L.; ZHANG, W.; XU, Y. Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques. Hydrometallurgy, 167, 183-188, 2017.

ZOU, C. UnconventionalPetroleumGeology. Elsevier. ISBN 978-0-12-812234-1. Amsterdam, Netherlands, 500, 2017.