

Do resíduo ao recurso: *Upcycling* simultâneo de PVC e rejuvenescimento de catalisadores exaustos de FCC

Giullia B. Marçano^{1,2,3}, Leandro A. de Sousa^{1,2,3}, Pedro N. Romano^{4,3}, Donato A. G. Aranda^{1,3}, João M. A. R. Almeida^{3,5*}.

¹Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil;

²Wastecraft, Rio de Janeiro, Brasil;

³LIPCAT/IDlab, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro 21941-594, RJ, Brasil.

⁴Campus Duque de Caxias, UFRJ, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil;

⁵Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

*j.monnerat@iq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho apresenta uma abordagem para o rejuvenescimento de catalisadores FCC exaustos (ECAT) utilizando resíduos de PVC. O processo promove a remoção de contaminantes metálicos, como Ni (10,6–14,3%) e Fe (até 18%), permitindo a reutilização do ECAT e a valorização simultânea de dois resíduos. Difractogramas de raios X e imagens de MEV confirmam que, mesmo após tratamento em meio ácido, a estrutura cristalina e a morfologia esférica do catalisador foram preservadas. Isotermas de argônio revelaram redução na área superficial e volume de poros sem comprometimento do desempenho catalítico. Ensaio de craqueamento com triisopropilbenzeno e n-hexano mostraram aumento expressivo na conversão após o tratamento, indicando recuperação dos sítios ácidos acessíveis. A metodologia é simples, eficaz e ambientalmente amigável, com potencial de aplicação industrial, contribuindo para práticas sustentáveis e com os princípios da economia circular no setor de refino.
Palavras-chave: PVC residual, rejuvenescimento de ECAT, valorização de resíduos.

ABSTRACT - This work presents an approach for the rejuvenation of spent FCC catalysts (ECAT) using PVC waste. The process promotes the removal of metallic contaminants, such as Ni (10.6–14.3%) and Fe (up to 18%), enabling the reuse of ECAT and the simultaneous valorization of two waste streams. X-ray diffraction patterns and SEM images confirmed that, even after treatment in an acidic environment, the crystalline structure and spherical morphology of the catalyst were preserved. Argon adsorption isotherms revealed a reduction in surface area and pore volume, without compromising catalytic performance. Cracking tests with triisopropylbenzene and hexane showed a significant increase in conversion following treatment, indicating the recovery of accessible acid sites. The methodology is simple, effective, and environmentally friendly, with potential for industrial application. It contributes to sustainable practices and aligns with the principles of the circular economy in the refining sector.

Keywords: Residual PVC, ECAT rejuvenation, waste recovery.

Introdução

O catalisador de equilíbrio de FCC (ECAT) é um resíduo sólido gerado durante o processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), uma das etapas mais importantes do refino de petróleo. Esse processo permite a conversão de frações pesadas em produtos de maior valor agregado, como gasolina [1]. No entanto, o catalisador sofre desativação gradual ao decorrer da operação, principalmente pela deposição de metais oriundos da carga de petróleo, como níquel e ferro [2]. O níquel é responsável por promover

reações indesejadas, desidrogenação e favorecer uma maior formação de coque no catalisador [3]. Já o ferro, forma uma estrutura rugosa na superfície do ECAT causando obstrução dos poros e diminuindo a acessibilidade [4]. Como consequência da desativação, grandes volumes de ECAT são gerados anualmente e destinados ao descarte em aterros ou a aplicações de baixo valor, como na indústria de cimento e asfalto [2].

Apesar disso, o ECAT ainda possui frações com atividade catalítica residual, além de uma estrutura zeolítica parcialmente preservada, o que confere a esse material um potencial para novas aplicações [5]. Sua composição é rica em aluminossilicatos, metais e óxidos e desperta crescente

interesse da comunidade científica para o desenvolvimento de rotas alternativas de reuso. Particularmente, estratégias que combinam o ECAT com outros resíduos industriais complexos têm se mostrado promissoras para gerar processos mais sustentáveis, alinhados aos princípios da economia circular e da valorização de resíduos sólidos [5,6]. Este estudo propõe uma abordagem inédita, simples e de baixo custo para valorizar o ECAT, simultaneamente ao processo de reuso de outro resíduo: o policloreto de vinila (PVC), um polímero sintético amplamente utilizado em embalagens, construção civil e produtos hospitalares [7]. O PVC é notoriamente problemático para o descarte e a reciclagem devido ao seu alto teor de cloro, que, quando tratado inadequadamente, pode gerar compostos tóxicos e de difícil manejo ambiental [8,9]. Ao misturar PVC com ECAT, na presença de água e sob aquecimento, propomos um processo direto de reativação catalítica. Esse método resulta em um ECAT rejuvenescido, com propriedades adequadas para reintegração ao processo FCC, e em um resíduo sólido com menor teor de cloro, que apresenta menos riscos no descarte e potencial para outras aplicações. Essa rota integrada e inovadora não apenas reduz os custos relacionados ao descarte de resíduos industriais, mas também contribui de forma efetiva para a promoção de uma economia circular dentro do setor, ao reinserir materiais anteriormente considerados descartes em ciclos produtivos de alto valor.

Experimental

Preparo dos reagentes

Uma fração de um tubo residual de PVC foi moída em moinho analítico IKA, modelo A11. Amostras de ECAT foram obtidas de duas refinarias diferentes, provenientes de dois fabricantes distintos de catalisadores. Os catalisadores foram calcinados em mufla em atmosfera de ar com programação de temperatura até 120 °C por 2h seguindo até 500 °C por 5h, utilizando taxa de aquecimento de 2 °C/min.

Rejuvenescimento do ECAT simultâneo a reciclagem de PVC

Como foram utilizadas duas amostras distintas de catalisadores de equilíbrio provenientes de diferentes refinarias e distintos fabricantes, as amostras iniciais foram denominadas ECAT 1 e ECAT 2. Após o tratamento com PVC residual e água, os catalisadores tratados passaram a ser denominados, respectivamente, ECAT 1_T e ECAT 2_T, o qual o sufixo “_T” indica que a amostra foi

submetida ao processo de rejuvenescimento descrito a seguir.

Em um reator autoclave revestido de teflon foram adicionados 6 g de ECAT, 3 g de PVC residual e 30 g de água ultrapura. O reator foi aquecido a 200 °C a uma taxa de 2 °C/min em uma mufla por 3 horas e, em seguida, filtrada para separar as fases sólida e líquida. O sólido foi lavado, seco a 110 °C por 2 horas e calcinado a 120 °C por 2 horas, seguido de 550 °C por 5 horas.

Caracterização dos catalisadores

A estrutura cristalina foi avaliada por difração de raios X (DRX) utilizando um equipamento AXRD-LPD com radiação Cu K α (Proto, Reino Unido). As amostras foram analisadas na faixa de 2 θ de 5–55°.

A morfologia dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) usando um modelo JEOL JSM-IT700HR.

As concentrações de metais foram analisadas em espectrofotômetro de absorção atômica AA-700 (AAS, Shimadzu, Kyoto, Japão) após digestão ácida assistida por microondas Milestone Ethos X Advanced (Metrohm, Herisau, Suíça). A amostra foi tratada com uma mistura de 4 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 12 mL de ácido clorídrico (HCl), em proporção volumétrica de 1:3, além de 1 mL de ácido fluorídrico (HF). O processo de digestão consistiu em um protocolo de aquecimento em duas etapas: inicialmente, a temperatura foi elevada para 170 °C por 5 minutos, seguida de um aumento para 200 °C por 25 minutos. Em seguida, foram adicionados 6 mL de ácido bórico 6 M para neutralizar o HF, repetindo-se o protocolo de aquecimento em duas etapas. A digestão teve duração total de 120 minutos, com a potência do micro-ondas ajustada para garantir a decomposição eficiente da amostra. Após a digestão, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada para remover partículas sólidas e diluída com água ultrapura.

As propriedades texturais foram determinadas pela análise de isotermas de adsorção-dessorção de argônio a 77K, utilizando o equipamento Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, FL, EUA). **A área de superfície e o volume dos poros foram determinados pela metodologia NL-DFT.** As amostras foram pré-tratadas para remoção de água e impurezas.

Desempenho catalítico

Para a reação de craqueamento do triisopropilbenzeno (TiPBz) 30 mg de ECAT foram colocados em um tubo de vidro borossilicato (Restek 20793, com diâmetro interno de

4 nm, diâmetro externo de 6,3 nm e comprimento de 72 nm) entre duas camadas de lã de quartzo (Shimadzu). O catalisador foi inicialmente calcinado a 320 °C por 2 horas para remoção da umidade. Em seguida, 2 µL de TiPBz foram injetados, vaporizados e transportados para o leito por um fluxo de gás hélio de 200 mL·min⁻¹. Uma parte dos produtos foi direcionada para a coluna (DB-WAX, diâmetro interno = 0,20 mm, comprimento = 50 m, espessura do filme = 0,2 µm, Agilent) com razão de divisão de 200:1 e analisada por um detector de ionização por chama (FID) a 300 °C. A temperatura da coluna iniciou em 80 °C, aumentando gradualmente até 220 °C a uma taxa de 10 °C·min⁻¹, sendo mantida a essa temperatura por 10 minutos. Esse procedimento foi repetido 20 vezes para cada amostra. Para isso, foi utilizada a técnica de pulso com cromatografia gasosa (GC Thermo Trace 1610).

As reações de craqueamento catalítico do n-hexano foram conduzidas em um reator de leito fixo, com alimentação contínua de hexano. Antes das reações os catalisadores foram classificados com tamanho de partículas variando entre 250-420 µm e posteriormente condicionados *in-situ* a 500 °C em atmosfera de ar. A reação teve início a partir do momento da alimentação de hexano, operando com uma taxa de espaço volumétrico ponderado de gás (WSHV) de 1,8 h⁻¹, em atmosfera inerte nitrogênio. Os produtos gerados foram analisados continuamente a cada 30 minutos, utilizando cromatografia gasosa (GC Thermo Trace 1610) em coluna DBX.

Resultados e Discussão

Os dados obtidos por espectroscopia de absorção atômica (AAS) da composição química dos catalisadores indicam que o tratamento foi eficaz na remoção de contaminantes metálicos (Figura 1A). Observou-se uma remoção de 18,0% de ferro (Fe) e 10,6% de níquel (Ni) para o ECAT 1, enquanto o ECAT 2 apresentou 14,3% de remoção de Ni e praticamente nenhuma remoção de Fe (0,1%). Essa diferença pode estar relacionada à morfologia e à distribuição dos metais nos catalisadores, que são provenientes de diferentes refinarias e processos de fabricação distintos. Isso fica evidente ao analisar os difratogramas de raios X (Figura 1B), nos quais é possível observar um pico na região de 45° 2θ para o ECAT 1, que é atribuído a presença de caulim. Essa argila é comumente usada como a matriz em alguns métodos de síntese de catalisadores de FCC [3]. Entretanto, no ECAT 2 não há picos referentes a argila, indicando que foi sintetizado por um método diferente. Estrutura e composições distintas

justificam a ação não constante do tratamento de rejuvenescimento. Além disso, a partir dos difratogramas é possível concluir que ambos os materiais preservaram sua estrutura cristalina após o tratamento, mesmo sob condições de elevada acidez.

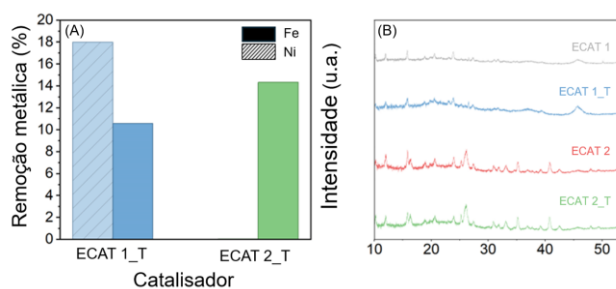


Figura 1: (A) Percentual de remoção metálica do ECAT após rejuvenescimento medido por AAS e (B) Difratograma de raios X dos catalisadores antes e depois do tratamento.

A preservação da estrutura também pode ser notada nas imagens obtidas por MEV, nas quais fica evidente que a morfologia esférica típica dos catalisadores FCC foi mantida em algumas partículas após o tratamento. Embora pequenas alterações superficiais, não há evidências de colapso estrutural. A preservação da morfologia esferoidal é um indicativo importante da estabilidade mecânica e térmica do catalisador rejuvenescido.

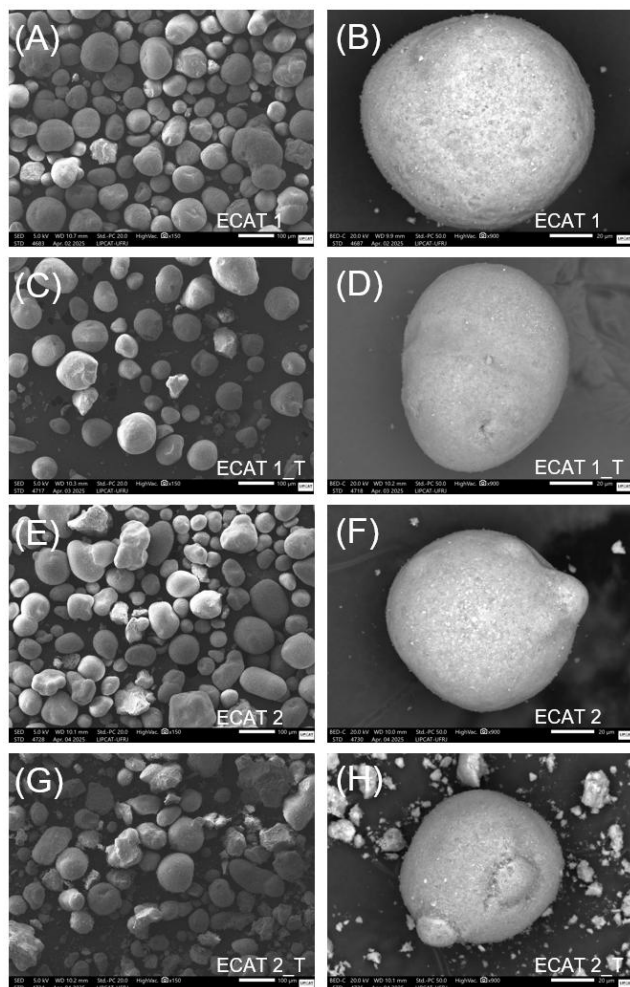


Figura 2: Imagens obtidas por microscopia eletrônica por varredura dos catalisadores, sendo (A) e (B) ECAT 1, (C) e (D) ECAT 1_T, (E) e (F) ECAT 2 e (G) e (H) ECAT 2_T.

As isotermas de adsorção e dessorção de argônio apresentadas na Figura 3 permitem avaliar as propriedades texturais dos materiais ECAT 1 e ECAT 2, antes e após o tratamento com PVC residual, e esses resultados são corroborados pelos dados obtidos pela metodologia NL-DFT apresentados na Tabela 1. As curvas obtidas para todos os materiais se enquadram no tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, característica de materiais mesoporosos. A presença de histerese nas regiões de pressão relativa entre 0,4 e 0,9 (P/P_0) confirma a ocorrência de condensação capilar em mesoporos, sendo a forma das histereses similar ao tipo H3, frequentemente associada à presença de poros em forma de fenda ou canais não cilíndricos.

Observa-se que, em ambos os catalisadores (ECAT 1 e ECAT 2), o tratamento com PVC resultou em uma redução no volume total de adsorção ao longo da isoterma, indicando

diminuição do volume de poros. Essa redução é mais pronunciada na região correspondente aos mesoporos ($0,1 < P/P_0 < 0,9$), sugerindo que parte da estrutura mesoporosa foi obstruída durante o tratamento ácido. No caso do ECAT 1, essa diminuição na adsorção foi mais significativa, refletindo-se também em uma redução acentuada no volume de mesoporos, ao contrário do observado para o ECAT 2 (Tabela 1). Além disso, a leve diminuição na inclinação da isoterma na região de baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,1$) pode indicar uma possível perda de microporosidade. Segundo os dados apresentados na Tabela 1, a área superficial específica foi discretamente reduzida em ambas as amostras após o tratamento, sendo essa redução mais expressiva no ECAT 2, que também apresentou uma queda mais acentuada no volume de microporos que também pode ser justificada por obstrução ou colapso da estrutura zeolítica.

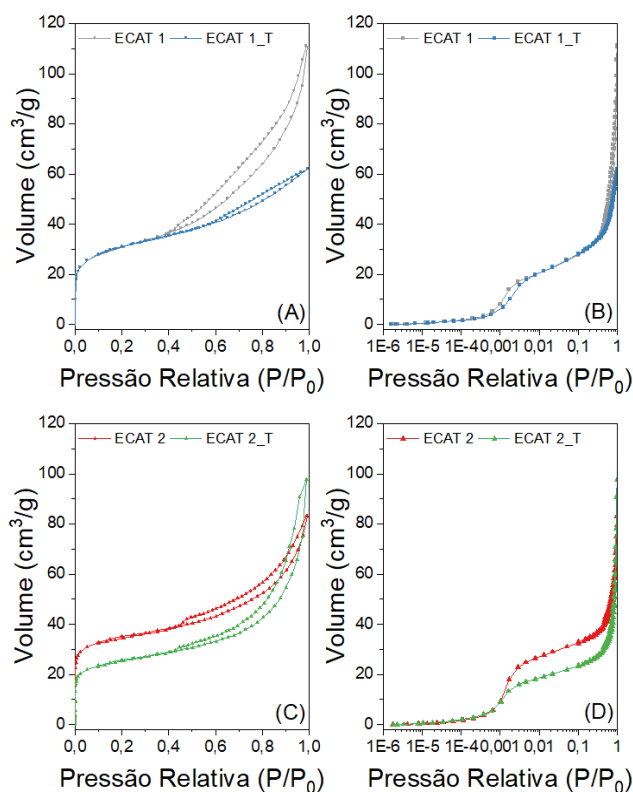


Figura 3: Isotermas obtidas por fisissorção de argônio, sendo (A) e (B) do ECAT 1 e ECAT_T e (C) e (D) do ECAT 2 e ECAT 2_T.

Tabela 1: Propriedades texturais dos catalisadores analisadas por fisissorção de argônio.

Amostra	Área (m^2g^{-1})	Volume de microporos (cm^3g^{-1})	Volume de mesoporos (cm^3g^{-1})
ECAT 1	200	$2,94 \times 10^{-2}$	$8,06 \times 10^{-2}$
ECAT 1 T	191	$3,01 \times 10^{-2}$	$4,69 \times 10^{-2}$
ECAT 2	255	$4,48 \times 10^{-2}$	$4,54 \times 10^{-2}$
ECAT 2 T	189	$2,97 \times 10^{-2}$	$5,15 \times 10^{-2}$

É possível obter informações relevantes sobre a atividade e acessibilidade dos sítios ácidos dos catalisadores antes e após o tratamento com PVC ao analisar os resultados dos testes de craqueamento catalítico com TiPBz e n-hexano. O TiPBz é uma molécula volumosa, frequentemente utilizada como sonda para avaliar a atividade catalítica superficial ou em sítios de maior abertura de poro, uma vez que seu tamanho molecular restringe sua difusão em canais microporosos [10]. Já o n-hexano, sendo uma molécula linear e de menor tamanho, acessa facilmente os microporos do catalisador, sendo útil para analisar a atividade catalítica interna da matriz zeolítica.

Conforme demonstrado na Figura 4, ambos os catalisadores tratados (ECAT 1_T e ECAT 2_T) apresentaram aumentos significativos nas conversões de TiPBz e n-hexano em comparação às suas versões não tratadas. O ECAT 1_T alcançou a maior conversão de TiPBz (~58%), indicando uma expressiva recuperação da atividade catalítica superficial. Esse resultado corrobora com os dados de remoção de metais, em que ECAT 1 apresentou os maiores percentuais de remoção de Fe e Ni, sugerindo que a liberação de sítios ativos previamente contaminados teve papel central nesse ganho de desempenho.

Além disso, os dados de conversão de n-hexano também aumentaram após o tratamento, embora em menor proporção do que os de TiPBz. Indicando que o processo de rejuvenescimento atuou principalmente nos sítios acessíveis externamente ou em regiões próximas à superfície dos cristais, como esperado em reações limitadas por difusão de moléculas maiores.

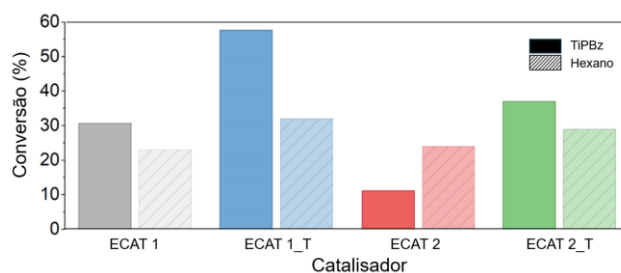


Figura 4: Resultado dos testes de craqueamento e avaliação de desempenho catalítico.

Em conjunto, esses resultados sugerem que o tratamento com PVC não apenas remove contaminantes metálicos, mas também reativa os sítios ácidos mais acessíveis do ECAT, promovendo melhora significativa na sua atividade catalítica sem comprometer sua estrutura.

Conclusões

A partir das análises realizadas, foi possível verificar a efetiva remoção de Ni e Fe, sobretudo nas amostras ECAT 1. Além disso, os resultados obtidos por DRX e microscopia eletrônica evidenciou que, mesmo submetido a um ambiente reacional severo, o catalisador manteve sua cristalinidade e morfologia esférica característica, indicando estabilidade estrutural frente ao tratamento. As análises texturais revelaram uma leve redução nos volumes de meso e microporos após o tratamento, o que pode estar relacionado à obstrução parcial da rede porosa. No entanto, essa perda foi compensada pelo ganho em atividade catalítica, confirmado por testes de craqueamento de TiPBz e n-hexano, nos quais os catalisadores tratados apresentaram desempenho superior em relação às amostras pré-tratamento. Além de viabilizar a reutilização do ECAT, o processo também contribui para o reaproveitamento de um resíduo plástico problemático como o PVC, oferecendo uma rota sustentável e eficaz para valorização de materiais descartados. Os resultados apontam para uma solução escalável, de baixo custo e com elevado impacto ambiental positivo, alinhada aos princípios da economia circular e da sustentabilidade no setor de refino.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e da Fundação Universitária José Bonifácio (FUJB).

Referências

1. A. Oloruntoba; Y. Zhang; C.S. Hsu, *Energies* **2022**, *15*(6).
2. F. Ferella; V. Innocenzi; F. Maggiore, *Resour. Conserv. Recycl.* **2016**, *108*, 10–20.
3. C. Liu; Y. Deng; Y. Pan; S. Zheng; X. Gao, *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *257*(2), 145–150.
4. Y. Yang; C. Liu; X. Ma; Z. Zu; Y. Su; H. Li; D. Ji, *Catal. Lett.* **2024**, *154*(3), 1061–1071.
5. G.B. Marçano; L.A. de Sousa; J.M.M. Ferreira; D.A.G. Aranda; P.N. Romano; J.M.A.R. de Almeida, *Catal. Today* **2024**, *442*, 114950.
6. I. Vollmer; M.J.F. Jenks; R. Mayorga González; F. Meirer; B.M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*(29), 16101–16108.
7. K. Lewandowski; K. Skórczewska, *Polymers* **2022**, *14*(15), 3035.
8. L. Lu; W. Li; Y. Cheng; M. Liu, *Waste Manag.* **2023**, *166*, 245–258.
9. P. Lieberzeit; D. Bekchanov; M. Mukhamediev, *Polym. Adv. Technol.* **2022**, *33*(6), 1809–1820.
10. S. Abdulridha; J. Jiang; S. Xu; Z. Zhou; H. Liang; B. Mao; Y. Zhou; A.A. Garforth; Y. Jiao; X. Fan, *Green Chem.* **2020**, *22*(15), 5115–5122.