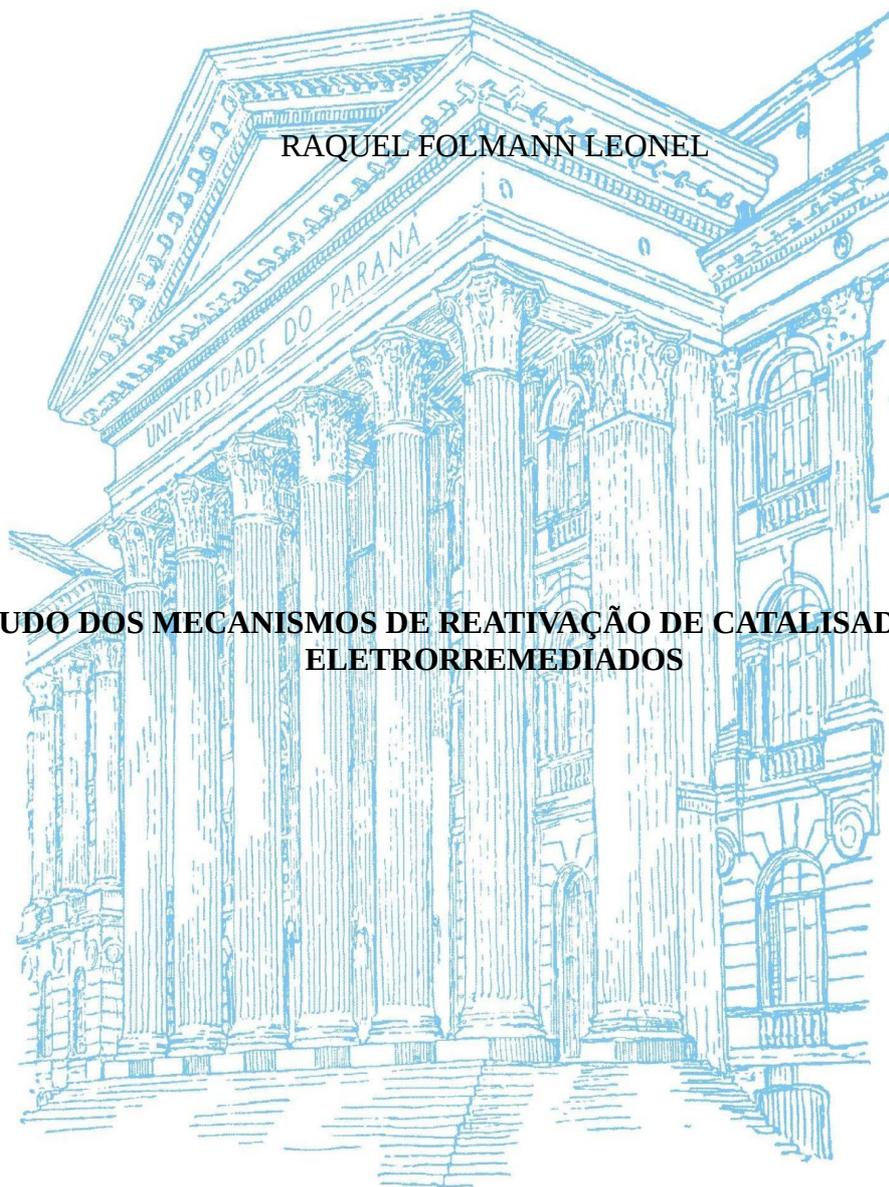


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RAQUEL FOLMANN LEONEL

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE REATIVAÇÃO DE CATALISADORES FCC
ELETRORREMEDIADOS**



CURITIBA
2016

RAQUEL FOLMANN LEONEL

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE REATIVAÇÃO DE CATALISADORES FCC
ELETRORREMEDIADOS**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Co-orientador: Prof. Dr. Maria José J. de Santana Ponte

CURITIBA
2016

L583e

Leonel, Raquel Folmann

Estudo dos mecanismos de reativação de catalisadores FCC
eletrorremediados / Raquel Folmann Leonel. – Curitiba, 2016.
100 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte – Co-orientador: Maria José J. de
Santana Ponte.

Bibliografia: p. 87-93.

1. Catalisadores. 2. Eletrocinética. 3. Ácidos de Lewis. 4. Ácidos de
Brönsted. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III.
Ponte, Maria José J. de Santana . IV. Título.

CDD: 660.2995



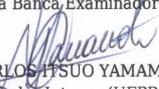
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Código CAPES: 40001016033P9

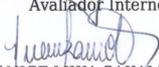
ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE TESE PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

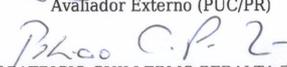
No dia vinte e seis de Julho de dois mil e dezesseis às 13:30 horas, na sala Auditório da Engenharia Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, do Setor de TECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição da doutoranda **RAQUEL FOLMANN** para a Defesa Pública de sua Tese intitulada: "**ESTUDO DOS MECANISMOS DE REATIVAÇÃO DE CATALISADORES FCC ELETRORREMEDIADOS**". A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: HAROLDO DE ARAÚJO PONTE (UFPR), CARLOS ITSUO YAMAMOTO (UFPR), NICE MIKA SAKAMOTO KAMINARI (PUC/PR), PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA (UFPR), PAULO CESAR BORGES (UTFPR). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais e, depois, solicitou que os presentes e a doutoranda deixassem a sala. A Banca Examinadora, então, reuniu-se sigilosamente e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APPROVAÇÃO da aluna. A doutoranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

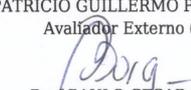
CURITIBA, 26 de Julho de 2016.


Prof HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


Prof CARLOS ITSUO YAMAMOTO
Avaliador Interno (UFPR)


Prof NICE MIKA SAKAMOTO KAMINARI
Avaliador Externo (PUC/PR)


Prof PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Avaliador Externo (UFPR)


Prof PAULO CESAR BORGES
Avaliador Externo (UTFPR)


PROF DR. CESAR A. DARTORA
VICE-COORDENADOR DO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PIPE
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Dedico este trabalho à minha Família,
em especial ao meu esposo Oberdan,
pelo apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida abençoada que me concedeu.

A minha família querida, meu porto seguro, meu esposo Oberdan, meus pais Ana e Rogério, minhas irmãs Cláudia e Maysa, que sempre me apoiaram na continuidade de meus estudos.

Aos Professores Haroldo e Maria José pelo suporte e orientação.

Aos colegas do GEA pelas dificuldades e aprendizados partilhados, em especial à Renata Valt, Luciane Godoy e Hudson Haskel pelo apoio e amizade ao longo do doutorado.

Aos laboratórios do Departamento de Química da UFPR – RMN, EPR e FTIR, em especial à Grazielli da Rocha pelas análises de IV.

Ao Centro de Microscopia da UFPR pelas análises realizadas.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação – MCTI por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, à Petrobras e ao PRH-24 da Universidade Federal do Paraná.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

RESUMO

A crescente geração de catalisador desativado nas unidades de Craqueamento Catalítico Fluidizado e sua elevada importância como insumo nas refinarias brasileiras motiva estudos para seu reaproveitamento. Após o uso e desativação dos catalisadores, estes são destinados a aterros Classe I, devido à sua periculosidade, por conterem metais tóxicos e acidez elevada, ou ao coprocessamento em cimenteiras. A eletrorremediação de catalisadores, em desenvolvimento nos laboratórios do GEA na UFPR, tem apresentado melhorias na área superficial e na remoção de contaminantes metálicos dos catalisadores desativados. Assim o objetivo desse trabalho é estudar os mecanismos que recuperam a capacidade catalítica do catalisador após o processo de eletrorremediação. Através da eletrorremediação o catalisador tratado poderia retornar para a refinaria de origem ou para uma refinaria com um corte diferente de petróleo; também os elementos metálicos removidos do catalisador poderiam ser reaproveitados trazendo ganhos econômicos. O tratamento eletroquímico pode diminuir a periculosidade do resíduo e/ou aumentar o ciclo de vida do catalisador; diminuindo o impacto ambiental do setor.

Os resultados indicam que a remediação eletrocinética promoveu uma reorganização nos componentes do catalisador, melhorando sua cristalinidade e diminuindo os contaminantes presentes, especialmente nas remediações ácidas. Os espectros de RMN ^{27}Al mostraram que as remediações ácidas (com ácido sulfúrico ou ácido cítrico) lixiviaram seletivamente espécies de alumínio tetraédricos e penta-coordenados. A remediação com citrato de sódio manteve a proporção entre o alumínio nas posições tetraedrais/octaedrais, removendo apenas espécies de alumínio penta-coordenadas (típicas de um ambiente químico altamente distorcido). A avaliação da acidez através do Infravermelho com piridina adsorvida mostrou a geração de sítios ácidos de Brönsted (especialmente nas remediações ácidas) e a variação na força dos sítios de Brönsted e Lewis, que foi inversamente proporcional à temperatura de dessorção. A remoção de metais (vanádio e lantânio) dos catalisadores foi estimada por FRX e EDS e foi proporcional ao potencial utilizado e à concentração e força do eletrólito empregado. As análises por EPR indicaram que o vanádio encontra-se em estado de oxidação +4 e simetria C_{4v} , possivelmente em coordenação octaédrica com oxigênios da matriz ou da zeólita, ocupando posições na estrutura do catalisador. Os testes de conversão mostraram elevada atividade e baixa seletividade para o catalisador remediado com ácido sulfúrico, enquanto o remediado com citrato de sódio gerou mais gasolina e menos coque em relação ao desativado de partida. A recuperação parcial da atividade catalítica dos catalisadores após a eletrorremediação foi devido ao aumento da área superficial e remoção de contaminantes, que permitiram uma melhor acessibilidade aos sítios ácidos disponíveis para catálise.

Palavras-chave: Remediação eletrocinética. Catalisador desativado de FCC. Ácidos de Brönsted. Ácidos de Lewis.

ABSTRACT

The rising generation of deactivated catalyst in Fluidized Catalytic Cracking units and its high importance in Brazilian refineries motivates studies for its reuse. After use and deactivation of the catalysts, these are intended to Class I landfills due to its dangerousness, their toxic metals and high acidity, or yet coprocessing in cement factories with some restrictions. The electroremediation technique in development at the GEA laboratories at UFPR, has shown improvements in surface area and in the removal of metallic contaminants from spent catalysts. So the aim of this work is to study the mechanisms that recover the catalytic ability of the catalyst after electroremediation process. Through electroremediation the treated catalyst might return to the original refinery or to a refinery with a different oil cut; the metallic elements removed from the catalyst could also be reused bringing economic gains. The electrochemical treatment can reduce the hazard of the waste and / or increase the life cycle of the catalyst; reducing the environmental impact of the sector.

The results indicated that the electrokinetic remediation promoted a reorganization of the catalyst components, improving crystallinity and reducing contaminants, especially in acidic solutions. The ^{27}Al NMR spectra showed that the acid remediation (sulfuric acid or citric acid) selectively leached tetrahedral and penta-coordinated aluminum species. The remediation with sodium citrate kept the ratio of aluminum in tetrahedral / octahedral positions, removing only penta-coordinated aluminum species (typical of a highly distorted chemical environment). The evaluation of acidity by pyridine adsorbed Infrared showed the generation of Brönsted acid sites (especially in the acid remediation), and the variation in the strength of Brönsted and Lewis sites, which was inversely proportional to the desorption temperature. The removal of metals (vanadium and lanthanum) of the catalyst was estimated by XRF and EDS and was proportional to the electric potential and the concentration and the strength of the electrolyte used. The EPR analyzes indicated that the vanadium is in oxidation state +4 and C4V symmetry, possibly in octahedral coordination with oxygen atoms of the matrix or zeolite, occupying positions in the catalyst structure. Conversion tests showed high activity and low selectivity for the catalyst remedied with sulfuric acid, while the remedied with sodium citrate produced more gasoline and less coke in relation to the starting deactivated. The partial recovery of the catalytic activity of the catalysts after electroremediation was due to increased surface area and removal of contaminants, which allowed easier access to the acid sites available for catalysis.

Keywords: Electrokinetic remediation. FCC deactivated catalyst. Brönsted and Lewis acids.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UMA UNIDADE FCC.....	17
FIGURA 2 – CONSTITUINTES DO CATALISADOR DE FCC.....	18
FIGURA 3 – ESQUEMA DE UMA PARTÍCULA DE CATALISADOR DE FCC.....	20
FIGURA 4 – ASSOCIAÇÃO DE TETRAEDROS PARA FORMAÇÃO DA FAUJASITA - ZEÓLITA Y.....	22
FIGURA 5 - TAMANHO DOS POROS DA ZEÓLITA Y DELIMITADOS POR ANÉIS DE 6 E 12 ÁTOMOS DE OXIGÊNIO; S1 A S5 – POSIÇÕES POSSÍVEIS PARA ELEMENTOS FORA DA REDE.....	23
FIGURA 6 – MODELO DE RESSONÂNCIA DAS HIDROXILAS ÁCIDAS.....	25
FIGURA 7 – ESTRUTURA DA ZEÓLITA Y; A) DE 1 A 4 – POSIÇÕES POSSÍVEIS DOS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO; B) DE I A V – POSIÇÕES POSSÍVEIS PARA O CÁTION DE COMPENSAÇÃO.....	26
FIGURA 8 – (A) EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE CENTROS ÁCIDOS (nH ⁺) E DA SUA FORÇA (F) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ALUMÍNIO. (B) EVOLUÇÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÕES CATALISADAS POR DIVERSAS ZEÓLITAS PROTÔNICAS (MFI = MOBIL FIVE; MOR = MORDENITA; OFF = OFFRETITA; FAU = FAUJASITA).....	27
FIGURA 9 – ESPÉCIES CATIONICAS DE CARBONO.....	28
FIGURA 10 – CRAQUEAMENTO DO 3-METILPENTANO VIA ÍON CARBÔNIO.....	29
FIGURA 11 - ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DE REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA..	40
FIGURA 12 – CONVERSÃO GLOBAL DE GASÓLEO UTILIZANDO CATALISADORES DESATIVADO 1 E REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO (EXPERIMENTO A).....	44
FIGURA 13 – DIFRATOGRAMA DO CATALISADOR NOVO.....	53
FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO.....	54
FIGURA 15 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS APÓS TRATAMENTO DE REMEDIAÇÃO.....	55
FIGURA 16 - ISOTERMAS DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR LOTE 3: ADSORÇÃO (○) E DESSORÇÃO (□). A) DE EQUILÍBRIO 3; B) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO SULFÚRICO.....	58
FIGURA 17 - MICROGRAFIAS COM AUMENTO DE 1.000X.....	59
FIGURA 18 - SUPERFÍCIE INTERNA COM AUMENTO DE 5.000X.....	60
FIGURA 19 - SUPERFÍCIE EXTERNA COM AUMENTO DE 10.000X.....	61

FIGURA 20 - SUPERFÍCIE INTERNA COM AUMENTO DE 10.000X.....	62
FIGURA 21 – ESPECTROS DE RMN MAS DE ²⁹ Si (A) E ²⁷ Al (B) DO CATALISADOR VIRGEM.....	67
FIGURA 22 – ESPECTROS DE RMN MAS DE ²⁹ Si DOS CATALISADORES DO LOTE 3: A) E-CAT 3; B) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO SULFÚRICO; C) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO CÍTRICO; D) REMEDIADO 3 COM CITRATO DE SÓDIO.....	68
FIGURA 23 – ESPECTROS DE RMN MAS DE ²⁷ Al DOS CATALISADORES A) E-CAT 3; B) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO SULFÚRICO; C) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO CÍTRICO; D) REMEDIADO 3 COM CITRATO DE SÓDIO.....	70
FIGURA 24 – ESPECTRO DE RPE PARA AMOSTRA DE CATALISADOR VIRGEM.....	71
FIGURA 25 – ESPECTRO DE RPE DE CATALISADORES DO LOTE 3: A) E-CAT 3; B) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO SULFÚRICO; C) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO CÍTRICO; D) REMEDIADO 3 COM CITRATO DE SÓDIO.....	72
FIGURA 26 – ESPECTRO DE IV DE AMOSTRAS DE CATALISADOR	73
FIGURA 27 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO APÓS ADSORÇÃO DE PIRIDINA A 150 °C PARA O LOTE 3.....	74
FIGURA 28 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO APÓS DESSORÇÃO DE PIRIDINA A 350 °C.....	75
FIGURA 29 – ÁREAS INTEGRADAS REFERENTES AOS SÍTIOS DE BRÖNSTED (A) E SÍTIOS DE LEWIS (B) EM RELAÇÃO À TEMPERATURA UTILIZADA PARA DESSORÇÃO DE PIRIDINA 150, 250, 350 e 450 °C, RESPECTIVAMENTE T1, T2, T3 e T4.....	77
FIGURA 30 - CURVAS DE TG E DTA PARA O E-CAT 6.....	78
FIGURA 31 - CURVAS DE TG E DTA PARA O CATALISADOR 6 REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO.....	78
FIGURA 32 – CURVAS DE TG E DTA PARA AMOSTRAS COM E SEM PIRIDINA.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ZEÓLITAS UTILIZADAS INDUSTRIALMENTE.....	22
TABELA 2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS.....	56
TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL BET DAS AMOSTRAS.....	57
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CATALISADORES DESATIVADOS.....	63
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA APÓS A REMEDIAÇÃO PARA D3.....	64
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA APÓS A REMEDIAÇÃO PARA D4.....	65
TABELA 7 – ELEMENTOS DE INTERESSE OBTIDOS POR EDS.....	65
TABELA 8 – INTENSIDADE DOS SÍTIOS ÁCIDOS PELA INTEGRAÇÃO DAS ÁREAS CORRESPONDENTES NOS GRÁFICOS DE IV E DESVIO PADRÃO (S) DE 3 AMOSTRAS.....	76
TABELA 9 - CONVERSÃO NORMALIZADA DE GASÓLEO E PRINCIPAIS PRODUTOS FORMADOS.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- BET – Método Brunauer-Emment-Teller de análise
- CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras
- d6r – double hexagonal ring (duplo anel hexagonal)
- D – catalisador desativado
- DRIFTS – Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier
- DRX – Difração de Raios X
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- e-cat* – equilibrium catalyst (catalisador de equilíbrio ou desativado)
- EDS – Espectroscopia de Dispersão de Elétrons
- EFAI – Extra Framework Aluminum (alumínio fora da rede)
- EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica
- F – força ácida
- FAU – mineral faujasita
- FCC – Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado
- FRX – Fluorescência de Raios X
- GEA – Grupo de Eletroquímica Aplicada da UFPR
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
- IV – Infra Vermelho
- IZA – International Zeolite Association (Associação Internacional de Zeólitas)
- KBr – Brometo de potássio
- Py – Piridina
- RE – Rare Earth (elementos Terras Raras)
- REHY – Forma protônica da zeólita Y com terras raras na composição
- REPAR – Refinaria Presidente Vargas da Petrobras em Araucária
- RA – remediação com ácido cítrico
- RC – remediação com citrato de sódio
- RH – remediação com ácido sulfúrico
- RMN MAS – Ressonância Magnética Nuclear com rotação no ângulo mágico
- RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica
- SAR – Silico-Aluminum Ratio (razão silício/alumínio)
- sod – estrutura sodalita, possui canais com 7,4 Å de diâmetro
- TG – Termogravimetria
- TO₄ – estrutura tetraedral, onde T pode ser Silício ou Alumínio coordenado a 4 Oxigênios
- USY – Ultra Stable zeolite Y (Zeólita Y ultra estável)
- x_{Al} – fração molar de alumínio
- Z – número atômico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO.....	16
2.2 CATALISADORES DA UNIDADE FCC.....	17
2.2.1 Matriz.....	19
2.2.2 Zeólitas.....	21
2.3 CATÁLISE COM SÓLIDOS ÁCIDOS.....	24
2.3.1 Etapas de craqueamento.....	28
2.4 DESATIVAÇÃO.....	29
2.4.1 Envenenamento.....	30
2.4.2 Deposição de coque.....	32
2.4.3 Transformações no estado sólido.....	33
2.5 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DESATIVADOS.....	33
2.6 VALORIZAÇÃO.....	35
2.6.1 Lantanídeos.....	37
2.7 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.....	39
2.7.1 Eletrólitos.....	41
2.7.2 Trabalhos do GEA.....	43
2.8 OBJETIVOS.....	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 MATERIAIS.....	46
3.2 MÉTODOS.....	47
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	47
3.3.1 Difração de Raios X.....	47
3.3.2 Análise BET.....	48
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	49
3.4.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.....	49
3.4.2 Espectroscopia Dispersiva de Elétrons.....	49
3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear.....	50
3.4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	50
3.5 ACIDEZ E ATIVIDADE CATALÍTICA.....	50
3.5.1 Adsorção de piridina e Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho.....	50
3.5.2 Termogravimetria e Calorimetria Diferencial.....	52
3.5.3 Atividade Catalítica.....	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	53
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	63
4.3 CARACTERIZAÇÃO DE ACIDEZ E ATIVIDADE CATALÍTICA.....	73
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
5. CONCLUSÕES.....	84
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
REFERÊNCIAS.....	87
APÊNDICES	

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 70 anos nossa fonte predominante de energia passou a ser proveniente de petróleo. O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, com pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio e enxofre ligados a moléculas orgânicas complexas. Elementos metálicos também estão presentes em níveis traço, como V, Ni, Fe, Al, Na, Ca, Cu, etc.

A exploração de petróleo no Brasil tem crescido ano após ano e são frequentes as descobertas de novas áreas com potencial de aproveitamento. A gama de produtos derivados de petróleo é ampla e entre outras finalidades abastece o mercado interno com combustíveis automotivos como a gasolina e o diesel.

Apesar das questões ambientais pesarem contra o uso do petróleo, suas vantagens são dificilmente superadas por outras fontes de energia. O petróleo pode ser encontrado na forma líquida e/ou gás, é relativamente fácil de ser transportado; suas aplicações são diversas, passando por cosméticos à combustíveis. Os meios de transporte têm sido otimizados e motores eficientes são encontrados na aviação, automóveis e locomotivas a diesel; esses combustíveis são relativamente limpos, já que os contaminantes (metálicos ou não) ficam na refinaria; todo o sistema de extração, transporte e refino de petróleo, além da distribuição dos derivados, está altamente integrado e eficiente.

Na indústria petroquímica o petróleo é fracionado de acordo com faixas de peso molecular, que são posteriormente tratadas e reformadas para atingir critérios de qualidade. A destilação fracionada separa os componentes por sua faixa de ebulição, enquanto o craqueamento catalítico transforma quimicamente as moléculas de modo a aumentar a fração de gasolina resultante.

A crescente demanda por qualidade e quantidade dos combustíveis impulsiona as pesquisas na área petroquímica. Os processos utilizados hoje remontam à década de 1960, onde os motores a gasolina e diesel ganhavam importância. A necessidade de combustíveis que garantissem maior rendimento aos motores veio consolidar o uso de catalisadores a base de zeólitas nos processos de conversão de hidrocarbonetos.

Uma melhora no rendimento em gasolina foi alcançada pela substituição do craqueamento térmico pelo craqueamento catalítico. O craqueamento catalítico faz uso de um catalisador para diminuir a energia de ativação e assim aumentar a velocidade das reações de quebra de hidrocarbonetos em condições mais brandas de pressão e de temperatura. Os catalisadores mais utilizados no mundo para obtenção de gasolina, são sólidos ácidos

compostos por aluminossilicatos de estrutura porosa compostos por zeólitas e aditivos envoltas em uma matriz.

As zeólitas exibem propriedades catalíticas singulares, sendo chamadas nanorreatores. De acordo com a necessidade podem ser sintetizadas de maneira a conter micro, meso e macroporos, dentro dos quais podem acontecer as reações de craqueamento. A adição de elementos terras raras é largamente utilizada para aumentar a estabilidade e a atividade das zeólitas, porém essa estratégia tem sido revista por conta do domínio chinês sobre a comercialização desses elementos.

O processamento de petróleos cada vez mais pesados e/ou de resíduos de outros processos de conversão só faz aumentar o nível de contaminantes intrínsecos ao óleo que se depositam sobre o catalisador. Esses contaminantes ficam impregnados no catalisador, penetram na estrutura zeolítica e levam ao seu colapso parcial. Toneladas de catalisadores são utilizadas todos os dias em processos FCC (Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado). Após o uso e desativação dos mesmos, estes são denominados resíduos – catalisadores de equilíbrio (*e-cat*) ou catalisadores desativados.

Através da remediação ácida e alcalina com aplicação de potencial elétrico e soluções de eletrólitos, a remediação eletrocinética de catalisadores – trabalho pioneiro realizado pelo laboratório do GEA (Grupo de Eletroquímica Aplicada), tem mostrado um retorno na atividade catalítica dos mesmos.

Assim busca-se melhorar a eficiência dos processos catalíticos ao aumentar a vida útil dos catalisadores e/ou a sua passivação ambiental, sendo de extrema importância conhecer os fatores que contribuam para melhorar a eficiência na remoção de metais dos catalisadores desativados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão abordados os processos petroquímicos, especialmente o processo FCC – Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado; a estrutura cristalina e as propriedades das zeólitas; o fenômeno da catálise e suas implicações e a desativação dos catalisadores. Também serão abordados os processos de valorização de resíduos industriais, assim como a eletrorremediação e o reaproveitamento dos catalisadores.

2.1 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

Nas refinarias de petróleo o processo FCC – Craqueamento Catalítico em leito Fluidizado, permite otimizar as reações de conversão de hidrocarbonetos. O uso dessa técnica aumenta o rendimento de produtos desejáveis, notadamente a gasolina, a partir de óleos pesados e resíduo da destilação à vácuo. A reação de quebra das moléculas é facilitada pela presença de um catalisador heterogêneo.

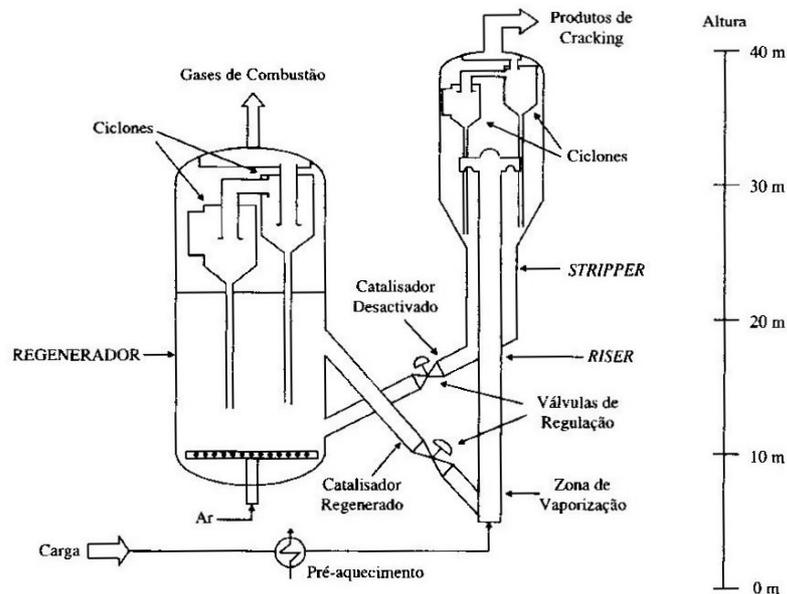
A figura 1 ilustra uma unidade de FCC. A carga pré-aquecida entra em contato com o catalisador proveniente da regeneração também aquecido em torno de 560 a 600 °C na base do *riser*. Nessas condições, carga e catalisador são fluidizados, o tempo de contato é de poucos segundos e a pressão de 2 a 3 bar. A reação é endotérmica e a temperatura de saída fica entre 490 e 540 °C; os produtos da reação se separam do catalisador na saída do *riser* através de ciclones. No *stripper*, pequenas adições de vapor d'água diminuem o arraste de produtos pelo catalisador, que agora segue para o regenerador.

A regeneração do catalisador consiste na combustão dos depósitos de coque, subproduto do *cracking*, que obstruem os poros e diminuem sua atividade. A queima é feita em ar, liberando água, CO, CO₂ e grande quantidade de energia que mantém as altas temperaturas para a reação, sendo fundamental para o equilíbrio térmico da unidade FCC. No regenerador a temperatura oscila entre 680 e 760 °C e o tempo de permanência do catalisador é de 5 a 10 minutos. Essas condições, de alta temperatura e metais contaminantes, somadas ao atrito das partículas do catalisador com as paredes do equipamento, levam à perda de uma parcela ativa e a cada ciclo é injetado uma parcela de catalisador virgem. (GUISNET e RIBEIRO, 2004)

Como resultado, as partículas de catalisador que participam nas reações de craqueamento tem uma distribuição de idade, compostas por catalisador novo (baixa concentração de metais e elevada atividade) e catalisador mais antigo (alta concentração de

metais e baixa atividade).

FIGURA 1 – ESQUEMA DE UMA UNIDADE FCC



FONTE: GUISET e RIBEIRO (2004)

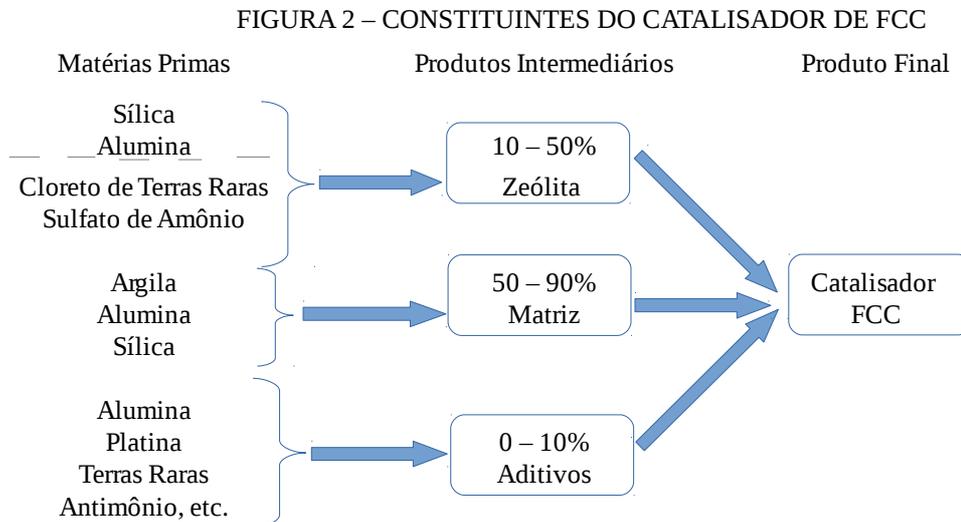
2.2 CATALISADORES DA UNIDADE FCC

Inicialmente na operação das unidades FCC, na década de 50, os catalisadores eram argilas com propriedades ácidas, muitas vezes a base de sílico-aluminas amorfas. As argilas ainda são largamente empregadas, mas representam a matriz do catalisador, onde partículas mais ativas quimicamente, as zeólitas, são suportadas. A forma do catalisador é de microesferas com diâmetro variando entre 20 a 120 micra (μm), na média 70 μm . (BUSCA et al., 2014)

Os catalisadores de FCC são ditos heterogêneos pois são **sólidos** ácidos; facilitam a separação dos produtos, possuem longos tempos de utilização, podem ser regenerados várias vezes e possuem elevada seletividade, além de não apresentarem problemas de corrosão, vantagens que os fazem substituir cada vez mais os catalisadores homogêneos (**líquidos** ácidos).

A composição de um catalisador é diversa, como mostra a figura 2; mas essencialmente apresenta uma matriz que além de suportar a fase ativa (zeólita) oferece resistência mecânica. Também podem ser introduzidos aditivos, seja para melhorar a

octanagem da gasolina, quebrar cargas mais pesadas e com maior teor de coque ou passivar venenos metálicos (Ni e V) presentes na carga, entre outros (GUINET e RIBEIRO, 2004).



FONTE: Adaptado de SCHERZER (1993)

A seletividade intrínseca do catalisador depende de fatores eletrônicos e geométricos. O fator eletrônico diz respeito à força de ligação da adsorção química entre os átomos envolvidos – se muito fraca não há adsorção; se muito forte a dessorção é lenta. O fator geométrico pode limitar a acessibilidade aos centros ativos e ser estereoespecífica – seletiva quanto à forma, e produzir preferencialmente um entre vários isômeros (FIGUEIREDO, 1987). A presença de porosidade, tanto macro como mesoporos, é fundamental para assegurar a difusão da carga entre os sítios catalíticos. Segundo a IUPAC os poros podem ser classificados em: microporos, com diâmetros inferiores a 2 nm, mesoporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporos, com diâmetros superiores a 50 nm (RUTHVEN, 1984 *apud* VALT, 2012).

A atividade do catalisador também depende de sua formulação e quanto mais ativo este for, menor sua seletividade. Uma medida absoluta da atividade catalítica é o número de moléculas que reagem por unidade de tempo por cada centro ativo, chamado *turnover*. Ao longo de sua vida útil os catalisadores têm diminuída sua atividade. A estabilidade térmica é um parâmetro importante para os catalisadores FCC, devido à severidade dos ciclos de regeneração a que são submetidos.

Dados recentes atestam a utilização global de 627 kt anuais de catalisadores de FCC (VERMEIREN e GILSON, 2009). Todo esse montante em determinado momento torna-se um resíduo, frequentemente classificado como perigoso, por conta do teor de metais

potencialmente carcinogênicos e de sua inflamabilidade. Isso acarreta um passivo ambiental para as refinarias que devem dar uma destinação adequada aos catalisadores exauridos. A destinação depende da composição final do catalisador, que pode ser reaproveitado em cimenteiras, com algumas restrições, ou segue para aterros industriais controlados implicando em evidentes perdas econômicas (BUSCA et al., 2014).

2.2.1 Matriz

A matriz do catalisador é composta por uma suspensão de argila, que pode conter sílica amorfa, alumina, caulim, entre outros argilominerais. Além de suportar e unir fisicamente os elementos ativos no craqueamento, a matriz do catalisador também possui atividade catalítica, especialmente para moléculas grandes de hidrocarbonetos que não poderiam penetrar nas cavidades zeolíticas. (BUSCA et al., 2014)

A acidez dos argilominerais provém de ligações incompletas nas bordas das partículas e/ou substituições iônicas em seu retículo. A estrutura cristalina das argilas é constituída basicamente de grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila ao redor de cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} e as vezes Fe^{3+} ou Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} e Mn^{2+} como substituintes.

O compartilhamento de oxigênios entre as unidades básicas (tetraedros ou octaedros) forma folhas hexagonais contínuas e o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada. Os íons dentro das folhas são fortemente ligados, enquanto as folhas são unidas por ligações mais fracas. A maneira como as folhas se ligam diferem nos vários tipos de argilominerais e vários tipos de sequências regulares e irregulares podem existir.

A caulinita é um argilomineral comum na natureza e encontra várias aplicações industriais, como na composição da matriz do catalisador. Sua estrutura é formada pelo empilhamento regular de uma folha de tetraedros de SiO_4 e uma folha de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, ligadas entre si em uma única camada através de oxigênios em comum. (SANTOS, 1975)

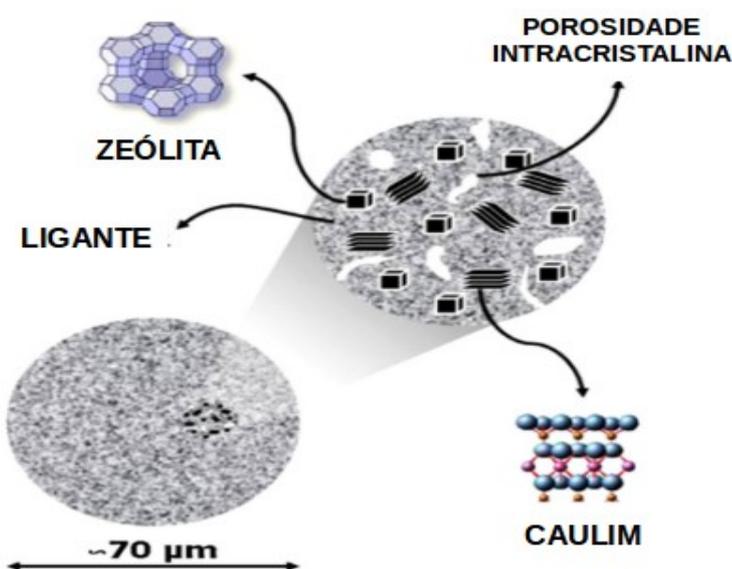
A capacidade de troca iônica é uma propriedade importante dos argilominerais – os íons na superfície, entre as camadas e dentro de canais no retículo cristalino podem ser trocados por reações químicas ou em solução aquosa sem que sua estrutura cristalina seja modificada, apenas é alterada a densidade de carga das lamelas. A troca iônica pode acontecer pelo desequilíbrio de cargas no retículo, das ligações químicas quebradas nas arestas das

partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas.

Ânions permutáveis, como SO_4^{2-} e PO_4^{3-} , podem se fixar eletrostaticamente por ligações partidas e por substituições de íons hidroxila nas arestas das camadas dos silicatos, onde há um ajustamento geométrico favorável do retículo devido às dimensões semelhantes, e que gera uma carga negativa para a partícula. Assim, ao se tratar caulinita com ácido sulfúrico ou fosfórico pode haver liberação de íons-alumínio, resultando na fixação de enxofre como sulfato e de fósforo como fosfato. (SANTOS, 1975)

A figura 3 ilustra uma partícula de catalisador e seus componentes.

FIGURA 3 – ESQUEMA DE UMA PARTÍCULA DE CATALISADOR DE FCC



FONTE: Adaptado de BUSCA et al. (2014)

As severas condições de operação da UFCC requerem estabilidade física, química e mecânica providas pela matriz. A importância da matriz em imobilizar os contaminantes foi investigada por Liu et al. (2004) trabalhando com amostras de caulim impregnadas com níquel e/ou vanádio. Embora as contaminações reais de catalisadores sejam da ordem de ppm no artigo foram utilizados valores extrapolados dos contaminantes, chegando a 5% de vanádio. Em tais níveis verificou-se que o vanádio substituiu átomos de Si e de Al na rede tetraedral transformando o caulim em mulita em temperaturas inferiores à esperada para essa transformação. A presença de alumina na matriz foi investigada por Pinto et al. (2010) onde concluiu-se que ela aumenta a resistência à desativação do catalisador atuando como armadilha para os contaminantes metálicos presentes na carga.

2.2.2 Zeólitas

Zeólitas são minerais naturais ou sintéticos constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros de AlO_4^- e SiO_4 , apresentando estrutura aberta, com grandes espaços vazios e canais interligados onde podem alojar-se cátions e moléculas de água. As zeólitas encontradas na natureza são escassas e suas propriedades não homogêneas.

Sendo assim as primeiras zeólitas sintéticas foram produzidas nos anos de 1950 pela *Linde Division* da *Union Carbide Corporation* com a finalidade de catalisar a quebra das moléculas de petróleo. Atualmente a produção de zeólitas sintéticas ocorre em larga escala, com produção estimada em mais de 1,39 milhões de toneladas por ano (KLEIN e DUTROW, 2012). Cerca de um terço dessa produção é destinada ao craqueamento catalítico de petróleo, sendo outras partes destinadas a processos de adsorção na purificação de gases e ainda na composição de detergentes, valendo-se de sua capacidade de troca iônica.

Segundo Luna e Schuchardt (2001) a eficiência das zeólitas na catálise ocorre devido à sua alta área superficial e grande capacidade de adsorção; propriedades de adsorção variando em amplo espectro, entre hidrofóbicas e hidrofílicas; estrutura que permite a criação de sítios ácidos ativos, com possibilidades de serem manipulados de acordo com a aplicação desejada; tamanhos de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas industriais; complexa rede de canais com diferentes tipos de seletividade, tanto de forma quanto de reagente, de produto e de estado de transição.

Na indústria petroquímica as zeólitas desempenham papel de extrema importância, ao diminuir a energia necessária para algumas reações, como por exemplo as operações de craqueamento, hidrocraqueamento, isomerização de xileno, alquilação de benzeno e a produção de gasolina a partir de metanol (MAXWELL e STORK, 2001).

A International Zeolite Association (IZA) publica periodicamente um Atlas com as estruturas e informações básicas das zeólitas já sintetizadas. Na sua última edição o Atlas apresentou 176 diferentes tipos de estruturas, identificadas por um código de três letras maiúsculas de acordo com sua origem e/ou descoberta (BAERLOCHER et al., 2007). A Tabela 1 relaciona algumas zeólitas importantes, seu sistema de poros e suas aplicações.

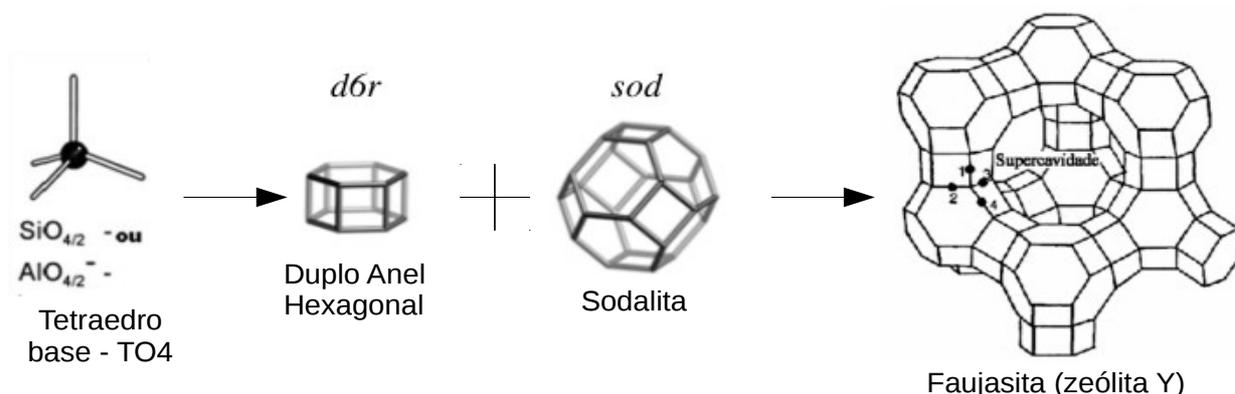
TABELA 1 – ZEÓLITAS UTILIZADAS INDUSTRIALMENTE

Tipo Estrutural	Sistema de Poros	Aplicações
FAU – Faujasita (X,Y)	Grandes – 7,4 x 7,4 Å Supercavidade - 13 Å Ø	X – purificação, separação Y – separação, catálise FCC
MOR - Mordenita	Grandes – 6,5 x 7,0 Å	Catálise (isomerização)
MFI – Mobil Five	Médios – 5,1 x 5,5 Å	Catálise (FCC, aromáticos)
LTA – Linde Tipo A	Pequenos – 4,1 x 4,1 Å	Detergentes, separação
OFF - Offretita	Grandes – 6,7 x 6,8 Å Pequenos – 3,6 x 4,9 Å	Catálise

FONTE: Adaptado de GUISET e RIBEIRO (2004)

A zeólita Y, com estrutura análoga ao mineral faujasita, é composta por tetraedros (TO_4 , onde T pode ser Silício ou Alumínio) formando um octaedro truncado chamado sodalita ou caixa beta, com uma cavidade central. A associação de várias unidades sodalita através de prismas hexagonais gera a supercavidade alfa, conforme figura 4 (FIGUEIREDO, 1987).

FIGURA 4 – ASSOCIAÇÃO DE TETRAEDROS PARA FORMAÇÃO DA FAUJASITA - ZEÓLITA Y



FONTE: Adaptado de BORGES (2011)

As zeólitas sintéticas são obtidas por síntese hidrotérmica a partir de um gel aquoso contendo os precursores – variadas fontes de sílica e alumina e algum metal alcalino, normalmente sódio. A cristalização ocorre por um processo de nucleação controlada a temperaturas entre 80 a 300 °C. Após a síntese os poros são ocupados por moléculas de água, que pode ser eliminada por tratamento térmico sob corrente de ar seco.

A razão entre Silício e Alumina (SAR – do inglês *Silico-Aluminum Ratio*) na rede da zeólita é um importante parâmetro para sua caracterização e pode variar de 1 até o infinito. Para a zeólita Y a SAR é maior que 1,5; e dependendo do grau de desaluminização pode chegar a algumas dezenas. A carga negativa que acompanha o tetraedro de alumina (AlO_4^-) deve ser neutralizada por um cátion de compensação, e sua fórmula estrutural pode ser escrita:

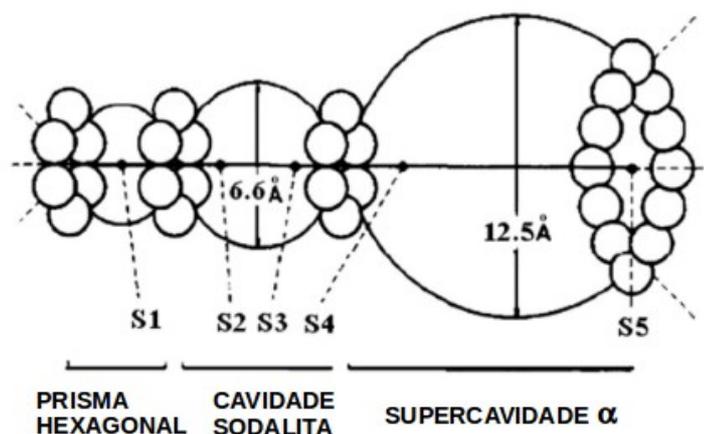


onde **M** é um cátion de valência **n**, a soma de **x** e **y** corresponde ao número total de tetraedros por cela unitária e **m** o número de moléculas de água. Se a síntese for conduzida a pH próximo a 3 o cátion de compensação é o H^+ , gerando grupos OH^- na superfície com forte caráter ácido.

A zeólita Y é comumente sintetizada na forma sódica - NaY, podendo adquirir a forma protônica – HY, através de troca iônica com sais de amônio e posterior calcinação. Durante a formulação do catalisador pode-se ajustar a sua seletividade, estimada como o rendimento dos produtos desejados em relação a todos os produtos formados. As condições de operação, como concentração de reagentes e temperatura, também afetam a seletividade, assim como o tamanho das partículas e dos poros do catalisador.

Na zeólita Y normalmente estão presentes microporos, como pode ser visto na figura 5, onde o diâmetro interno da cavidade sodalita é de 6,6 Å e da supercavidade alfa é de 12,5 Å. O acesso à supercavidade se dá pela abertura de 12 átomos de oxigênio, limitada pelo diâmetro de 7,4 Å.

FIGURA 5 - TAMANHO DOS POROS DA ZEÓLITA Y DELIMITADOS POR ANÉIS DE 6 E 12 ÁTOMOS DE OXIGÊNIO; S1 A S5 – POSIÇÕES POSSÍVEIS PARA ELEMENTOS FORA DA REDE



FONTE: Adaptado de SOUSA-AGUIAR; TRIGUEIRO e ZOTIN (2013)

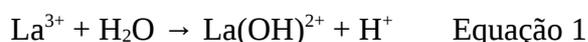
Cerqueira et al. (2008) cita que a SAR da rede para a zeólita Y pode variar de 5 até 20 durante a operação FCC. Essa variação acarreta alterações na estrutura cristalina, como: contração no parâmetro de rede, formação de fases metaestáveis, colapso estrutural, amorfização e perda de sítios ácidos. Porém a perda de centros ácidos é acompanhada por um aumento na força ácida dos sítios restantes e um aumento na estabilidade térmica. A obtenção da forma ultra estável (USY – *Ultra Stable Y*) é conseguida por calcinação em presença de

vapor d'água a temperaturas de 600-700 °C.

Durante a operação de regeneração também ocorre desaluminização, com a consequente geração de espécies alumínicas extra-rede (*EFAL – extra-framework aluminum*), alterando a razão Si/Al. As espécies EFAL têm sido bastante discutidas na literatura e são sugeridos a formação de alguns cátions como: Al_3^+ , AlO^+ , $Al(OH)^{+2}$, $Al(OH)_2^+$ e espécies neutras polimerizadas como: $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$ e Al_2O_3 (CORMA e ORCHILLÉS, 2000; LÓPEZ-FONSECA et al., 2002; LÓNYI et al., 2003; DIMITRIJEVIC et al., 2006; WU et al., 2013).

A introdução de íons de terras raras (*RE – Rare Earth*) como cátions de compensação na estrutura da zeólita – REHY, aumenta sua estabilidade térmica e minimiza a desaluminização durante a etapa de regeneração. Os terras raras são introduzidos na estrutura da zeólita por troca iônica a partir de seus sais, uma mistura de lantânio, cério, neodímio e praseodímio, sendo que os dois primeiros estão presentes em maior quantidade (SOUSA-AGUIAR et al., 2013).

A formação de ligações de coordenação entre os terras raras e o oxigênio estrutural fortalece a rede zeolítica e também aumenta a atividade catalítica pela dissociação protônica das moléculas de água coordenadas ao íon lantanídeo no interior das cavidades zeolíticas, como pode ser visto na Equação 1 (THOMAS, 2011) para o caso do lantânio:



Através do método de Rietveld de refinamento dos dados de difração de raios X (DRX) foi possível determinar as posições cristalográficas ocupadas pelos cátions de compensação. Segundo a figura 5, a posição S2, no centro do hexágono entre a sodalita e a supercavidade, é a mais estável e portanto a mais populosa para os cátions de compensação pois minimiza a repulsão eletrostática. A posição S5, no centro da abertura de 12 átomos e a posição S1, no centro do prisma hexagonal, também podem ser ocupadas por lantanídeos, enquanto as outras posições são menos prováveis de serem ocupadas (SOUSA-AGUIAR et al., 2013).

A presença dos terras raras também influencia a atividade catalítica e seletividade da zeólita ao aumentar o rendimento em gasolina no processo FCC. Apesar de produzir maior quantidade de gasolina, esta apresenta menor octanagem, pois reações de transferência de hidrogênio são favorecidas gerando maior número de parafinas.

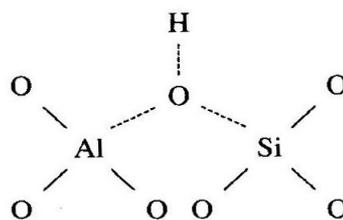
2.3 CATÁLISE COM SÓLIDOS ÁCIDOS

As propriedades catalíticas das zeólitas têm origem no seu caráter ácido, que propiciam reações de craqueamento ácido-base. Segundo Somorjai, (1993) as zeólitas possuem acidez de Hammett (tendência de doação de um próton a uma base neutra) superior ao ácido sulfúrico e próximas dos superácidos.

As principais características ácidas de um catalisador são: natureza, força, acessibilidade e densidade dos centros ácidos. Em relação à natureza, classificam-se os centros ácidos de Brønsted e centros ácidos de Lewis (íons metálicos aceitadores de um par de elétrons, especialmente o alumínio).

Os centros de Brønsted, também chamados centros protônicos, são formados por grupos OH em ponte (figura 6), gerados na vizinhança de um alumínio tetraédrico, para compensação eletrostática. Nas zeólitas, as ligações Al-O e Si-O tornam-se praticamente equivalentes devido a um reajuste global das ligações em todo o cristal, assim a forte interação entre O e Al enfraquece a ligação OH, aumentando a força ácida do próton.

FIGURA 6 – MODELO DE RESSONÂNCIA DAS HIDROXILAS ÁCIDAS



FONTE: GUIUNET e RIBEIRO (2004)

Segundo White e Truitt (2007) a acidez de sólidos pode ser comparada à acidez de líquidos nos seguintes termos: a força ácida intrínseca de um sólido ácido corresponde ao potencial pKa do líquido, enquanto a densidade dos centros ácidos do sólido equivale a concentração, ou pH do líquido.

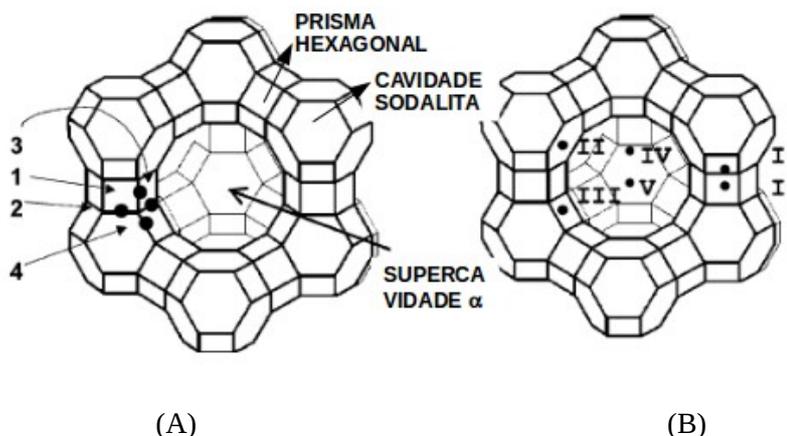
A força de um centro ácido pode ser estimada pela capacidade em reter uma base com a elevação da temperatura – quanto maior a temperatura de retenção, maior a força ácida e maior a atividade catalítica. Os centros de Brønsted têm maior força ácida e são responsáveis pelas reações mais difíceis, como a isomerização e o craqueamento de alcanos (FIGUEIREDO, 1987). Os centros de Lewis têm acidez moderada, sua influência é controversa e tem sido discutida em literatura recente. Alguns autores (CORMA e ORCHILLÉS, 2000) afirmam que os centros de Lewis associados aos centros de Brønsted aumentam a força e a atividade desses.

A acessibilidade dos centros ácidos está diretamente relacionada à rede de poros da

microestrutura e ao tamanho das moléculas dos reagentes. Na figura 7.A, estão representadas as posições cristalográficas distintas, de 1 a 4, que os átomos de oxigênio ocupam. Cada posição pode gerar um centro ativo, se estiver ligado a um próton. A maioria desses centros ativos está localizada nas supercavidades, exemplificados pelas posições 1 e 4, – acessíveis a maioria dos reagentes. A posição 2 está voltada para a cavidade sodalita e a posição 3 no prisma hexagonal – inacessíveis à maioria das moléculas orgânicas, pelas suas dimensões.

A estrutura aberta ainda comporta átomos fora da rede, que podem ocupar diversas posições, porém as mais frequentes são ilustradas na figura 7.B, pelas posições de I a V. A posição I está no centro do prisma hexagonal, posição II no centro da janela hexagonal entre a cavidade sodalita e a supercavidade, posição III próxima ao centro da janela quadrada entre a cavidade sodalita e a supercavidade, posição IV no centro da supercavidade e posição V no centro da abertura de 12 anéis entre as supercavidades.

FIGURA 7 – ESTRUTURA DA ZEÓLITA Y; A) DE 1 A 4 – POSIÇÕES POSSÍVEIS DOS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO; B) DE I A V – POSIÇÕES POSSÍVEIS PARA O CÁTION DE COMPENSAÇÃO



FONTE: Adaptado de MONTANARI et al. (2011)

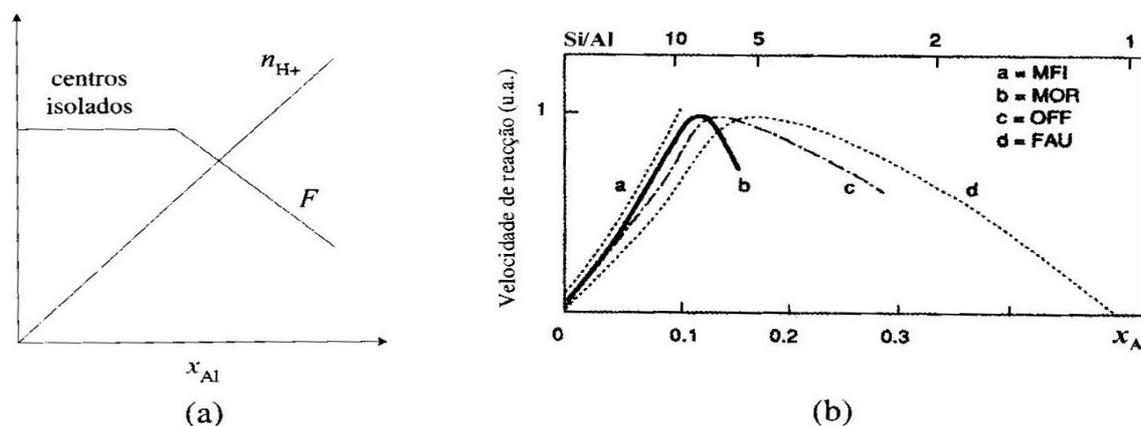
A densidade dos centros ácidos está relacionada à sua distribuição na estrutura microporosa da zeólita e é fortemente influenciada pela relação Si/Al da rede. Teoricamente para cada alumínio em posição tetraédrica na rede existe um centro ácido protônico. Pela regra de Loewenstein os átomos de alumínio não podem estar em posições adjacentes, ou seja, não existe ligação Al-O-Al na rede. Logo o número máximo de centros protônicos é obtido para a SAR = 1 é estimado em 8,3 mmol de H^+ /g de zeólito segundo Guisnet e Ribeiro, (2004).

Porém, na prática, o número de centros protônicos é inferior ao teórico, seja pela permuta incompleta dos cátions de compensação, seja pelos fenômenos de desidroxilação e

desaluminização durante a ativação da zeólita a temperaturas elevadas. Existem ainda centros protônicos criados pela dissociação de moléculas de água sob efeito do campo eletrostático de cátions de compensação, notadamente os cátions de terras raras, que se encontram na vizinhança imediata de vários O^- .

O aumento na densidade dos centros ácidos diminui sua força, ou seja, quanto mais isolados estiverem os centros protônicos, maior será sua força ácida (F). Logo existe uma fração molar de alumínio (x_{Al}) para a qual os centros protônicos estão isolados e a atividade de uma zeólita alcança seu valor máximo, como pode ser visto na figura 8.A.

FIGURA 8 – (A) EVOLUÇÃO DO NÚMERO DE CENTROS ÁCIDOS (n_{H^+}) E DA SUA FORÇA (F) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO MOLAR DE ALUMÍNIO. (B) EVOLUÇÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÕES CATALISADAS POR DIVERSAS ZEÓLITAS PROTÔNICAS (MFI = MOBIL FIVE; MOR = MORDENITA; OFF = OFFRETITA; FAU = FAUJASITA)



FONTE: BARTHOMEUF (1987)

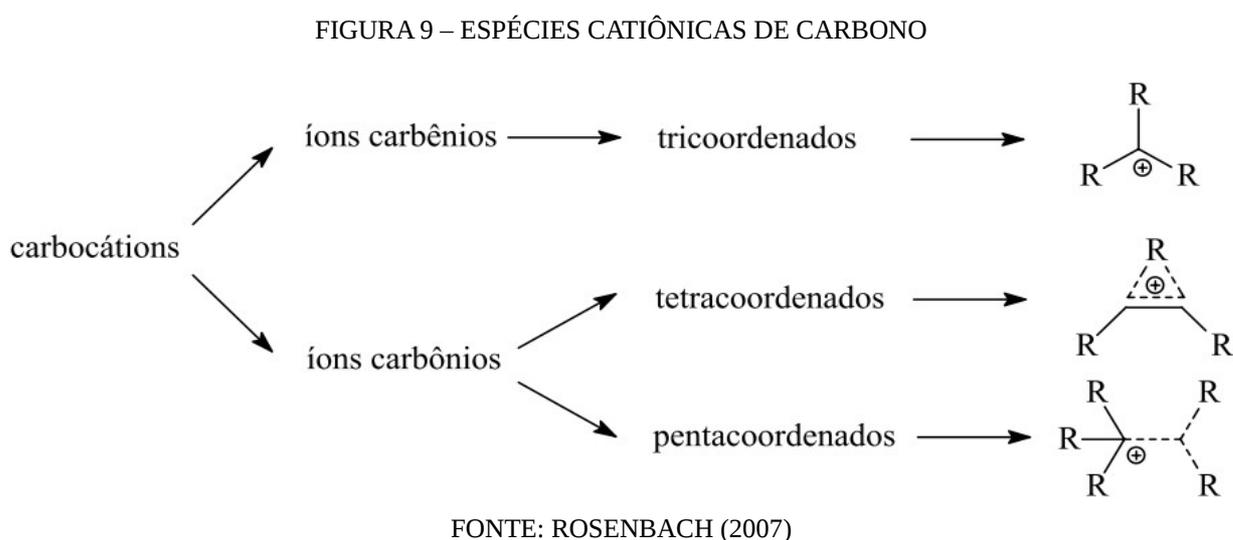
Para diferentes zeólitas, na figura 8.B, a velocidade de reação passa por um máximo, correspondente à fração molar de alumínio obtida com todos os centros ácidos isolados. As diferenças observadas são função da estrutura de poros e composição de cada zeólita (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

Dentre as técnicas para estimativa da acidez de um sólido destaca-se a espectroscopia de infravermelho (IV) associada à adsorção/dessorção de bases. A piridina tem sido largamente utilizada como molécula sonda para avaliação da acidez da zeólita (LÓNYI et al., 2003; THIBAUT-STARYK et al., 2004; GHESTI et al., 2007; ESQUIVEL et al., 2011). O estudo dos espectros de infravermelho permite identificar vibrações correspondentes aos sítios ácidos, seja pela vibração característica dos grupos OH, seja pela vibração da piridina ligada aos centros de Brønsted e aos centros de Lewis – cada vibração apresenta uma banda de absorção em determinada região do infravermelho. Na continuidade do ensaio realiza-se

tratamento térmico a temperaturas crescentes. Quanto maior a temperatura de retenção da piridina, maior a força ácida.

2.3.1 Etapas de craqueamento

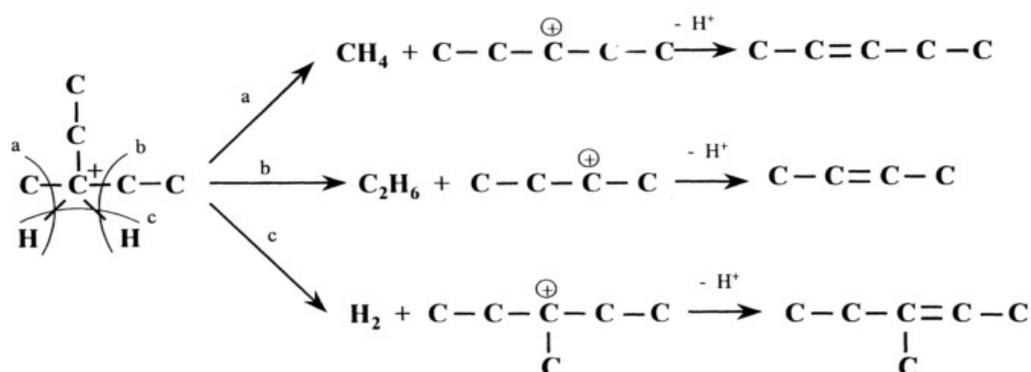
O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos é uma reação em cadeia e tem caráter iônico pois se dá por transferência de cargas. A etapa de iniciação envolve o ataque de um sítio ativo a uma molécula de reagente com a formação de carbocátions (LIN et al., 2014). Carbocátion é o termo utilizado para descrever as espécies catiônicas do carbono (MOTA, 2000), quer sejam íons carbênio – carbono tricoordenado, ou íons carbônio – carbono tetra ou pentacoordenado, como ilustra a figura 9.



O ataque de um sítio ácido de Brønsted a uma ligação dupla de uma olefina pode formar um carbocátion. Uma vez que se forme o carbocátion, este pode sofrer rearranjos, como isomerização, ramificação, ciclização, ou ainda propagar a reação para outras moléculas, inclusive parafinas (CASTAÑO et al., 2011).

A formação de carbocátions a partir de parafinas é menos favorecida pela sua estabilidade, porém também pode ocorrer via ácido de Brønsted, pela protonação direta de uma ligação C-C, formando um íon carbônio (CORMA e ORCHILLÉS, 2000). O ataque protônico se dá no centro mais nucleofílico da molécula, como pode ser observado na figura 10, com a formação de carbocátions a partir do 3-metilpentano e 3 possíveis rotas de reação.

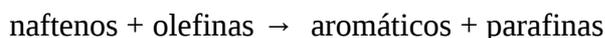
FIGURA 10 – CRAQUEAMENTO DO 3-METILPENTANO VIA ÍON CARBÔNIO



FONTE: CORMA e ORCHILLÉS (2000)

A presença de ácidos de Lewis no catalisador como espécies extra-rede de alumínio (EFAL) – pode contribuir para a formação de carbocátions e aumentar a desidrogenação de parafinas, contribuindo na propagação das reações de quebra. A presença dessas espécies na superfície externa da zeólita pode craquear grandes moléculas presentes na carga (SILVESTRE et al., 2012).

Conforme dito anteriormente, os ácidos de Brønsted atuam de maneira mais direta no craqueamento, favorecendo rápidas reações de transferência de hidrogênio, como por exemplo:



Essas reações não alteram sua acidez, mantendo constante o balanço de hidrogênio na zeólita.

Para moléculas maiores (com mais de 8 carbonos), o craqueamento pode ocorrer na ligação C-C na posição β (beta) em relação ao carbono com carga positiva. A cisão β é mais favorecida no carbono terciário, seguido pelo secundário. A susceptibilidade a esse mecanismo aumenta com o grau de ramificações (LIN et al., 2014). As reações terminam quando o carbocátion perde um próton para a zeólita e se transforma numa olefina, na etapa de terminação, ou dessorção da molécula de hidrocarboneto. Então, o sítio de Brønsted é regenerado.

2.4 DESATIVAÇÃO

As severas condições de operação da unidade FCC, como altas temperaturas e frações pesadas de petróleo com a presença de contaminantes como ferro, níquel e vanádio, levam à

diminuição da atividade catalítica da zeólita. O atrito das partículas com o equipamento também contribui para a geração de finos, captados pelo sistema de exaustão.

A formação de coque sobre os poros do catalisador pode bloquear o acesso aos sítios ativos no interior da zeólita. Entretanto, a cada ciclo de carga craqueada o catalisador passa pelo regenerador, onde ocorre a queima do coque depositado na sua superfície. Essa queima é realizada na presença de oxigênio à temperatura elevada, que pode gerar desaluminização, degradação parcial da estrutura e/ou sinterização dos metais suportados.

O catalisador regenerado retorna ao processo, contudo sua eficiência é reduzida e se faz necessária a adição de catalisador novo. O catalisador vai sofrendo gradativamente uma degradação estrutural, o que caracteriza um limite de vida útil ou um “prazo de validade”, conhecido como número de campanhas do catalisador. As causas da desativação podem ser classificadas em: envenenamento, deposição de coque (*fouling*) e transformações no estado sólido, detalhadas a seguir.

2.4.1 Envenenamento

O envenenamento (*poisoning*) ocorre quando impurezas do petróleo são fortemente adsorvidas sobre os centros ativos do catalisador, isto é, de maneira irreversível se considerarmos apenas a etapa interna da regeneração. Essa adsorção pode alterar a seletividade do catalisador, afetando os produtos das reações catalíticas. Para os catalisadores ácidos o envenenamento ocorre por metais alcalinos e/ou moléculas básicas trocadas ionicamente com os prótons da zeólita. Porfirinas metálicas presentes no petróleo cru se decompõem durante o craqueamento e os metais se depositam inicialmente na superfície do catalisador, e se estes possuem mobilidade migram para o interior da estrutura.

Mathieu et al. (2014) estudou o efeito da contaminação isolada e simultânea de ferro e cálcio em catalisadores de FCC. A contaminação com ferro leva ao envenenamento dos sítios ativos, diminuindo a acidez e a atividade do catalisador; os depósitos de ferro também atuam como catalisadores de desidrogenação e formação de coque, quando em alta concentração, clusters de ferro diminuem a acessibilidade dos reagentes nos sítios ativos pelo bloqueio dos poros. A contaminação com cálcio neutraliza os sítios ativos mais fortes e é responsável por perdas acentuadas na rede de poros e na cristalinidade da zeólita, diminuindo sua estabilidade hidrotérmica. Atribui-se essa redução na estabilidade pela troca iônica ocorrida entre H^+ e Ca^{2+} . Em ambas contaminações o perfil de deposição dos metais nas partículas de catalisador,

obtido por EDS, é relativamente homogêneo, refletindo sua mobilidade na estrutura. A contaminação simultânea por ferro e cálcio não demonstrou efeitos deletérios sinérgicos, apenas a constatação de que a formação de coque catalisado pelo ferro aumenta as temperaturas atingidas na regeneração, e assim a perda na cristalinidade é acelerada.

Em artigo de Sandoval-Díaz et al. (2012) foi estudado o efeito da contaminação por sódio e vanádio em uma zeólita USY sob condições secas e oxidantes. Constatou-se que o sódio causa perda de cristalinidade pela destruição da rede, além de envenenar os sítios ativos pela troca iônica com H^+ , enquanto o vanádio neutraliza os sítios ácidos mais fortes na zeólita, alterando os produtos do craqueamento. Não foram encontradas evidências de efeitos sinérgicos ou ligação entre os contaminantes (formação de $NaVO_4$), ambos reagem preferencialmente com os elementos do catalisador.

O vanádio, na forma de VO^{2+} , oriundo de compostos de coordenação do tipo porfirinas, alcança a superfície do catalisador no *riser*. Durante a regeneração o vanádio pode ser oxidado a V^{5+} e assim formar os compostos H_3VO_4 – gasoso e V_2O_5 – líquido. Estes migram na estrutura do catalisador, onde reagem com o alumínio, seja da matriz ou da zeólita, causando destruição de sítios ativos e levando ao colapso parcial da estrutura. O níquel depositado no catalisador leva ao craqueamento não seletivo, contribuindo para a desidrogenação e formação de maiores quantidades de coque. Essas interações reduzem a área superficial da zeólita e diminuem sua atividade catalítica (YANG et al., 1994).

As interações entre vanádio e níquel aderidos à estrutura da zeólita são complexas, e também têm sido discutidos na literatura. Estudos com esses dois elementos artificialmente impregnados resultou em menores áreas superficiais quando comparados ao efeito de níquel e vanádio isolados. Contudo, a presença de cátions de terras raras na zeólita ajuda a estabilizar sua célula unitária e afeta as interações Ni-V-Al da rede. Acredita-se que haja uma interação preferencial do níquel com as terras raras, reduzindo a passivação do vanádio e deixando-o livre para destruir os sítios ativos da zeólita (ESCOBAR et al., 2005).

A presença de níquel no catalisador desativado contribui para sua classificação como resíduo perigoso, pois alguns compostos contendo níquel são carcinogênicos e tóxicos à reprodução, como o óxido de níquel, NiO , que a partir de 0,1% já é considerado perigoso. Porém essa fase não é encontrada no catalisador, e sua periculosidade é superestimada, conforme citado por Busca et al. (2014). No mesmo estudo são relatadas meticulosas análises por difração de raios X em que se detectou a formação de uma fase tipo espinélio de aluminato de níquel – $Ni_xAl_2O_{3+x}$, onde a alumina da matriz atua como armadilha e passivadora do níquel.

2.4.2 Deposição de coque

A deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador pode bloquear diretamente os centros ativos ou obstruir o acesso ao interior da estrutura porosa, nesse caso bloqueando mais de um centro ativo. O bloqueio se dá principalmente por moléculas de coque que podem restringir parcialmente a entrada das cavidades, aumentando a resistência à difusão.

Coque é a designação para compostos com relação H/C entre 0,3 e 1,0; e podem ser de diferentes tipos de acordo com a sua formação durante o craqueamento:

- coque catalítico é formado pelas reações de condensação e desidrogenação;
- coque de petróleo que penetra diretamente nos poros e não é removido no stripper;
- coque térmico formado por mecanismos via radicais livres a altas temperaturas e que libera hidrogênio;
- coque aditivo ou de Conradson relativo às moléculas pesadas presentes na carga e que formam o resíduo após pirólise a 800 °C;
- coque de contaminantes é o produto de desidrogenação catalisado pelos metais contaminantes Ni, Fe e V (CERQUEIRA et al., 2008).

A deposição de coque tem significativo impacto na performance do FCC e altera as taxas de conversão e a seletividade dos produtos, embora um catalisador coqueificado ainda apresente atividade catalítica residual, demonstrando que o processo de desativação é bastante complexo.

A formação do coque catalítico, o mais importante em termos da desativação, é influenciada pelos parâmetro de processo como: as propriedades da carga, as condições de operação do FCC – principalmente a temperatura, a densidade dos sítios ácidos e a estrutura porosa da zeólita (PSARRAS et al., 2007). Altas temperaturas favorecem a formação de coque poliaromático na estrutura de poros tridimensionais, como é o caso da zeólita Y; dependendo da porosidade da zeólita o bloqueio em apenas um canal não impede o acesso ao interior da estrutura, o que não acontece na estrutura unidimensional da zeólita MOR.

Haitao et al. (2011) pesquisaram o efeito de diferentes cargas na composição do coque formado sobre catalisadores baseados na zeólita Y. Foi constatado que o craqueamento de cargas compostas por resíduo de destilação atmosférica deposita coque principalmente nos poros da matriz do catalisador, enquanto uma carga de gásóleo leve deposita coque catalítico

preferencialmente nos sítios ativos da zeólita gerando uma perda de atividade mais pronunciada e em tempos menores.

2.4.3 Transformações no estado sólido

Os catalisadores podem sofrer modificações na sua estrutura decorrentes da participação de seus constituintes em reações químicas, transições de fase, sinterização ou na ocorrência desses processos em simultâneo. A sinterização inclui os processos de crescimento das partículas com conseqüente diminuição da área superficial. A sinterização é um processo ativado pela temperatura e acontece entre as temperaturas de Hüttig ($T_H \approx 1/3 T_f$) e de Tammann ($T_T \approx 1/2 T_f$), em que T_f é a temperatura de fusão.

A alumina presente na matriz dos catalisadores é a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – tem elevadas porosidade e área específica, sistema tipo espinélio cúbico (Al em sítios tetraedrais e octaedrais) e dimensão da célula unitária 0,79 nm. Esta fase é metaestável até temperaturas da ordem de 850 °C, quando pode se transformar na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – que cristaliza no sistema romboédrico-hexagonal (Al em sítios octaedrais), tem célula unitária 0,513 nm, além de ter baixa porosidade e baixa área específica. A transição de fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser catalisada por diversas impurezas, originando alterações texturais deletérias às propriedades do catalisador (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

A alumina ainda pode ser encontrada na fase amorfa, na forma de tetraedros ligeiramente distorcidos de alumínio e oxigênio. Essa fase também é bastante utilizada em processos catalíticos pois possui elevada área superficial (ROSARIO, 2012).

Dimitrijevic et al., (2006) estudou a decomposição da zeólita Y através de ciclos hidrotérmicos de 72 horas a temperaturas crescentes e constatou colapso parcial da estrutura zeolítica com o aparecimento das fases caulinita e sílica amorfa a partir de 150 °C.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DESATIVADOS

Dada a grande importância de sistemas catalíticos nos mais diversos setores industriais, as técnicas de caracterização espectroscópicas têm evoluído para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. Destaque para o estudo de catalisadores em nível individual através da micro-espectrometria (BUURMANS et al., 2013) onde foi possível verificar a variação das propriedades entre as partículas de um mesmo lote. Isso confirma a heterogeneidade dos catalisadores desativados, pois há uma mistura de idades e diferentes

tempos de residência na unidade FCC. Idealmente esse tipo de material deveria ser analisado por técnicas micro-espectrométricas, porém é pequena a disponibilidade dessas técnicas e se faz necessário uma interpretação a partir das médias dos resultados obtidos com as técnicas convencionais.

Por exemplo, as técnicas de RMN, que baseiam-se na absorção seletiva de ondas de rádio por amostras inseridas num campo magnético. Uma amostra, depois de excitada, regressa ao seu estado inicial emitindo energia radiante na faixa de radiofrequências. A determinação precisa dos valores de radiofrequência emitidas e a velocidade com a qual a amostra retorna ao seu estado inicial permitem obter informações sobre a estrutura molecular da amostra e sobre a dinâmica interna e global das moléculas. (GIL e GERALDES, 2002)

Tal como ocorre em outras técnicas espectroscópicas, os espectros RMN habituais são gráficos da probabilidade de absorção (ou emissão) em energia em função da frequência, ν , em que importa a posição, a intensidade e a forma das bandas. Essas informações dependem da natureza dos núcleos magnéticos, das características do ambiente eletrônico em que os núcleos se encontram imersos e das relações de posição entre núcleos da mesma molécula. Assim os núcleos magnéticos funcionam como sondas informativas da estrutura molecular.

A obtenção de espectros RMN de alta resolução em sólidos exige técnicas que permitam eliminar os alargamentos maiores, particularmente os dipolares (desacoplamento de alta potência, rotação segundo o ângulo mágico). A rápida rotação macroscópica da amostra à volta de um eixo orienta qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação.

Para catalisadores a utilização da técnica de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al traz informações estruturais que podem ser relacionadas à acidez e atividade catalítica. No caso da RMN de Si é possível distinguir a ocorrência de átomos de silício ligados a 0, 1, 2, 3 ou 4 alumínio na sua vizinhança e assim inferir o grau de isolamento dos átomos de alumínio. A presença de sílica e alumina nos diversos componentes do catalisador além da zeólita (como a matriz, ligantes e aditivos) afeta o desvio químico obtido por RMN, alargando e interferindo nos picos característicos. Entretanto a realização em modo de alta resolução permite a obtenção de informações qualitativas; e a sílica amorfa (não-zeolítica) pode ser identificada em desvios mais elevados (BEHERA, RAY e SINGH, 2007).

No caso da RMN de Al o desvio químico depende da coordenação desse elemento, o que permite distinguir entre Al de coordenação tetraédrica ou de coordenação octaédrica. Outros ambientes possíveis para o alumínio reportados na literatura são as coordenações 4 e 6 em aluminossilicatos amorfos e alumínio pentacoordenado atribuído a defeitos superficiais (GONZALES e ARROYO, 2001).

Sendo a presença de alumínio responsável pela acidez do catalisador, seja a acidez de Brønsted ou de Lewis, sua identificação é bastante pertinente e estudos de RMN de catalisadores frescos e de equilíbrio têm sido desenvolvidos. Ocelli et. al (2001) demonstraram que o espectro de RMN de um catalisador FCC novo pode ser considerado como a sobreposição dos espectros de seus principais componentes (zeólita Y, caulim e alumina). Após desativação ocorre expressiva desaluminização; acompanhada por uma alteração nos espectros de RMN. O espectro de Si do catalisador desativado apresenta apenas um pico de ressonância atribuído aos átomos de silício ligados entre si e a nenhum alumínio, enquanto o espectro de RMN de Al mostra um aumento nas espécies fora da rede, já que a zeólita foi desaluminizada.

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) permite inferir o estado de oxidação dos metais contaminantes no catalisador. A condição básica para que haja a formação do sinal em RPE é a presença de amostra com spins desemparelhados, como é o caso dos íons dos metais de transição níquel, vanádio e ferro.

Sinais paramagnéticos também são observados em amostras cerâmicas, quando estas apresentam defeitos pontuais ou imperfeições na rede cristalina, que podem ser considerados como “buracos de elétrons”, gerando sinais de elétrons desemparelhados semelhantes aos metais de transição.

A análise semiquantitativa dos teores de Ni e V pode ser obtida por fluorescência de raios X, porém a determinação dos estados de oxidação específicos V^{+4}/V^{+5} e $Ni^0/Ni^+/Ni^{+2}$ necessita de um método mais sensível, como a ressonância paramagnética eletrônica. Essa técnica apresenta sensibilidade mesmo a baixas concentrações (alguns milhares de ppm) e é possível distinguir entre as espécies V^{+4} , Ni^0 e Ni^{+1} que são ativas em RPE, enquanto V^{+5} e Ni^{+2} são ditas silenciosas ou não ativas em RPE (STÖCKER et al., 2000).

O ambiente de coordenação, o estado de oxidação e a força ligante interferem no sinal paramagnético, que vem sendo utilizado na determinação de metais de transição impregnados ou trocados ionicamente em zeólitas (BRUSTOLON e GIAMELLO, 2009).

2.6 VALORIZAÇÃO

A crescente busca por alternativas de tratamento para os resíduos industriais tem impulsionado pesquisas utilizando catalisadores desativados. Su et al. (2000) pesquisaram a incorporação de catalisadores desativados ao concreto em substituição ao cimento e obtiveram resultados satisfatórios, sendo que 15% de catalisador pode ser adicionado à argamassa sem

comprometer a qualidade do concreto.

Chen, Tseng e Hsu, (2004) analisaram o desempenho de catalisadores desativados empregados como material pozolânico em argamassas de elevada performance. Verificaram que as argamassas compostas com catalisador desativado oriundo do precipitador eletrostático (as partículas mais finas), podem apresentar resistência à compressão superior (entre 10% e 36%) à das argamassas convencionais.

A pozolanicidade de catalisadores FCC desativados já havia sido confirmada em estudo de Payá et al., (2003) comparando suas propriedades e composição ao metacaulim. Ambos são bastante reativos e apresentam propriedades pozolânicas, isto é, reagem com o hidróxido de cálcio gerado na hidratação do cimento produzindo compostos hidratados estáveis semelhantes aos produtos cimentícios. A substituição parcial do cimento Portland por materiais pozolânicos também contribui para o desenvolvimento da resistência mecânica e na densificação da estrutura, selando poros e reduzindo o ataque de agentes externos.

Os resíduos de catalisadores também foram testados e apresentaram bons resultados na síntese de geopolímeros (TASHIMA et al., 2012). Geopolímeros são materiais estruturais formados pela ativação alcalina de aluminossilicatos, apresentando a estabilidade de material cerâmico, resistência mecânica comparável aos concretos de cimento Portland, porém com maior resistência à corrosão e ao fogo. Também são considerados materiais mais eficientes do ponto de vista ambiental pela menor emissão de CO₂ se comparados aos cimentos convencionais.

Outra utilização promissora diz respeito à utilização de *e-cats* no tratamento, via ozonização, de águas residuais na indústria petroquímica. Os óxidos dos metais contaminantes Ni, Fe e V, dispersos nas partículas do catalisador, em conjunto com ozônio, promovem a oxidação mediada por radicais hidroxilas, aumentando a taxa de degradação de compostos biorefratários (CHEN et al., 2015). Essa abordagem traz vantagens ambientais ao interligar a geração de resíduos de *e-cats* com o tratamento de águas residuais da indústria petroquímica.

A regeneração de catalisadores desativados, uma alternativa para sua reinserção na cadeia produtiva, também é de grande valia em termos ambientais e econômicos. Nesse sentido, em 1978 foi gerada uma patente americana para um processo chamado DEMET – Demetallation, consistindo de uma sequência de processos piro e hidro metalúrgicos, envolvendo diversas etapas como calcinação, sulfuretação, cloração, remoção por nitrogênio, ataque ácido, lavagem e secagem visando a remoção dos metais contaminantes do catalisador (OCCELLI e ECKERT, 2000), porém fazendo uso de produtos químicos perigosos e gerando efluentes contaminados.

Estudos com catalisadores FCC em diversos estágios, inclusive regenerados pelo processo DEMET mostraram que esse processo pode recuperar sítios ativos ácidos da zeólita; os tratamentos ácidos para remoção de metais removeram parte do alumínio da estrutura e criaram sítios ácidos adicionais localizados preferencialmente nos microporos – constatados por ensaios de microcalorimetria com adsorção de calor na reação com piridina. Resultados em testes de microatividade demonstraram que o processo regenerou parcialmente a atividade catalítica do material em estudo ao produzir mais gasolina sem aumentar a quantidade de coque na conversão de frações pesadas de petróleo (OCCELLI e ECKERT, 2000).

Outros tratamentos também foram pesquisados por Cho, Jung e Woo (2001), incluindo carboclorinação, metalcarbonil e lavagem com ácidos fracos, na tentativa de recuperar catalisadores desativados. A carboclorinação foi o mais efetivo na remoção de Ni e Fe, porém sua severidade comprometeu a estrutura do catalisador e sua atividade catalítica não foi recuperada. O segundo tratamento (calcinação seguida de injeção de CO em alta pressão e temperatura) visava remover os metais contaminantes na forma de compostos carbonil, porém apenas o níquel foi removido em pequenos percentuais. O terceiro tratamento foi o mais promissor – calcinação prévia dos catalisadores e lavagem com ácido oxálico a 60 °C – resultou em remoção de 10% de Ni e 26% de V, com restauração da atividade catalítica sem danificar a estrutura, pelo contrário, houve um aumento do parâmetro de rede em relação ao desativado.

O alto valor agregado dos materiais utilizados nos catalisadores de FCC e seu extensivo uso nas refinarias brasileiras motivou o trabalho de Mendonça, (2005). Este trabalho avaliou a fusão dos catalisadores desativados com bissulfato de potássio (KHSO_4) com objetivo de recuperar os metais da série dos lantanídeos e eventualmente outros metais. Através de uma série de procedimentos químicos e físicos os metais da série lantanídea e o alumínio presentes em solução foram isolados por meio de técnicas de precipitação seletiva, obtendo rendimentos superiores a 75%.

2.6.1 Lantanídeos

Os Lantanídeos são os elementos de número atômico 57 (Lantânio) até número atômico 70 (Itérbio), também conhecidos como elementos Terras Raras, porém segundo recomendações da IUPAC esse termo deve ser usado quando somados aos lantanídeos forem considerados os elementos Escândio ($Z=21$) e Ítrio ($Z=39$).

O termo 'terras raras' faz referência à ocorrência desses elementos: são encontrados na

forma de óxidos e em baixas concentrações, associados a outros minerais. Entretanto não são escassos, são mais abundantes na crosta terrestre que a prata e o bismuto (MARTINS e ISOLANI, 2005).

O Brasil possui enormes reservas de terras raras, recentemente mapeadas, porém essas ainda não são exploradas comercialmente. Atualmente somente a China tem o domínio completo da cadeia produtiva dos terras raras e responde por 95% da produção mundial. As etapas de beneficiamento mineral são complexas e demandam tecnologia, uma vez que as concentrações dos terras raras são baixas (“O novo ouro”, 2013).

Os lantanídeos encontram diversas aplicações tecnológicas, desde lasers, base para materiais luminescentes e fosforescentes, catalisadores de craqueamento e de emissões automotivas, além de seu uso na investigação de propriedades e funções de sistemas bioquímicos, como sondas espectroscópicas.

Suas propriedades singulares têm origem na sua configuração eletrônica. Os átomos neutros possuem a configuração eletrônica $6s^2$ em comum e uma ocupação variável do nível 4f. O estado de oxidação mais comum é de íons trivalentes, onde é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$). Os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico. O número de coordenação pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns (MARTINS e ISOLANI, 2005).

Outro fator de destaque dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica – uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. O principal fator responsável por essa contração é o efeito eletrostático gerado pelo aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f.

Como já mencionado no texto, os terras raras, em especial o lantânio, vêm sendo utilizado como cátion de compensação na estrutura da zeólita. Está bem documentado na literatura o acréscimo na estabilidade térmica e o incremento nas propriedades ácidas que esses elementos conferem aos catalisadores através da polarização de grupos OH (MARTINS et al., 2013).

Em estudo de Baugis et al. (2001) as propriedades luminescentes do Európio (lantanídeo) foram utilizadas para investigar a estabilidade estrutural de uma zeólita trocada com os lantanídeos: Lantânio, Gadolínio e Lutécio e sua eficiência em passivar o vanádio. Nas temperaturas de trabalho e na presença de vapor d'água existem condições

termodinâmicas para a formação de compostos ReVO_4 – que estabilizariam o vanádio, prevenindo sua interação destrutiva com o alumínio da rede.

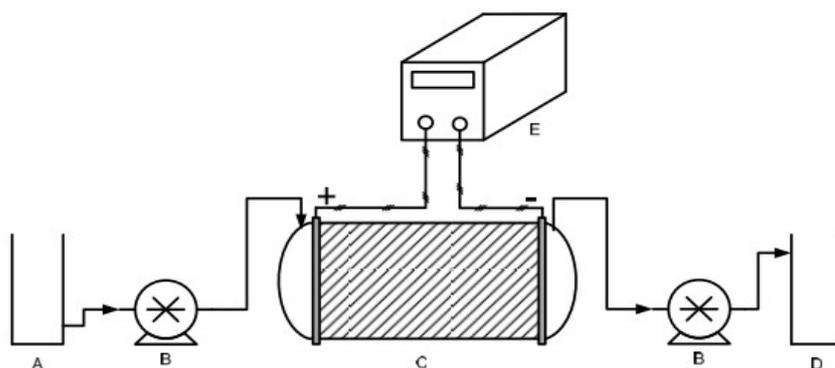
Du et al. (2013) investigaram o efeito da localização dos íons lantanídeos trivalentes de Cério, Praseodímio, Neodímio e Lantânio na estabilidade hidrotérmica da zeólita Y. Durante o tratamento os terras raras migram primeiro para a supercavidade; depois os íons menores (Pr^{+3} , Nd^{+3} e La^{+3}) continuam difundindo até a cavidade sodalita, onde se estabilizam formando ligações com os oxigênios da rede. A estabilidade conferida à estrutura da zeólita se mostrou inversamente proporcional ao raio iônico do íon incorporado.

2.7 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

A eletrorremediação ou remediação eletrocínética surgiu como alternativa para tratamento *in situ* de solos contaminados com espécies iônicas que pudessem ser mobilizadas através da condução elétrica. Aplica-se um potencial elétrico da ordem de alguns volts por centímetro entre dois eletrodos e o material a ser tratado entre eles. Esse processo envolve a dessorção, transporte, captura e remoção de contaminantes de amostras finamente particuladas e requer um profundo conhecimento das interações químicas sobre os efeitos da corrente elétrica (ACAR et al. 1995).

A remediação eletrocínética pode ser estudada em um reator cilíndrico, segundo modelo inicial proposto por Yeung, Hsu e Menon (1997) e já usado nos laboratórios do GEA desde 2004 para tratamento de solos e de catalisadores. O reator é preenchido com o material a ser tratado e é imerso em um eletrólito. Nas extremidades do reator são posicionados eletrodos para permitir a aplicação de potencial. O eletrólito é continuamente renovado através de uma bomba peristáltica com vazão fixa. O esquema de instalação experimental pode ser visto na figura 11.

FIGURA 11 - ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA



(A:Reservatório de eletrólito novo; B: bomba peristáltica; C: reator eletrocinético; D: reservatório de eletrólito contaminado; E: fonte de potencial). FONTE: VALT (2012)

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo, onde há uma interface entre o sólido a ser tratado e o eletrólito que o envolve e favorece a transferência de cargas entre eletrodos. Os eletrodos são usualmente bons condutores elétricos e normalmente são metais sólidos, embora uma grande variedade de outros materiais também possa ser utilizada, incluindo cerâmicas e polímeros condutores. O eletrólito é usualmente um condutor iônico, como uma solução aquosa de um sal, ácido ou base.

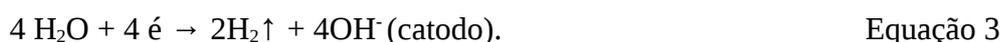
O circuito elétrico em uma célula eletroquímica pode ser convenientemente dividido em duas partes. No circuito elétrico externo, a corrente flui em uma direção, do ânodo para o cátodo, como um fluxo de elétrons. Dentro da célula, a corrente flui eletronicamente dentro da estrutura dos eletrodos e ionicamente no eletrólito, entre os eletrodos. No eletrólito, a corrente flui por migração de íons, em que os ânions movem-se em direção ao ânodo e os cátions movem-se em direção ao catodo. (SCHULTZ, 2003)

É importante visualizar que em uma célula eletroquímica existe um balanço de carga de tal modo que a quantidade de carga envolvida no processo de redução no cátodo tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação no ânodo (PONTE, 1999). Os principais mecanismos de transporte eletrocinético são a eletrosmose e a migração iônica. A aplicação de potencial elétrico em meio úmido, geralmente aquoso, favorece a movimentação do fluido entre os eletrodos por eletrosmose devido às interações na dupla camada difusa na interface sólido/fluido.

Os contaminantes dispersos são mobilizados por advecção; se estes possuem cargas

também sofrem migração iônica, e a direção da migração é ditada pela polaridade do contaminante: os ânions migram em direção ao ânodo e os cátions em direção ao cátodo. A velocidade de migração depende da mobilidade iônica efetiva das espécies no meio. Essa mobilidade é reduzida pela tortuosidade do caminho e pelas interações entre as partículas. Quanto maior a área superficial maior o número de sítios ativos e maior a interação (YEUNG et al., 1997).

Além da eletrosmose e eletromigração outras reações eletroquímicas podem ocorrer, como a difusão e troca iônica, gradiente osmótico e de pH, ressecamento pela geração de calor na área dos eletrodos, decomposição mineral, precipitação de sais ou de minerais secundários, oxidação, redução, sorção química e/ou física, mudanças texturais, e a decomposição eletrolítica da água, que gera um gradiente de pH no interior do reator, de acordo com as reações abaixo:



No ânodo, a oxidação da água gera uma frente ácida (H^+) contribuindo para ionização de algumas espécies na solução (facilitando a remoção) enquanto no cátodo ocorre uma redução, produzindo uma frente básica (OH^-) a qual faz com que algumas espécies precipitem (dificultando sua remoção) (BAPTISTA, 2005).

2.7.1 Eletrólitos

A utilização de surfactantes e agentes complexantes como eletrólitos pode aumentar a solubilidade e facilitar o movimento dos contaminantes. Nesse sentido o uso de ácidos pode auxiliar, pois valores baixos de pH facilitam a dessorção e dissolução de contaminantes enquanto pH elevado facilita a sorção e precipitação (GAVRILESCU, PAVEL e CRETESCU, 2009).

A utilização de soluções de ácidos minerais como eletrólitos, tal como o ácido sulfúrico, pode gerar alterações no material a ser tratado. A adsorção do ácido na superfície do sólido leva à substituição de cátions trocáveis por prótons, estes prótons adsorvidos difundem para as lamelas, formando novas ligações químicas e lixiviando cátions da estrutura. Esse processo também contribui para a abertura do retículo cristalino, principalmente nas bordas

dos cristais, aumentando a área superficial. Ligações quebradas nas bordas dos cristais são balanceadas pela formação de hidroxilas, gerando sítios ácidos de Brønsted, por exemplo, o grupo silanol (-Si-OH) (ZATTA, 2013).

O tratamento com ácidos, dependendo da natureza, força e concentração empregada, também pode causar desagregação de partículas, eliminação de impurezas minerais, exposição de cátions octaédricos e alteração de composição química e estrutural. Por consequência podem ser melhoradas propriedades como área superficial, porosidade e número de centros ácidos, porém se as condições de tratamento forem severas o material resultante pode ter sua cristalinidade reduzida e se apresentar amorfo na difração de raios X (DÍAZ e SANTOS, 2001).

A utilização de ácido fosfórico no tratamento da zeólita ZSM-5 mostrou melhora na estabilização hidrotérmica do alumínio da rede, além de aumentar a seletividade para buteno e propileno (BLASCO, CORMA e MARTINEZ-TRIGUERO, 2006). A inserção de átomos de fósforo em estruturas zeolíticas também faz parte dos estudos em peneiras moleculares, dando origem à SAPOs e APOs (sílico-aluminofosfatos e aluminofosfatos). Em estudo de fosfatação de diferentes zeólitas Van der Bij (2014) demonstrou que aluminofosfatos podem atuar como ligantes em catalisadores aumentando a seletividade para olefinas leves, a estabilização em temperaturas elevadas e a resistência ao atrito. Em tratamento brando (relação P/Al = 0,5) de ácido fosfórico com zeólita HY houve a formação de aluminofosfatos amorfos (AlPO_4) com espécies de alumínio extra rede da zeólita. Em condições mais severas a estrutura zeolítica colapsou.

Ainda segundo Van der Bij (2014) podem haver desvantagens na fosfatação, tais como decréscimo permanente no número e força dos sítios ácidos, decréscimo na área superficial e volume de microporos por conta de bloqueio por espécies contendo fósforo, e dependendo do procedimento de fosfatação podem ser perdidas ligações Si-O-Al e desaluminização.

Argilominerais tratados com ácidos minerais, podem ter incrementada sua acidez após tratamento térmico. Em temperaturas entre 100 e 200 °C são gerados sítios ácidos de Brønsted, enquanto temperaturas superiores podem levar a um colapso parcial da estrutura, e a geração de sítios ácidos de Lewis (ZATTA, 2013).

Ácidos orgânicos e seus sais em solução também são satisfatoriamente utilizados como eletrólitos. Como exemplos podem ser citados o ácido cítrico e o citrato de sódio. A capacidade do citrato em complexar espécies metálicas em ampla faixa de pH atesta para sua grande utilização em processos químicos industriais e também na remediação de solos contaminados. Uma vantagem adicional é sua maior biodegradabilidade frente a ácidos

minerais. A aplicação da eletrorremediação na descontaminação de urânio em solos foi significativa quando ácido cítrico foi usado como eletrólito. (GAVRILESCU, PAVEL e CRETESCU, 2009)

Li et al., (2012) efetuaram uma lavagem combinada com ácido cítrico e citrato de sódio visando a descontaminação de solos em áreas de mineração de cromo. Segundo os autores o uso de agentes quelantes como o ácido cítrico tem sido empregado na remediação de solos por conta de sua estabilidade e eficiência, mobilizando cátions metálicos com baixos impactos nas propriedades físico-químicas do solo. Além disso quando associado à fitorremediação rapidamente se degrada a CO₂ e água.

Ácido cítrico também foi empregado na modificação de zeólitas USY. Soluções de 0,1; 0,2 e 0,3 mol/L a 90 °C combinadas com agitação durante 4 horas resultaram na remoção de alumínio dentro e/ou fora da rede, geração de mesoporos, diminuição do número total de sítios ácidos - aumento nos ácidos de Lewis e diminuição nos ácidos de Brønsted. Segundo os autores o tratamento resultou em um catalisador de elevada atividade e menor desativação por coque devido ao aumento na porosidade interna (PU, LIU e SHI, 2015).

2.7.2 Trabalhos do GEA

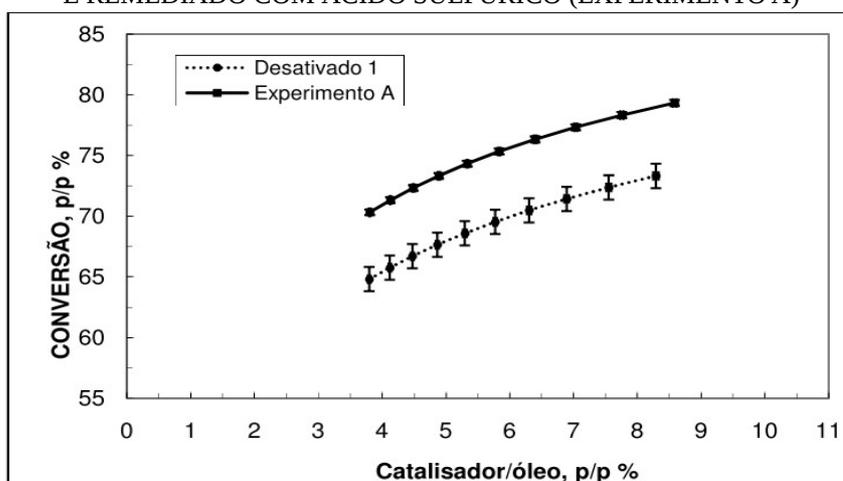
O Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da UFPR tem desenvolvido trabalhos na área de eletrorremediação de materiais contaminados; inicialmente no tratamento de solos, onde podem ser citados os trabalhos de Pedrazzoli (2004) que estudou a remoção de chumbo; Guaracho (2005) que trabalhou com chumbo e níquel e Iryoda (2008) que avaliou a influência da caulinita na remoção do chumbo. Esses estudos proporcionaram um entendimento dos princípios básicos da remediação, como a variação do pH ao longo do reator e a tendência de acidificação na região anódica, de alcalinização na região catódica e consequente precipitação de metais nessa área. Também verificou-se que a aplicação de potencial elétrico favorece o transporte dos contaminantes de interesse, porém no meio contendo caulinita a mobilidade iônica decresce, possivelmente devido à adsorção do contaminante entre as camadas do argilomineral.

Com o trabalho de Baptista (2005) iniciaram-se os estudos de eletrorremediação em catalisadores desativados, onde confirmou-se a variação de pH ao longo do reator. A migração de uma frente ácida sentido ânodo → cátodo favorece a dessorção e migração dos íons metálicos, favorecendo a remoção de metais do catalisador. Imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram a manutenção da morfologia do catalisador.

Creplive (2008) indicou que a imersão prévia do catalisador em eletrólito (ácido sulfúrico 1 mol/L) seguido da aplicação de campo elétrico e bombeamento facilita os mecanismos de eletrosmose e convecção. O sistema trabalha contra a difusão, pois há um aumento na concentração de metais próximo ao cátodo, gerando um gradiente de concentração em relação ao leito do reator.

No trabalho de Valt (2012), além das análises de composição química e microscopia, o catalisador eletrorremediado também foi avaliado quanto à área superficial, sua reutilização no craqueamento de hidrocarbonetos, e seu uso como adsorvente de CO₂, apresentando melhorias em relação ao desativado. Seus resultados foram validados através de ensaios de conversão de cargas de hidrocarbonetos, como pode ser visto na figura 12, onde o catalisador remediado com ácido sulfúrico 1 mol/L (experimento A) apresentou capacidade de conversão 6% superior ao catalisador desativado, demonstrando melhoras da atividade catalítica dos *e-cats* em estudo.

FIGURA 12 – CONVERSÃO GLOBAL DE GASÓLEO UTILIZANDO CATALISADORES DESATIVADO 1 E REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO (EXPERIMENTO A)



FONTE: VALT (2012)

Deniz (2015) avaliou a remoção de vanádio de *e-cats* através de planejamento fatorial 2^k. As variáveis foram concentração do eletrólito (0,5; 0,75 e 1,0 mol/L de H₂SO₄) e potencial aplicado (5, 8 e 11 V). Os resultados confirmaram que as variáveis são dependentes e a maior remoção (25,75 % de V) ocorreu para a concentração 1 mol/L e potencial de 11 V, porém esta condição apresentou elevado consumo energético, enquanto a utilização de concentração 0,5 mol/L e potencial de 5 V, teve remoção de 23 % com baixo consumo energético. A utilização do planejamento fatorial foi em nível moderado, satisfatória.

A variação de alguns parâmetros na eletrorremediação, como tipo e concentração da

solução, pH, vazão do eletrólito e corrente, permite otimizar a retirada dos metais, contudo os mecanismos pelos quais a zeólita recupera sua atividade catalítica são incertos, assim como a presença de metais como níquel, vanádio e lantânio e suas interações com a estrutura da zeólita.

A alta tecnologia embutida nos catalisadores zeolíticos, o alto valor agregado de seus constituintes e suas propriedades catalíticas singulares, assim como seu extensivo uso nas refinarias brasileiras, estimulam mecanismos de recuperação de suas propriedades. Este trabalho vem avaliar os benefícios do processo de remediação eletrocinética no retorno da atividade catalítica dos catalisadores desativados e assim prolongar sua vida útil na refinaria.

2.8 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo dos mecanismos que recuperam a capacidade catalítica da superfície do catalisador após o processo de remediação eletrocinética.

Objetivos específicos:

- com base nos trabalhos do GEA - BATISTA, CREPLIVE, VALT, DENIZ e trabalhos em andamento, identificar as melhores condições de remediação para a retirada de metais do catalisador e na disponibilização de área superficial;
- estabelecer relação entre acidez e parâmetros da remediação eletrocinética;
- estudar o efeito das espécies extra rede de alumínio e sua mobilização durante a remediação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram estudados catalisadores de craqueamento catalítico de petróleo desativados, ou de equilíbrio, (*e-cats*) e após passar por tratamento químico e elétrico através da remediação eletrocinética. Os materiais foram analisados em função de suas características físicas como área superficial, porosidade, estrutura, morfologia; de suas características químicas como composição, elementos contaminantes, acidez e propriedades catalíticas. Os dados de caracterização foram comparados e a partir dos resultados espera-se compreender e explicar os mecanismos de reativação catalítica.

3.1 MATERIAIS

Foram caracterizadas amostras de catalisadores de FCC de equilíbrio provenientes das refinarias da Petrobras e amostras de catalisadores remediados por eletrocinética, a partir dos trabalhos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da UFPR. São descritos e analisados materiais provenientes de diferentes lotes ao longo do trabalho, sempre acompanhados do número do lote, seja lote 1, 2, 3, 4, 5 e/ou 6. Esses lotes correspondem às diferentes remessas de catalisador de diferentes refinarias. Serão utilizadas a letra D para o catalisador desativado, ou de equilíbrio (*e-cat*), seguido do número de seu lote e a letra R para os catalisadores remediados, também seguido do número do respectivo lote. O eletrólito utilizado para remediação será indicado pelas seguintes letras: H para ácido sulfúrico, A para ácido cítrico e C para citrato de sódio. Os materiais em estudo apresentaram tamanho médio de partículas de 66,05 μm , conforme análise granulométrica apresentada no trabalho de Godoi (2016).

De acordo com os trabalhos anteriormente citados já foram analisadas algumas variáveis durante a operação do reator eletrocinético, são elas: potencial elétrico, eletrólito – tipo e concentração, tempo de experimento e tipo de eletrodo. Para as análises deste trabalho serão utilizados os seguintes parâmetros:

- Eletrólitos: solução de ácido sulfúrico, ácido cítrico ou citrato de sódio (reagentes da marca VETEC com pureza superior a 98,4 %) preparados com água destilada, na concentração de 1 mol/L, ;
- Potencial fixo de 11 Volts;
- Tempo de remediação de 48 horas;
- Eletrodos: Anodo DSA (*Dimensionally Stable Anode*) e Catodo de chumbo.

Para a avaliação de acidez foi utilizada Piridina líquida da Vetec e para as análises no Infravermelho foi utilizado Brometo de Potássio (KBr) grau espectroscópico da Pyke.

3.2 MÉTODOS

A remediação eletrocinética foi realizada em um reator cilíndrico, segundo modelo primeiramente proposto por Yeung *et al.* (1997) e apresentado na Figura 11. O reator é preenchido com catalisador de equilíbrio e este é imerso em um eletrólito. Nas extremidades do reator são posicionados eletrodos, distantes 22 cm entre si, para permitir a aplicação de potencial. Como anodo utilizou-se uma chapa de Ti/Ir-Ru e como cátodo utilizou-se uma chapa de Pb. O eletrólito é continuamente renovado através de uma bomba peristáltica a vazão fixa, sentido do ânodo para o cátodo.

Baseado em estudos anteriores realizados por Baptista (2005) e Creplive (2008), a melhor condição experimental para remoção de vanádio foi com lavagem ácida através de solução de H_2SO_4 de concentração 1,0 mol/L. Assim, esta condição também foi aplicada neste estudo. O catalisador permaneceu em repouso com eletrólito durante 24 horas. Em seguida, aplicou-se potencial elétrico de 11 V associado a bombeamento peristáltico de 100 mL/h do eletrólito por 48 horas. Decorrido este tempo foi bombeada água destilada para remoção do eletrólito e metais superficiais e procedeu-se à secagem do material em estufa a 45 °C por 48 h. O material remediado foi homogeneizado e retiraram-se amostras para caracterização.

O mesmo procedimento foi aplicado utilizando-se as soluções 1 mol/L de ácido cítrico e citrato de sódio como eletrólitos. O meio eletrolítico contendo o íon citrato foi selecionado devido ao fato deste ânion ter facilidade em complexar íons metálicos, tanto em meio alcalino quanto em meio ácido. O complexo de citrato mais íons apresenta estruturas distintas em pH = 0 e pH = 8, porém com mesmo poder de complexação (CRUYWAGEN, ROHWER e WESSELS, 1995) e (SANCHES *et al.*, 2003). Neste estudo foi utilizado pH = 8.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

3.3.1 Difração de Raios X

As zeólitas possuem padrões de difração de raios X característicos, já que são sólidos cristalinos. A partir do difratograma é possível identificar a zeólita e detectar a existência de

outras formas cristalinas, ou de material amorfo. As análises foram realizadas nas amostras em pó em difratômetro Shimadzu operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A radiação utilizada foi proveniente de lâmpada de CuK_α ($\lambda = 1,5418$ Angstrom), o passo foi de 0,02 graus e a velocidade de escaneamento de $2^\circ/\text{min}$.

O parâmetro de rede a_0 da zeólita foi calculado a partir das posições dos planos correspondentes aos índices de Miller (533), (642) e (555) utilizando a média dos valores obtidos na equação 4 e a Lei de Bragg (equação 5).

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

$$d_{hkl} = (\lambda/2\text{sen}\theta) \quad \text{Equação 5}$$

A porcentagem de cristalinidade foi calculada em relação à amostra de catalisador virgem, através da comparação das intensidades dos índices de Miller recomendados pela ASTM D 3906-80 (planos (331), (333), (440), (533), (648), (660), (555), (664)) na equação 6.

$$\%C = [\text{intensidades da amostra/intensidades do padrão}] \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

A razão Si/Al da rede foi obtida pela relação entre o parâmetro de rede (a_0) e o número de alumínio (N_{Al}) através das fórmulas propostas por Flanigen e Breck (equações 7 e 8):

$$N_{\text{Al}} = 115,2 (a_0 - 24,191) \quad \text{Equação 7}$$

$$(Si/Al)_{\text{rede}} = (192 - N_{\text{Al}})/N_{\text{Al}} \quad \text{Equação 8}$$

onde 192 corresponde ao número total de elementos T na célula unitária da Zeólita Y (GUINET e RIBEIRO, 2004).

3.3.2 Análise BET

A caracterização de área superficial, volume e tamanho de poros dos catalisadores de equilíbrio e remediados foi feita através das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio. Para esta análise foi utilizada a técnica de Brunauer, Emmett, Teller (BET) no LACTEC. A

presença de micro e mesoporos é fundamental para a catálise. Estima-se que a eletrorremediação aumenta a área superficial e a porosidade disponíveis para as reações de craqueamento.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica dos grãos de catalisador foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) TESCAN no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. As amostras foram posicionadas em fita adesiva de cobre sobre porta-amostras e receberam metalização com tinta de ouro para a aquisição das imagens. Para visualização do interior das partículas as amostras foram levemente moídas com auxílio de pistilo e almofariz.

3.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

3.4.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A determinação da composição química global dos catalisadores foi feita através da análise de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) no LAMIR em aparelho da marca Philips, modelo PW 2400.

Para realizar a análise procedeu-se à preparação de pastilhas dos catalisadores através da moagem de uma pequena quantidade do catalisador em moinho de Carbetto de Tungstênio. Em seguida pesou-se 7 g do catalisador moído (com erro máximo de $\pm 0,0001$ g) e adicionou-se 1,4 g de aglomerante. Homogeneizou-se a mistura de catalisador e aglomerante e prensou-se a mistura em uma prensa PFAFF com pressão de até 40 tf/cm². A partir da pastilha prensada foi realizada a leitura da radiação fluorescente emitida após excitação com radiação eletromagnética de alta frequência.

3.4.2 Espectroscopia Dispersiva de Elétrons

Para obter uma análise pontual da composição química foi utilizada a técnica de EDS, com auxílio do software Aztec. Este equipamento acoplado ao MEV permite a análise com profundidade aproximada de 20 μ m, permitindo uma comparação entre os diferentes tratamentos de eletrorremediação.

3.4.3 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear com rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS-NMR) tem sido utilizada na caracterização de sólidos que contenham em quantidade suficiente núcleos com momento magnético não nulo, no caso dos catalisadores estudados, os elementos silício e alumínio se enquadram nessa classe, sendo possível inferir sua coordenação (GUINET e RIBEIRO, 2004).

Os ensaios foram realizados em equipamento Bruker Avance 400 MHz com rotor cilíndrico de zircônia de 4 mm para amostras sólidas, frequência de giro de 5 kHz, janela de aquisição de 52,08 kHz e 512 scans acumulados.

3.4.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica

O estado de oxidação dos metais contaminantes foi avaliado através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR). O paramagnetismo é o fenômeno de emparelhamento de spins que ocorre somente na presença de um campo externo. As condições básicas para o EPR são: presença de campo magnético, radiação monocromática e amostra com spins desemparelhados, como pode ser o caso dos metais de transição níquel, vanádio e ferro dependendo de seu número de oxidação.

As análises por Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizadas em temperatura ambiente, com as amostras firmemente acomodadas em tubos de quartzo. Foi usado um espectrofotômetro Bruker EMX operado em frequência de 9,867 GHz, com frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 10 G e potência de micro-ondas de $7,058^{-4}$ W. Os espectros tiveram sua linha de base ajustadas pelo método Savitzky-Golay no software Origin.

3.5 ACIDEZ E ATIVIDADE CATALÍTICA

3.5.1 Adsorção de piridina e Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho

Os mecanismos de craqueamento de petróleo estão baseados na catálise ácida que ocorre no catalisador e no interior da zeólita. Com o intuito de avaliar a eficiência da

remediação na disponibilização de sítios ácidos, os catalisadores foram avaliados via adsorção de piridina – uma base com diâmetro cinético (0,54 nm) compatível com a supercavidade alfa da zeólita Y e posterior análise no Infravermelho.

A adsorção de piridina nos sítios ácidos da zeólita gera vibrações características, que podem ser identificadas no espectro Infravermelho. A vibração da piridina ligada aos centros de Brønsted gera uma banda a 1540 cm^{-1} ; ligada aos centros de Lewis a 1450 cm^{-1} , e aos centros de Brønsted e de Lewis a 1490 cm^{-1} (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Os catalisadores foram aquecidos a 400 °C por duas horas previamente à adsorção para remoção de umidade fisicamente adsorvida. Então a amostra foi imersa em piridina líquida por 24 horas em temperatura ambiente conforme metodologia simplificada proposta por Reddy et al. (2009). Com auxílio de papel filtro procedeu-se à filtragem e secagem do excesso de piridina.

Posteriormente foi realizado tratamento térmico (30 minutos em cada temperatura) em temperaturas crescentes ($150, 250, 350, 450\text{ °C}$), com caracterização no infravermelho para estimar a dessorção de piridina. Quanto maior a temperatura de retenção da piridina maior a força do sítio ácido (THIBAUT-STARZYK et al., 2004).

A análise das amostras com piridina foi realizada por meio de medidas de DRIFTS (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy) em um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70 equipado com uma fonte MIR Global e detector de DTGA.

Foram preparadas as espécimes na forma de misturas amostra/brometo de potássio (KBr), na proporção de 10 mg de amostra para 180 mg de KBr. As misturas foram maceradas até um tamanho de partículas próximo ao comprimento de onda da radiação. Para as medidas de Infravermelho as amostras foram acomodadas no interior de um porta amostra metálico circular com 9 mm de diâmetro por 2 mm de profundidade, tendo sua superfície planificada com o auxílio de uma lâmina de vidro.

As medidas de DRIFTS foram registradas no modo reflectância com 512 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , na faixa espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, região do infravermelho médio. Os espectros foram adquiridos por meio da aplicação da transformada de Fourier pela função de apodização Blackman-Harris.

A integração das áreas nas quais se observa os sinais de acidez de Brønsted e Lewis, resultante do sinal da piridina adsorvida na estrutura do catalisador, foram obtidas pelo software OPUS 6.5 da Bruker. Em todas as etapas as amostras foram mantidas em ambiente climatizado, a temperatura de $20 \pm 2\text{ °C}$ e umidade relativa de $40 \pm 2\%$.

Na técnica de DRIFTS a energia radiante penetra na amostra interagindo com as

partículas e retorna à superfície atenuada após a absorção parcial e múltiplos espalhamentos. As amostras moídas resultam em um caminho ótico variável, implicando em certo deslocamento da linha de base e grande variação nas intensidades relativas das bandas. A intensidade espectral não é completamente proporcional à concentração dos componentes em estudo, porém informações qualitativas podem ser obtidas em comprimentos de onda específicos (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002; CORDEIRO, 2006).

3.5.2 Termogravimetria e Calorimetria Diferencial

As análises térmicas por termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial (DTA), realizadas em equipamento Mettler Toledo, monitoram as transformações ocorridas na amostra com o aumento da temperatura de modo a avaliar sua estabilidade. Para uma amostra de catalisador (sem piridina), observa-se a perda de água superficial e água de ligação, e posterior degradação térmica. A análise térmica de uma amostra com piridina permite verificar, além da perda de água, a dessorção da base pelo decréscimo de massa e liberação de calor. As intensidades relativas permitem estimar a quantidade total de piridina na amostra, embora não seja possível distinguir entre a acidez de Lewis e de Brønsted.

3.5.3 Atividade Catalítica

A avaliação do potencial do catalisador remediado foi realizado em laboratórios da Petrobras, simulando sua utilização em unidades FCC. O catalisador remediado foi colocado em contato com uma carga de gasóleo em um sistema de leito fluidizado a temperaturas entre 500 e 550 °C.

Foi avaliada a conversão do gasóleo de acordo com o tamanho dos produtos resultantes, seja em gás combustível (moléculas de C1 e C2 + H₂), gás de cozinha (GLP – C3 e C4), gasolina, LCO (moléculas de peso médio) e fundos (moléculas mais pesadas e coque). A conversão dos reagentes a produtos foi calculada pela equação 9:

$$\text{Conversão} = 100\% - \%LCO - \%Fundos \qquad \text{Equação 9}$$

A atividade catalítica dos catalisadores remediados foi comparada com a do catalisador desativado com base nos valores de conversão obtidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

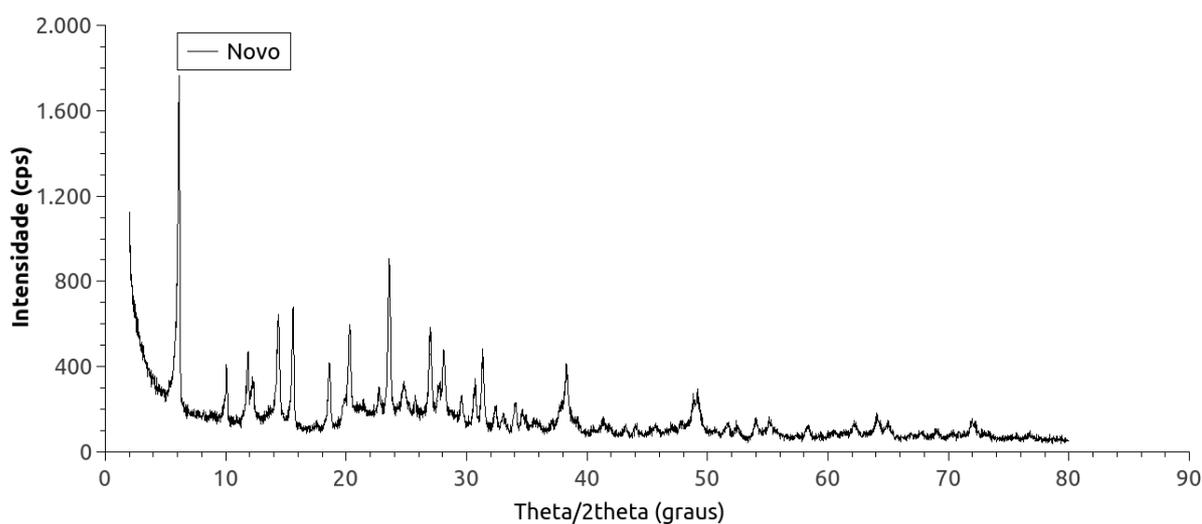
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a utilização das diferentes técnicas. As análises foram agrupadas em caracterização física, química e de acidez de forma a permitir uma melhor avaliação.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A caracterização física dos catalisadores compreende as análises de Difração de Raios - X, área superficial por BET e Microscopia Eletrônica de Varredura de forma a monitorar a manutenção da integridade física das partículas do catalisador após o processo de remediação.

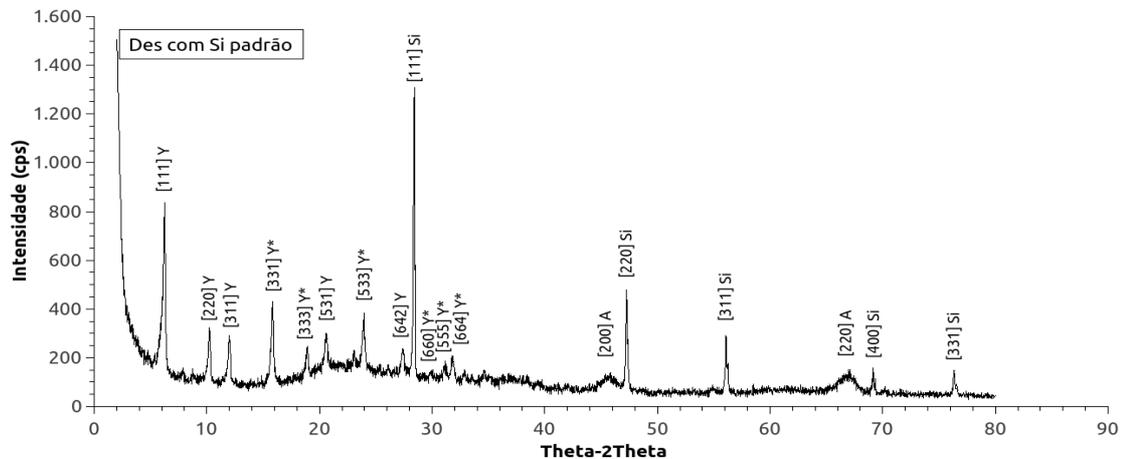
A Difração de Raios-X permitiu, através dos cálculos já citados, comparar a cristalinidade dos catalisadores investigados, onde uma amostra de catalisador novo (Figura 13) foi usada como referência. Apesar da existência de outras fases componentes do catalisador a cristalinidade contabilizada foi apenas referente ao componente zeolítico e esses valores foram analisados de forma qualitativa.

FIGURA 13 – DIFRATOGRAMA DO CATALISADOR NOVO



O difratograma do catalisador de equilíbrio - D3, adicionado de 10% em massa de padrão de silício metálico, é apresentado na figura 14. Em destaque encontram-se os planos cristalográficos identificados na amostra: Y – zeólita Y e A – alumina, além de Si – padrão.

FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO D3

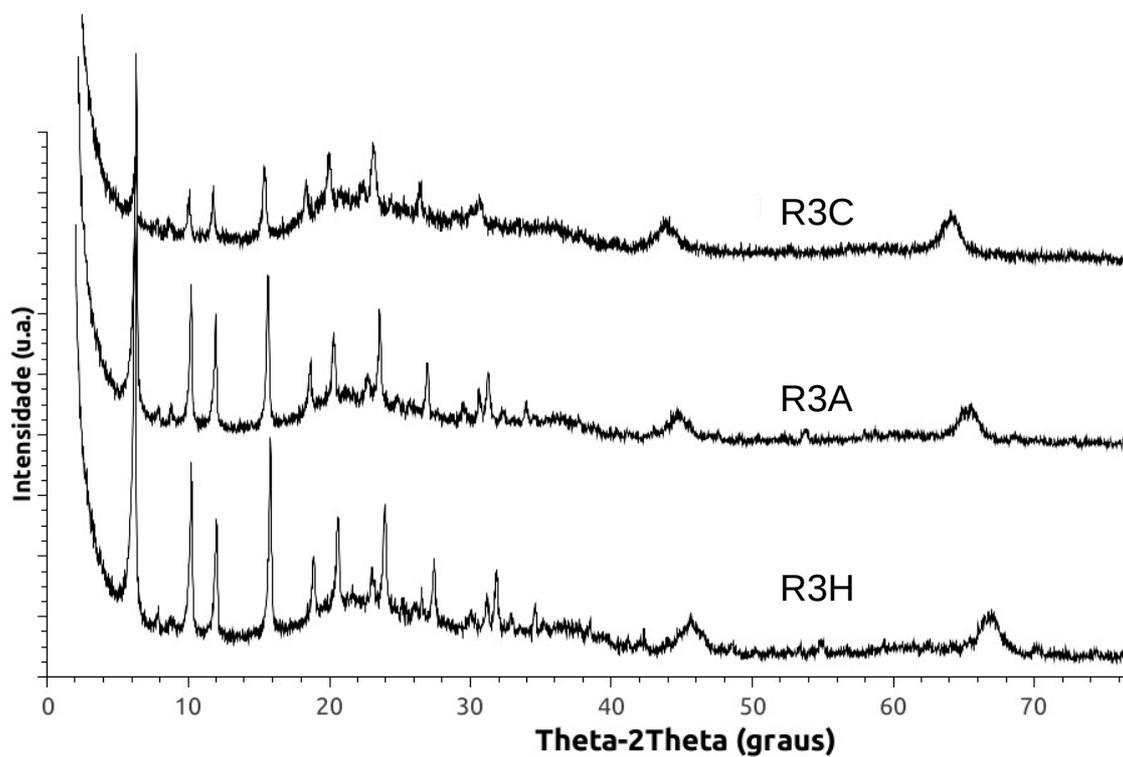


[hkl] planos cristalográficos indexados; Y – zeólita Y, A – alumina, Si – padrão de silício. * indica os planos contabilizados no cálculo da cristalinidade.

Os difratogramas confirmam a presença de diferentes fases cristalinas na composição do catalisador de FCC. Estão presentes picos referentes à zeólita Y, que é o principal elemento ativo e responsável pela acidez do catalisador, e alumina compondo a matriz ativa, presente na fase γ , que possui alta área superficial e cristalitos pequenos responsáveis pelos picos mais largos no difratograma. A matriz inerte do catalisador, que atua como suporte físico, conferindo resistência mecânica, não é identificada no espectro, possivelmente por se tratar de aluminossilicatos amorfos.

Na figura 15 são mostrados os difratogramas das amostras do lote 3 após o tratamento de remediação eletrocinética com a indicação do eletrólito utilizado, seja H – ácido sulfúrico, A – ácido cítrico ou C – citrato de sódio, todos na concentração de 1 mol/L.

FIGURA 15 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS APÓS TRATAMENTO DE REMEDIAÇÃO



R3H – Lote 3 remediado com ácido sulfúrico, R3A – Lote 3 remediado com ácido cítrico, R3C – Lote 3 remediado com citrato de sódio.

Os difratogramas após a remediação ainda apresentam os principais picos cristalográficos, sendo observadas apenas pequenas variações de intensidade. A amostra remediada com citrato de sódio apresenta picos menos intensos, o que pode ser atribuído à interferência de algum elemento residual do eletrólito. A presença de material amorfo é refletida no leve afastamento da linha de base.

A Tabela 2 (cujos cálculos são apresentados no Apêndice) apresenta a caracterização estrutural dos materiais estudados: a razão Si/Al global (obtida por FRX), o parâmetro de rede a_0 (em Angstroms, equação 4), o número de alumínios da célula unitária da zeólita (equação 7), a razão Si/Al da rede (equação 8), a porcentagem de cristalinidade (%C) média (equação 6) obtidos por DRX e a variação da cristalinidade em relação ao *e-cat* de partida em cada lote. Adotou-se o valor de 100% para a cristalinidade da amostra de catalisador novo (virgem), utilizado como referência.

TABELA 2 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS D– DE EQUILÍBRIO E R– REMEDIADO COM H- ÁCIDO SULFÚRICO, A- ÁCIDO CÍTRICO E C- CITRATO DE SÓDIO.

	Si/Al global	a0 (Å)	Si/Al rede	%Cristalinidade (média)	S*	Varição **
Novo	1,510	24,71	2,2	100	-	-
D3	1,105	24,31	12,4	26,4	0,1	-
R3H	1,225	24,49	4,5	31,9	5,5	20,5%
R3A	1,141	24,51	4,2	29,1	3,9	10,2%
R3C	1,131	24,36	9,0	3,9	2,1	-85,3%
D4	0,949	24,35	9,7	13,2	1,1	-
R4H	1,098	24,31	13,0	19,3	0,0	46,5%
R4A	1,045	24,45	5,4	22,1	2,6	67,8%
R4C	0,955	24,36	8,7	11,4	2,6	-13,7%
D5	1,218	24,32	12,2	15,5	0,2	-
R5H	1,550	24,37	8,6	33,5	2,4	115,9%
R5A	1,331	24,38	7,7	28,4	2,3	83,2%
R5C	1,256	24,33	10,7	3,9	2,2	-74,8%
D6	0,836	24,32	11,9	16,4	0,2	-
R6H	0,957	24,41	6,6	21,0	8,5	28,4%
R6A	0,903	24,46	5,2	21,4	3,5	30,7%

* S - desvio padrão de pelo menos duas determinações em cada amostra

** Variação em relação ao desativado de partida em cada lote

A comparação entre a cristalinidade do catalisador virgem e dos catalisadores equilibrados mostra como a operação FCC degrada esses materiais. São observadas perda acentuada na cristalinidade, devido à amorfização da matriz argilosa e leve contração no parâmetro de rede, devido à perda de alumínio na estrutura zeolítica, confirmada pela maior relação Si/Al da rede obtida após a desativação.

A relação Si/Al global provém dos valores de FRX e seu aumento após a remediação sugere a lixiviação em maior grau das espécies de alumínio. Já a relação Si/Al da rede é obtida por cálculos a partir dos dados de DRX, e após a remediação há uma diminuição em seu valor (contrário a Si/Al global), sugerindo a reinserção do alumínio na rede zeolítica, porém não houve confirmação pelos dados de RMN.

Entre os lotes investigados há certa variação entre os materiais de partida da remediação, confirmando a heterogeneidade do material em estudo. Porém, após as remediações ácidas há sempre um ganho na cristalinidade, possivelmente pela remoção de impurezas que estariam interferindo na difração. Parece haver uma tendência de ligeiro aumento no parâmetro de rede, especialmente após as remediações ácidas.

Ocelli (2000) atribui à presença de metais contaminantes a diminuição da cristalinidade aparente de catalisadores de FCC, enquanto Xin-Mei e Zi-Feng (2001) e Pu et al. (2015) acreditam na possibilidade de reconstrução da rede zeolítica após tratamentos ácidos. Essa reconstrução seria através do preenchimento de vacâncias deixadas pelo alumínio por silício extra-rede. Assim os resultados sugerem que a remediação eletrocinética tende a reorganizar a estrutura interna do catalisador, recuperando parte da cristalinidade, seja pela remoção de contaminantes ou reconstrução da rede, e aumentando o parâmetro de rede, especialmente nas remediações ácidas.

A caracterização BET é apresentada na Tabela 3, com médias e desvio padrão (S) referentes a 6 determinações em cada tratamento referentes ao lote 3. Pode-se notar o aumento da área superficial após as remediações ácidas. O volume de poros aumentou apenas na remediação com ácido sulfúrico, reflexo de um tratamento mais agressivo e com lixiviação de espécies do catalisador; os resultados dos diâmetros de poros tiveram pouca variação, situando-se na faixa de 36 a 37 Angstroms; enquanto o volume de microporos teve um incremento apenas após as remediações ácidas.

TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL BET DAS AMOSTRAS DO LOTE 3 (D- DE EQUILÍBRIO E R- REMEDIADO COM H- ÁCIDO SULFÚRICO, A- ÁCIDO CÍTRICO E C- CITRATO DE SÓDIO)

	D3	R3H	S	R3A	S	R3C	S
Área Superficial (10² m²/g)	1,413	1,73	0,09	1,635	0,04	0,897	0,30
Volume de poros (10⁻¹ cm³/g)	1,322	1,60	0,10	1,23	0,07	0,83	0,28
Diâmetro médio de poro (A)	37,45	36,91	0,51	30,23	2,35	37,04	0,89
Volume de microporos (10⁻²cm³/g)	4,372	5,41	0,28	6,36	0,59	2,63	0,39

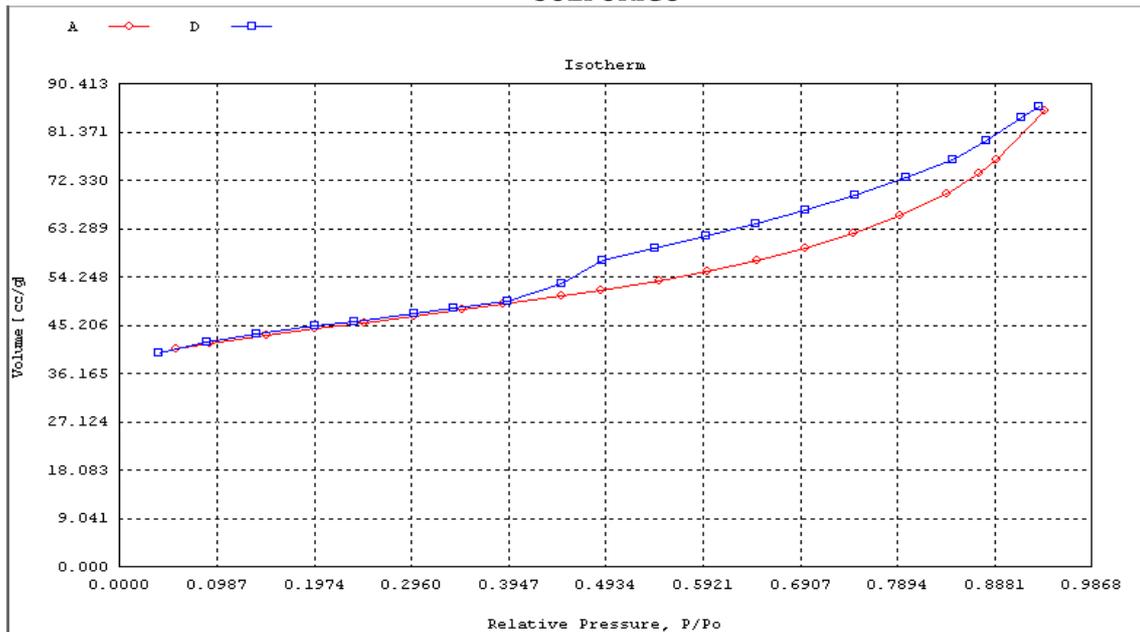
* S - desvio padrão de 6 determinações em cada amostra

O tratamento com ácido cítrico promoveu ganho na área superficial, demonstrando potencial de lixiviação de espécies do catalisador, contudo o volume de poros foi reduzido, o que pode indicar bloqueio de poros antes acessíveis ao nitrogênio. O tratamento com citrato de sódio não foi muito efetivo em relação à área superficial, não se descarta a presença de elementos residuais do eletrólito e a necessidade de se melhorar o processo de lavagem do catalisador ao fim da remediação. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Valt (2012), onde destacou-se que melhores ganhos na área superficial foram obtidos após as

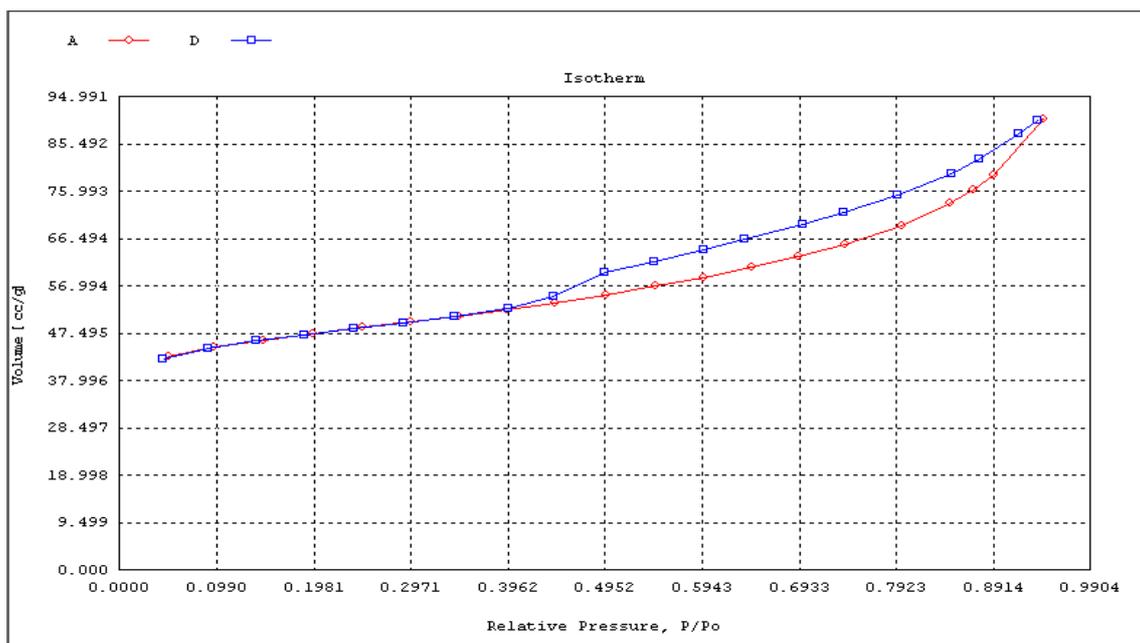
remediações ácidas.

As isothermas de adsorção-desorção de nitrogênio líquido para o lote 3 são apresentadas na Figura 16. Foram selecionadas as amostras do *e-cat* e remediado com ácido sulfúrico para análise, sendo que as demais isothermas seguem o mesmo padrão.

FIGURA 16 - ISOTERMAS DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO SOBRE CATALISADOR LOTE 3: ADSORÇÃO (o) E DESSORÇÃO (□). A) DE EQUILÍBRIO 3; B) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO SULFÚRICO



(A)

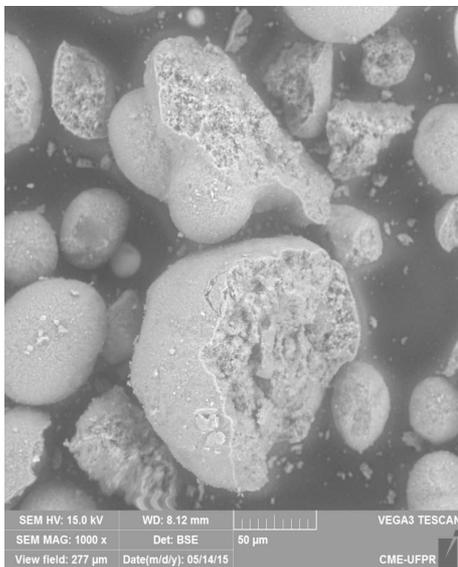


(B)

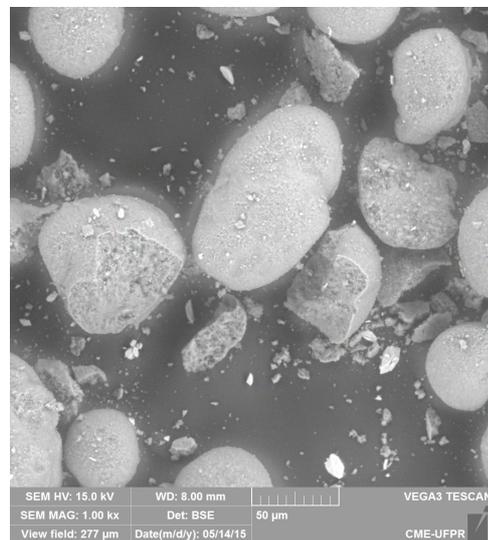
O tipo de isoterma encontrada pelo ensaio de BET é do Tipo II, segundo a IUPAC, típica da presença de mesoporos, onde para valores baixos de pressão relativa há um rápido aumento de gás adsorvido na monocamada. A histerese é do tipo H3, característica da presença de microporos mais largos e mesoporos na forma de fendas ou placas paralelas (VALT, 2012).

A análise morfológica dos materiais em estudo foi realizada a partir das micrografias obtidas com o Microscópio Eletrônico de Varredura e podem ser conferidas nas figuras 17, 18, 19 e 20.

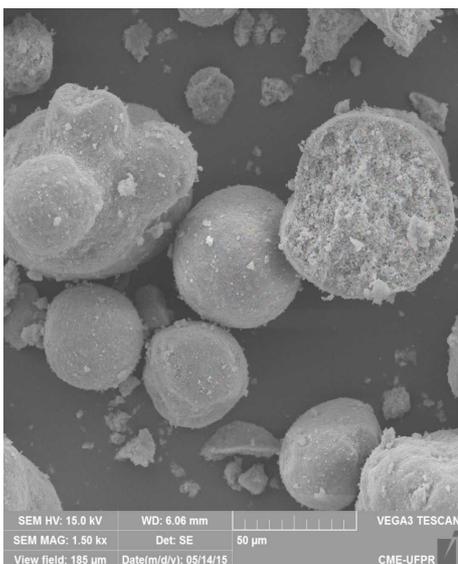
FIGURA 17 - MICROGRAFIAS COM AUMENTO DE 1.000X A) D4, B) R4H, C) R4A, D) R4C



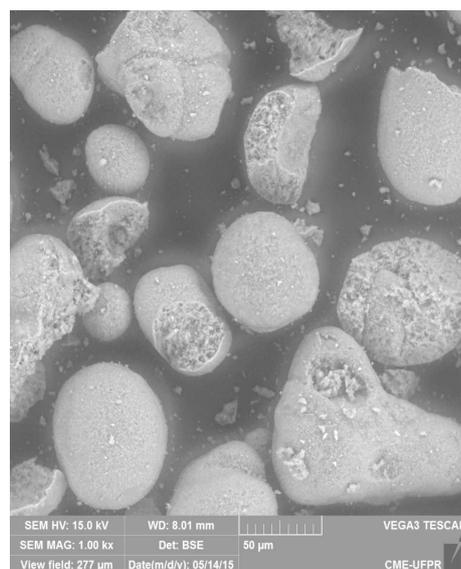
(A)



(B)

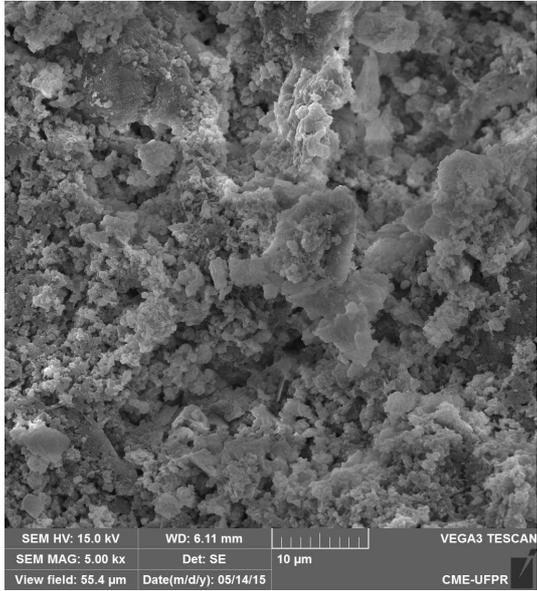


(C)

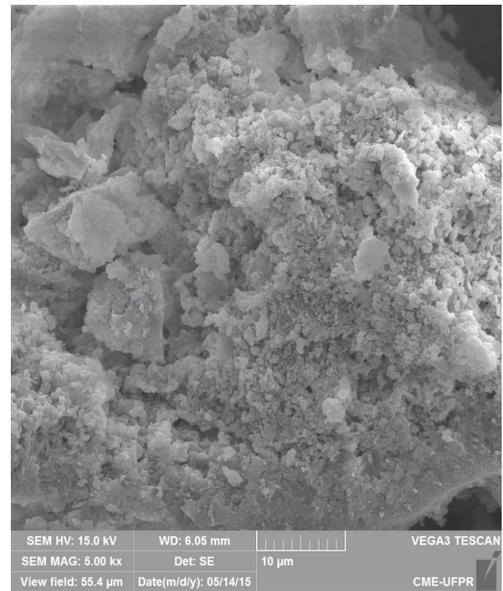


(D)

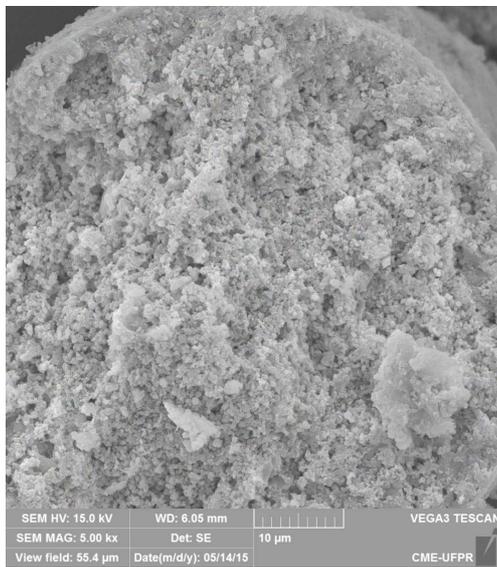
FIGURA 18 - SUPERFÍCIE INTERNA COM AUMENTO DE 5.000X A) D4, B) R4H, C) R4A, D) R4C



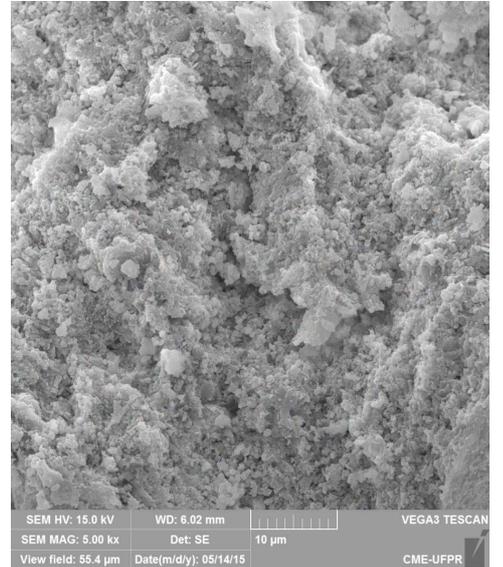
(A)



(B)

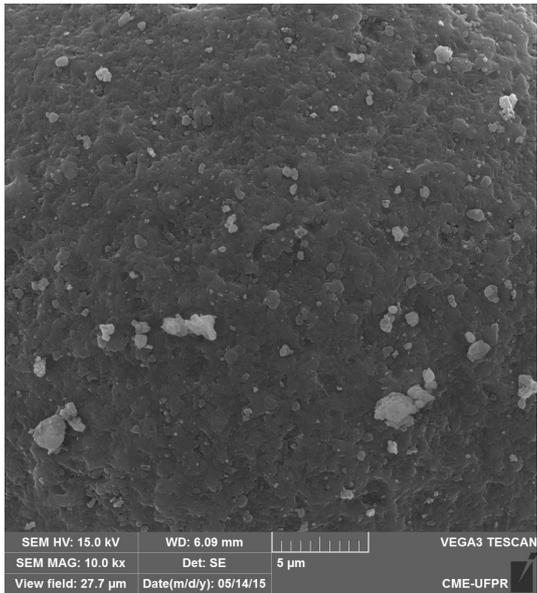


(C)

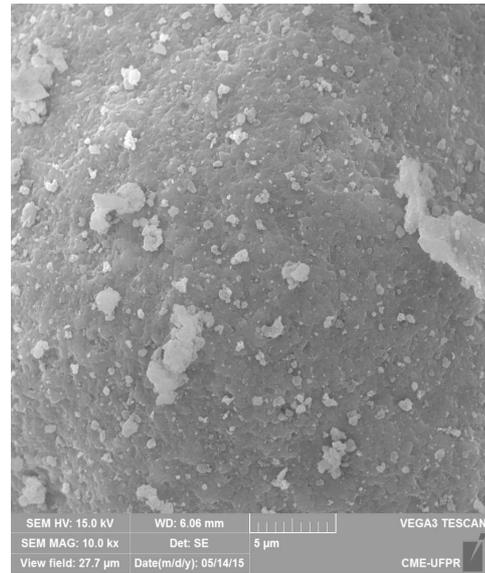


(D)

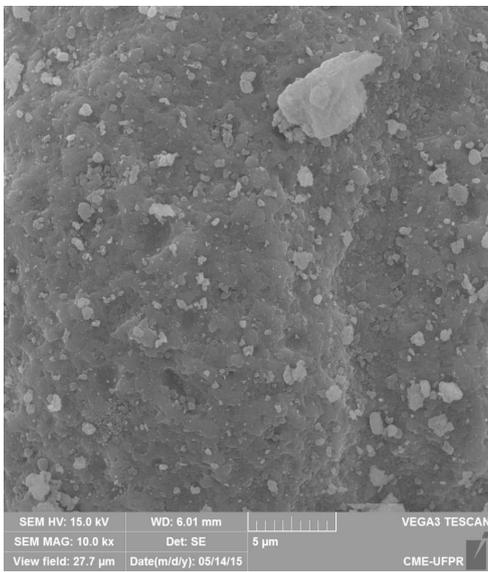
FIGURA 19 - SUPERFÍCIE EXTERNA COM AUMENTO DE 10.000X A) D4, B) R4H, C) R4A, D) R4C



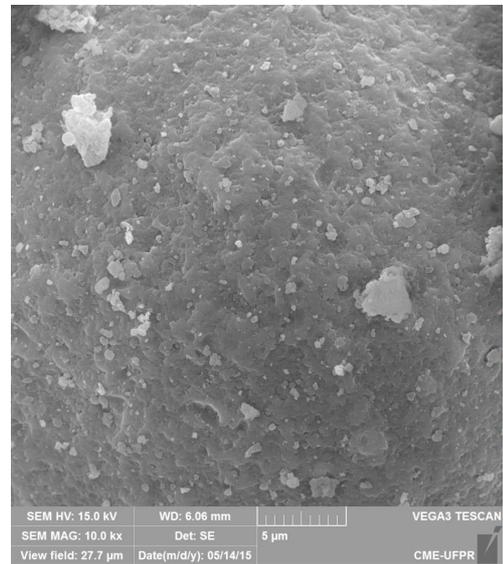
(A)



(B)

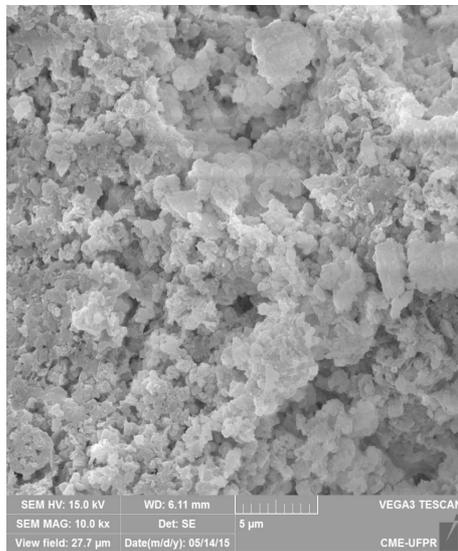


(C)

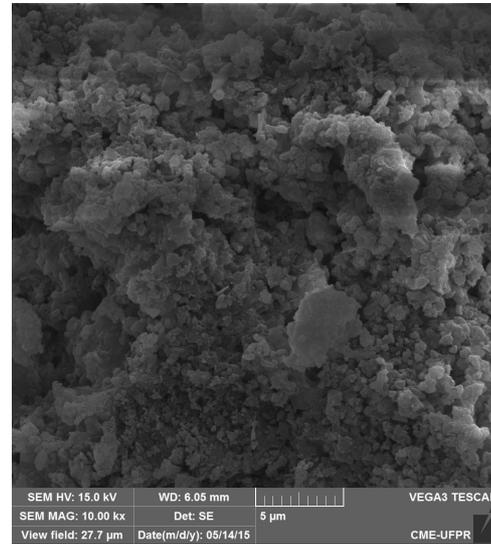


(D)

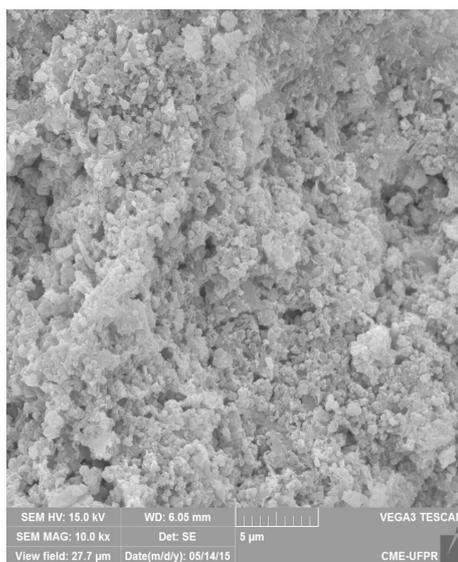
FIGURA 20 - SUPERFÍCIE INTERNA COM AUMENTO DE 10.000X A) D4, B) R4H, C) R4A, D) R4C



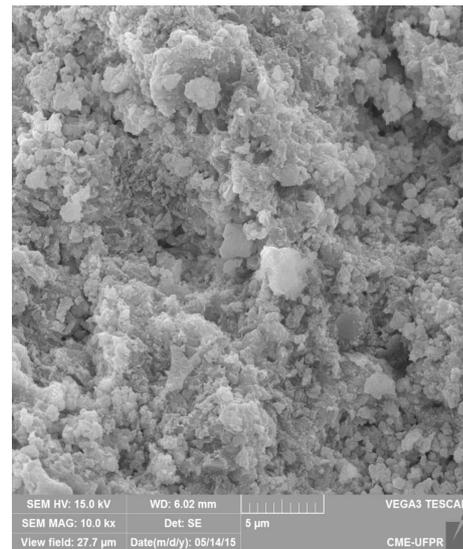
(A)



(B)



(C)



(D)

As imagens na figura 17 ilustram a variação nos formatos das partículas de catalisador, reflexo da distribuição da idade das partículas de um mesmo lote, desde partículas pequenas e arredondadas até partículas maiores e de formato irregular – possível indício de sinterização durante as altas temperaturas da regeneração.

A partir das imagens de superfície externa na figura 19, podem-se notar pequenos aglomerados na superfície, possivelmente de material amorfo extra rede não removido na remediação e também a presença de porosidades. Nas superfícies internas, figuras 18 e 20,

podem-se notar aglomerados que poderiam indicar argilominerais, alumina ou zeólitas (cristalinos) e também de material amorfo. Os poros estão presentes em todas as amostras, característicos do material estudado e de grande importância para a difusão dos reagentes durante a catálise. Mesmo no lote com maior teor de contaminantes (D4) não foi possível identificar *clusters* de contaminantes, pois acredita-se que estes interajam preferencialmente com a matriz.

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A composição química dos catalisadores em estudo é apresentada na Tabela 4 - dados obtidos por fluorescência de raios-X, em base seca. No caso dos óxidos de níquel e vanádio os resultados foram obtidos por digestão da amostra e posterior análise por absorção atômica, em base seca.

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CATALISADORES DE EQUILÍBRIO

Substância	D1	D2	D3	D4	D5	D6
SiO ₂ (%)	50,6	50,6	50,53	47,049	52,447	43,891
Al ₂ O ₃ (%)	43,6	39,3	40,63	44,042	38,265	46,618
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ global	1,16	1,29	1,24	1,07	1,37	0,94
La ₂ O ₃ (%)	2,6	2,7	2,8	1,952	2,843	1,836
NiO (%)	0,293	0,361	0,4	0,568	0,044	0,508
V ₂ O ₅ (%)	0,489	0,714	0,3	1,181	0,066	0,761
Fe ₂ O ₃ (%)	1,2	2,201	0,9	0,865	0,618	0,73
P ₂ O ₅ (%)	1,1	1,16	1,4	0,611	0,588	0,535
TiO ₂ (%)	0,33	0,4	0,4	0,372	0,286	0,35
Na ₂ O (%)	0,809	1,05	0,4	0,509	0,476	0,59

Nota-se que a composição majoritária do catalisador é dos óxidos sílica e alumina, como esperado, por se tratar de uma zeólita dispersa numa matriz de sílica e alumina contendo aluminossilicatos como o caulim. Também fazem parte da estrutura original da zeólita os óxidos de terras raras, majoritariamente presente como óxido de lantânio, incorporados à estrutura da zeólita na etapa de síntese e que atuam como cátions de compensação para conferir estabilidade estrutural e térmica ao catalisador.

O sódio, encontrado em teor residual, pode ser proveniente de permuta incompleta quando da síntese da zeólita e que foi posteriormente trocado com hidrogênio, ou proveniente do petróleo; os óxidos de fósforo, de titânio e parte do ferro presente provém dos argilominerais empregados na matriz do catalisador. Os contaminantes presentes como

elementos traço do petróleo: o restante do ferro e do sódio, níquel e vanádio, que se espera remover do catalisador através da remediação.

A variação entre os componentes básicos dos lotes (sílica e alumina) indica que os catalisadores são otimizados de acordo com a carga a ser processada e/ou provém de refinarias diferentes. A variação no teor de contaminantes, além de caracterizar a carga de petróleo pode ser um indicativo da vida útil do catalisador, ou seja, quanto maior a contaminação, maior o tempo de residência do catalisador na operação FCC. Entre os lotes analisados o catalisador equilibrado 4 foi o que apresentou maior teor de contaminação. A Tabela 5 apresenta os resultados de FRX do catalisador de equilíbrio 3, após a remediação com diferentes eletrólitos e o percentual de remoção em cada caso.

TABELA 5 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA APÓS A REMEDIAÇÃO PARA E-CAT 3

Substância	E-cat 3	Remediado ácido sulfúrico	% remoção ácido sulfúrico	Remediado ácido cítrico	% remoção ácido cítrico	Remediado citrato de sódio	% remoção citrato de sódio
SiO ₂ (%)	50,53	52,04	-3,0	44,414	12,1	49,87	1,3
Al ₂ O ₃ (%)	40,63	37,69	7,2	34,59	14,9	39,198	3,5
La ₂ O ₃ (%)	2,8	0,244	91,3	0,82	70,7	0,908	67,6
NiO (%)	0,4	0,328	18,0	0,284	29,0	0,326	18,5
V ₂ O ₅ (%)	0,3	0,198	34,0	0,209	30,3	0,198	34,0
Fe ₂ O ₃ (%)	0,9	0,607	32,6	0,625	30,6	0,657	27,0
P ₂ O ₅ (%)	1,4	0,529	62,2	1,018	27,3	1,06	24,3
TiO ₂ (%)	0,4	0,351	12,3	0,309	22,8	0,328	18,0
Na ₂ O (%)	0,4	0,293	26,8	0,345	13,8	0,794	-98,5

A quantidade de níquel removida foi de 18 a 29%. No caso do vanádio, a remoção foi de 30 a 34%, resultados levemente superiores a outros trabalhos do GEA, onde a contaminação inicial era inferior. No catalisador remediado com citrato de sódio houve um aumento da quantidade de sódio após o experimento, provavelmente devido à ocorrência de troca iônica entre o eletrólito e o catalisador. Teores consideráveis de alumínio também foram removidos, possivelmente espécies fora da rede, já que não houve danos à estrutura cristalina durante a remediação, como foi apresentado pelas análises de DRX. Teores expressivos de lantânio foram removidos, que poderiam desestabilizar a zeólita na presença de vapor d'água e temperaturas elevadas (acima de 800 °C). A Tabela 6 apresenta os resultados médios de FRX para o catalisador De equilíbrio 4 após remediação com os eletrólitos ácido sulfúrico, ácido cítrico e citrato de sódio, e o percentual de remoção em cada caso.

TABELA 6 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA APÓS A REMEDIAÇÃO PARA E-CAT 4

Substância	E-cat 4	Remediado ácido sulfúrico – Média*	% remoção com ácido sulfúrico	Remediado ácido cítrico – Média*	% remoção com ácido cítrico	Remediado citrato de sódio – Média*	% remoção com citrato de sódio
SiO ₂ (%)	47,049	48,951	-4,0	47,950	-1,91	46,476	1,2
Al ₂ O ₃ (%)	44,042	38,253	13,1	42,662	3,13	43,510	1,2
La ₂ O ₃ (%)	1,952	0,446	77,2	0,751	61,55	1,706	12,6
NiO (%)	0,568	0,527	7,2	0,533	6,16	0,595	-4,7
V ₂ O ₅ (%)	1,181	0,783	33,7	0,896	24,17	0,996	15,7
Fe ₂ O ₃ (%)	0,865	0,721	16,6	-	-	0,864	0,2
P ₂ O ₅ (%)	0,611	0,218	64,3	-	-	0,546	10,7
TiO ₂ (%)	0,372	0,389	-4,6	-	-	0,388	-4,2
Na ₂ O (%)	0,236	0,285	-20,9	-	-	0,778	-229,4

* Médias obtidas por 2 determinações em cada amostragem.

As remediações com eletrólitos ácidos removeram mais contaminantes metálicos e também alumínio e lantânio, enquanto a remediação alcalina removeu pequenos percentuais de lantânio, vanádio e fósforo, porém houve um acréscimo considerável no teor de sódio.

Os resultados obtidos por FRX são considerados semi-quantitativos, pois não existem padrões relativos a catalisadores para este método, sendo utilizados padrões genéricos. Os dados de remoção dos trabalhos do GEA têm sido complementados com outros ensaios, aqui serão apresentados dados obtidos por EDS. A análise pontual obtida pela técnica de EDS foi realizada para as amostras remediadas do catalisador de equilíbrio 4, as quais também foram observadas no MEV. Os resultados são compostos pela média de 8 medidas e são apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 – ELEMENTOS DE INTERESSE OBTIDOS POR EDS PARA LOTE 4 (D – DE EQUILÍBRIO E R– REMEDIADO COM H- ÁCIDO SULFÚRICO, A- ÁCIDO CÍTRICO E C- CITRATO DE SÓDIO)

	D4	S	R4H	S	R4A	S	R4C	S
La (%)	0,95	0,141	0,410	0,099	0,588	0,125	0,838	0,272
Fe (%)	0,438	0,092	0,330	0,048	0,313	0,083	0,338	0,106
V (%)	0,25	0,053	0,200	0,047	0,150	0,053	0,225	0,046
Ni (%)	0,225	0,046	0,200	0,067	0,100	0,093	0,263	0,130

*Valores obtidos pela média de 8 determinações. S corresponde ao Desvio Padrão

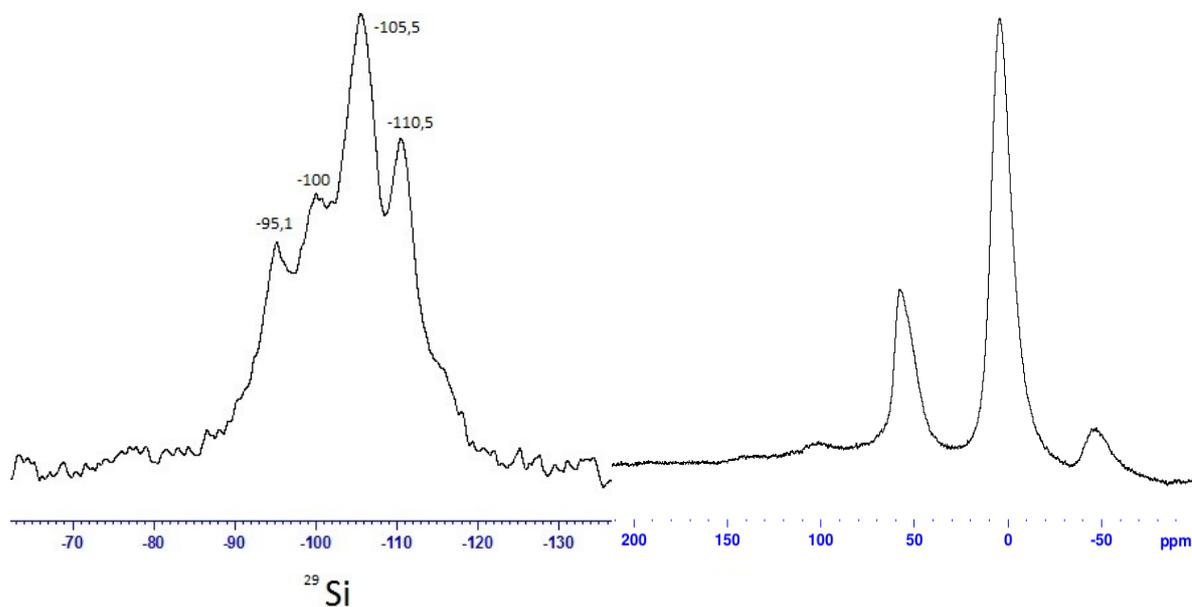
A partir da tabela observou-se que as remediações ácidas removeram teores expressivos de lantânio, enquanto os contaminantes também foram reduzidos. Apesar da dificuldade em caracterizar os contaminantes devido à ausência de padrões de catalisadores e o seu teor muito baixo (inferior a 1%), tanto por EDS quanto por FRX, os dados obtidos nas

diferentes técnicas e pontos de amostragem resultaram em variações semelhantes entre as remediações, ou seja, eletrólitos ácidos favorecem mais a migração iônica de lantânio, ferro, vanádio e níquel, enquanto o citrato de sódio como eletrólito remove menor quantidade de metais.

Outra dificuldade na interpretação de resultados pontuais provém da heterogeneidade inerente ao material estudado, ou seja, cada partícula de catalisador possui tempo de residência diferente na refinaria, cada partícula tem um nível de contaminantes diferente das outras dentro de um mesmo lote. Essa pode ser a razão pela qual se observou um elevado desvio padrão para a análise de EDS.

Na figura 21.A é apresentado o espectro de RMN de ^{29}Si do catalisador virgem onde podem ser identificados os picos do Si zeolítico (tetraedros conectados entre si por átomos de oxigênio – TO4) em -105,5; -100 e -95,1 ppm referentes às coordenações [4Si, 0Al]; [3Si, 1Al] e [2Si, 2Al] respectivamente e possivelmente em -110,5 ppm o pico referente à sílica amorfa. No entanto pode ocorrer sobreposição dos picos mascarando outros ambientes do silício presentes na matriz do catalisador. Conforme reportado na literatura, há presença de sinais alargados e assimétricos na região espectral entre -90 e -110 ppm referentes a aluminossilicatos (caulim) cuja contribuição não pode ser determinada exatamente (OCCELLI, VOIGT e ECKERT, 2004).

Para o espectro de RMN de ^{27}Al do catalisador virgem (figura 21.B) tem-se um espectro bem resolvido de material cristalino; em evidência o sinal de Al tetraedral em 56,4 ppm proveniente principalmente do Al zeolítico e em 4,3 ppm o sinal de Al em coordenação octaédrica da matriz ou de espécies extra rede. As chamadas bandas laterais (*spinning sidebands*) ou sinais satélites são gerados pela alta frequência de giro (5000 Hz) aplicadas às amostras e portanto não são contabilizados na identificação das espécies presentes.

FIGURA 21 – ESPECTROS DE RMN MAS DE ^{29}Si (A) E ^{27}Al (B) DO CATALISADOR VIRGEM

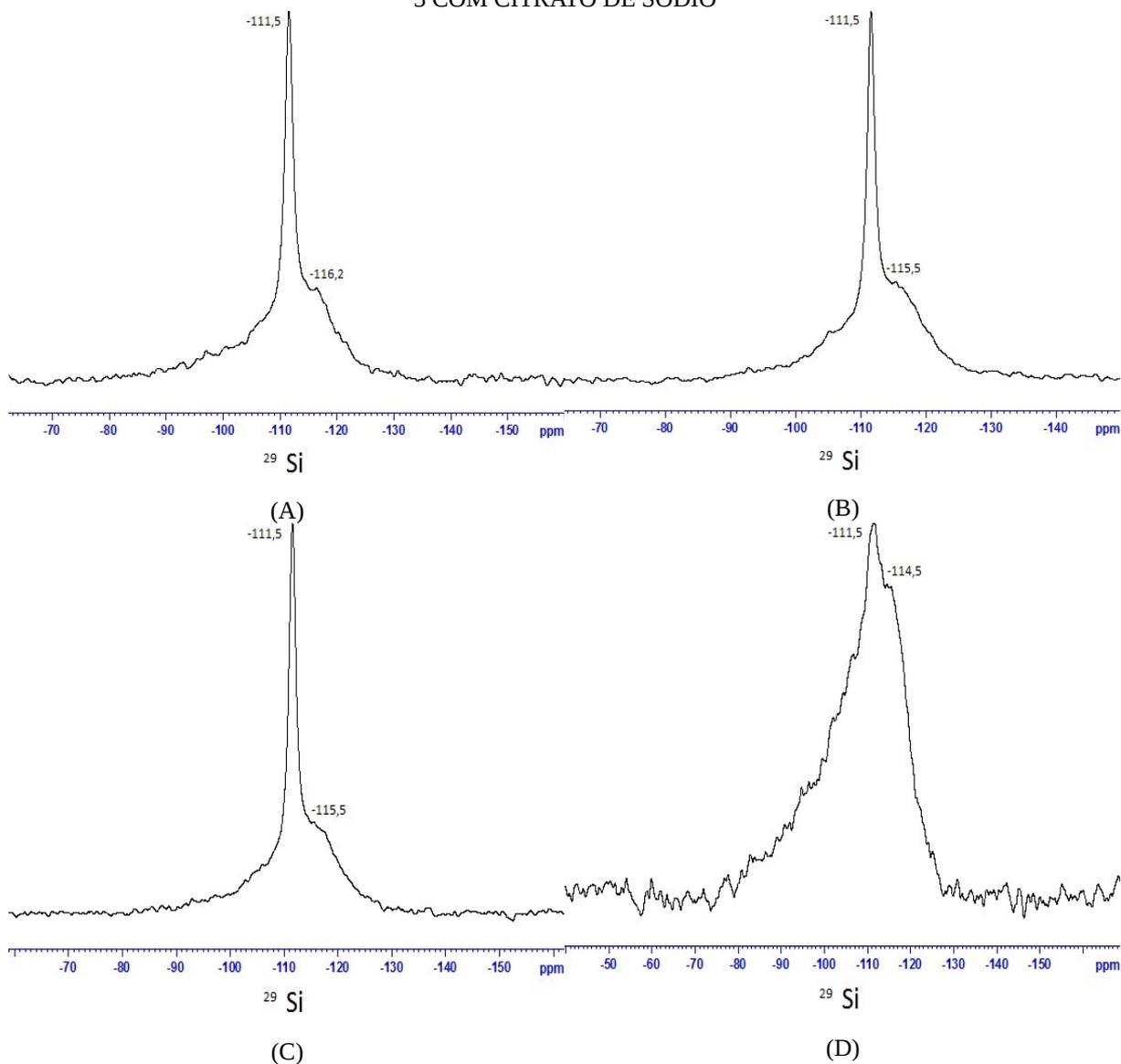
(A)

(B)

* indicam bandas laterais (*spinning sidebands*)

Os espectros de RMN de ^{29}Si dos catalisadores de equilíbrio e remediados do lote 3 são apresentados na figura 22. Em todos os espectros pode ser observado um pico intenso em -111,5 ppm atribuído ao Si zeolítico (4Si, 0Al), deslocado em relação à amostra do virgem e não são mais notados picos referentes a ligação entre tetraedros de Si e Al, o que reflete a extensa desaluminização ocorrida durante a operação na unidade FCC, contribuindo para um aumento na relação Si/Al. Ainda assim a cristalinidade é mantida, e o alumínio continua presente porém como espécie extra rede. A literatura sugere também possíveis interações entre o vanádio e a zeólita com a geração de silício extra rede (OCCELLI, VOIGT e ECKERT, 2004). As transformações ocorridas na matriz são refletidas por um sinal menos intenso em torno de -115 ppm. No espectro D o sinal mais alargado reflete uma estrutura distorcida resultante da remediação com citrato de sódio.

FIGURA 22 – ESPECTROS DE RMN MAS DE ^{29}Si DOS CATALISADORES DO LOTE 3: A) E-CAT 3; B) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO SULFÚRICO; C) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO CÍTRICO; D) REMEDIADO 3 COM CITRATO DE SÓDIO



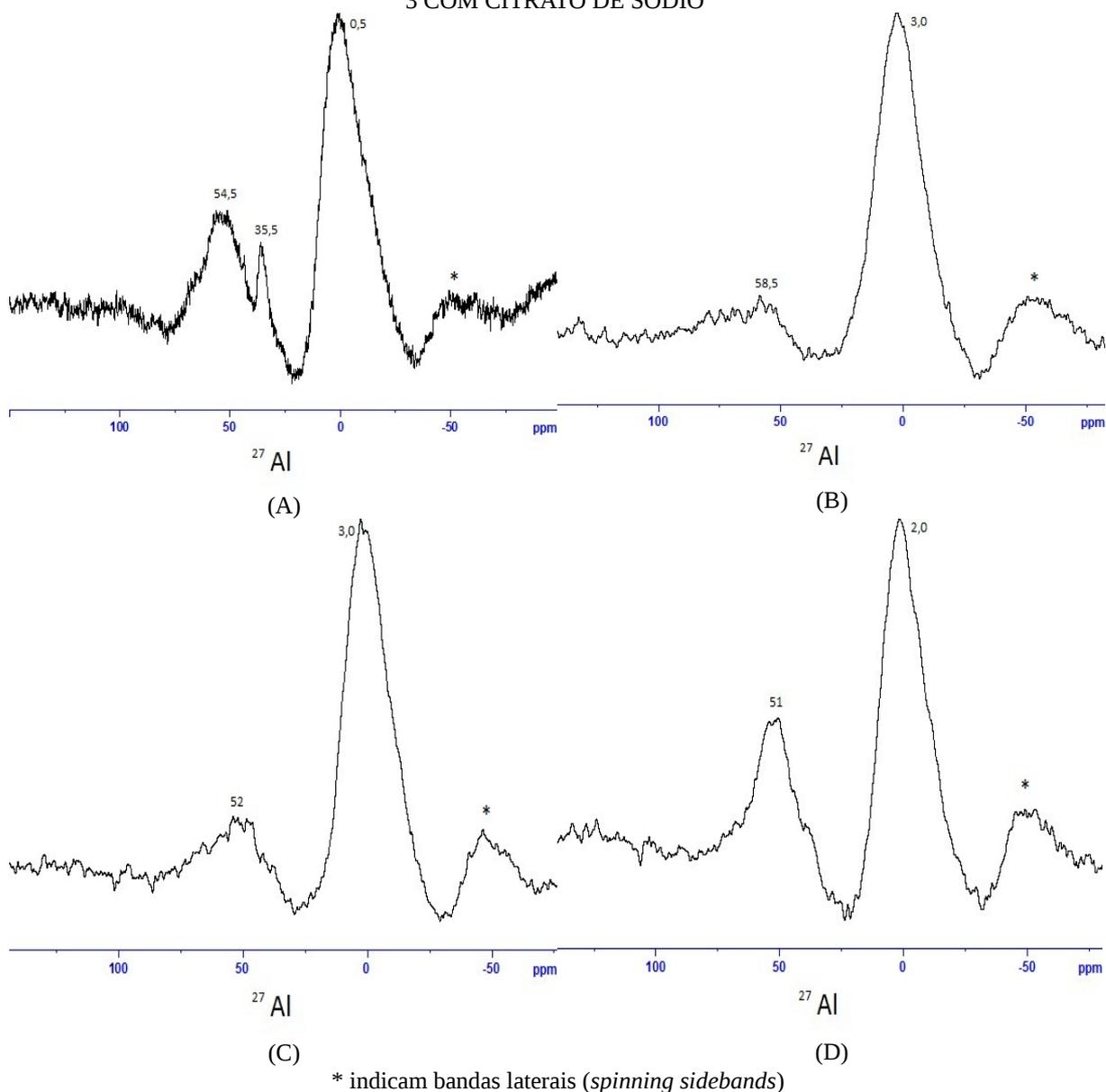
Após a desativação do catalisador os espectros de ^{27}Al RMN MAS, na figura 23, apresentam picos mais alargados, provenientes de um ambiente químico mais complexo, resultado da operação FCC, com alta temperatura e presença de contaminantes. A desaluminização da zeólita, confirmada nos espectros de Si do catalisador de equilíbrio, contribui para a geração de espécies extra rede de alumínio com diferentes coordenações. Além disso as transformações da matriz, como a perda de cristalinidade dos aluminossilicatos, afetam a distribuição das espécies de alumínio, conforme citado por Ocelli, Voigt e Eckert, (2004).

Na figura 23.A notam-se os sinais referentes às coordenações tetraédrica e octaédrica do alumínio em 54,5 e 0,5 ppm respectivamente, como no material de partida, porém um sinal

em 35,5 ppm mostra a presença de espécies de alumínio pentacoordenado, típico de um ambiente químico altamente distorcido. Essa espécie é metaestável (CHEN, DAVIS e FRIPIAT, 1992) e não é observada após a remediação, sugerindo uma reorganização das espécies de alumínio.

Nota-se também que as remediações ácidas resultam em menores intensidades nos sinais de alumínio nas posições tetraédricas, na faixa de 54 a 58 ppm, principalmente após a remediação com ácido sulfúrico. Dados da literatura (BEHERA e RAY, 2009) reportam a possibilidade de interconversão entre espécies tetraedrais e octaedrais da rede da zeólita e da matriz do catalisador após adsorção de certas moléculas.

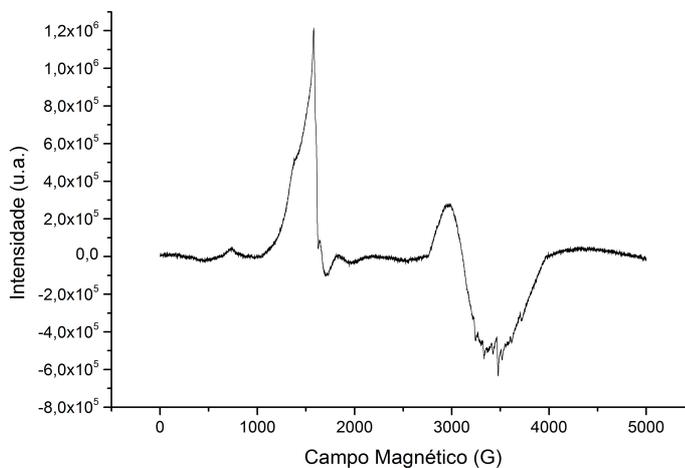
FIGURA 23 – ESPECTROS DE RMN MAS DE ^{27}Al DOS CATALISADORES A) E-CAT 3; B) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO SULFÚRICO; C) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO CÍTRICO; D) REMEDIADO 3 COM CITRATO DE SÓDIO



Os resultados de RMN estão condizentes com a literatura, conforme já relatado por Occelli et al. (2001), o espectro de Si do catalisador de equilíbrio apresentou apenas um pico de ressonância atribuído aos átomos de silício ligados entre si e a nenhum alumínio, enquanto o espectro de RMN de Al mostrou um aumento nas espécies fora da rede, já que a zeólita foi desaluminizada.

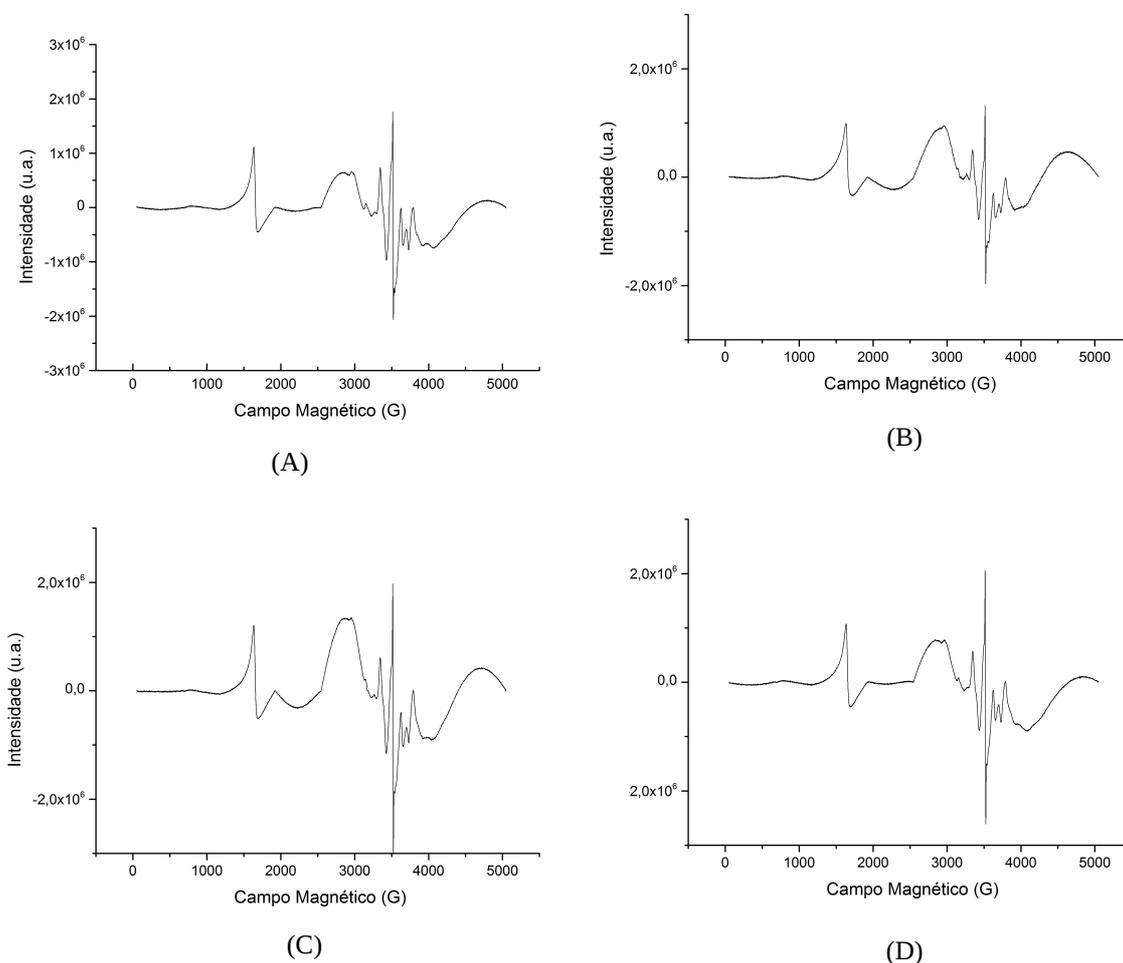
Através da ressonância paramagnética eletrônica, RPE, observou-se o espectro do catalisador virgem, na figura 24, que apresentou sinais da caulinita, presente na matriz, e de íons de ferro e de manganês, possivelmente encontrados como substituintes na estrutura dos aluminossilicatos da matriz.

FIGURA 24 – ESPECTRO DE RPE PARA AMOSTRA DE CATALISADOR VIRGEM



Os sinais da caulinita são observados em 600 G (fator $g = 9,0$) e 1600 G (fator $g = 4,3$) e são devidos a impurezas de íons de ferro trivalentes em domínios diluídos, em estruturas rômbricas derivadas de simetrias tetraédrica ou octaédrica. A linha larga em 3400 G ($g = 2,1$) é consequência da presença de íons de ferro trivalentes em domínios concentrados, possivelmente óxidos de ferro. São vistos também em $g = 2$, sinais estreitos de danos de radiação com formação de buracos de elétrons comuns em caulinitas. Esses buracos estão em ligações entre $\text{Si}^{\cdot\cdot}\text{O}$ e $\text{Al}^{\cdot\cdot}\text{O}$. Em torno de 3500 G aparecem 6 picos referentes à estrutura hiperfina do íon Mn^{2+} (GIANNONI, 1998), possivelmente encontrado como impureza na matriz argilosa. Os espectros dos catalisadores de equilíbrio e remediados do lote 3 são apresentados na figura 25.

FIGURA 25 – ESPECTRO DE RPE DE CATALISADORES DO LOTE 3: A) E-CAT 3; B) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO SULFÚRICO; C) REMEDIADO 3 COM ÁCIDO CÍTRICO; D) REMEDIADO 3 COM CITRATO DE SÓDIO



Após o uso e regeneração na refinaria, conforme figura 25.A, o espectro de um catalisador de equilíbrio ainda apresenta os sinais de Fe^{3+} em domínios diluídos, mas com menores intensidades. Na região de domínios concentrados os íons de ferro trivalente continuam, talvez com maior intensidade. Verifica-se agora a estrutura hiperfina típica da RPE do $^{55}\text{V}^{4+}$, com momento magnético nuclear, $I = 7/2$, o conjunto de oito linhas paralelas. Esses íons V^{4+} estão, muito provavelmente, como o oxidação vanádio - VO^{2+} . Assim a utilização do catalisador na unidade FCC, fez com que o mesmo fosse impurificado com íons vanádio. Como o vanádio pentavalente é silencioso para a espectroscopia de RPE, nada se pode dizer sobre a presença desse cátion por essa análise.

Após a eletrorremediação houve um abrandamento das linhas do vanádio, que pode ter sido convertido a V^{5+} (não ativo para RPE) ou pode ter sido removido durante o tratamento.

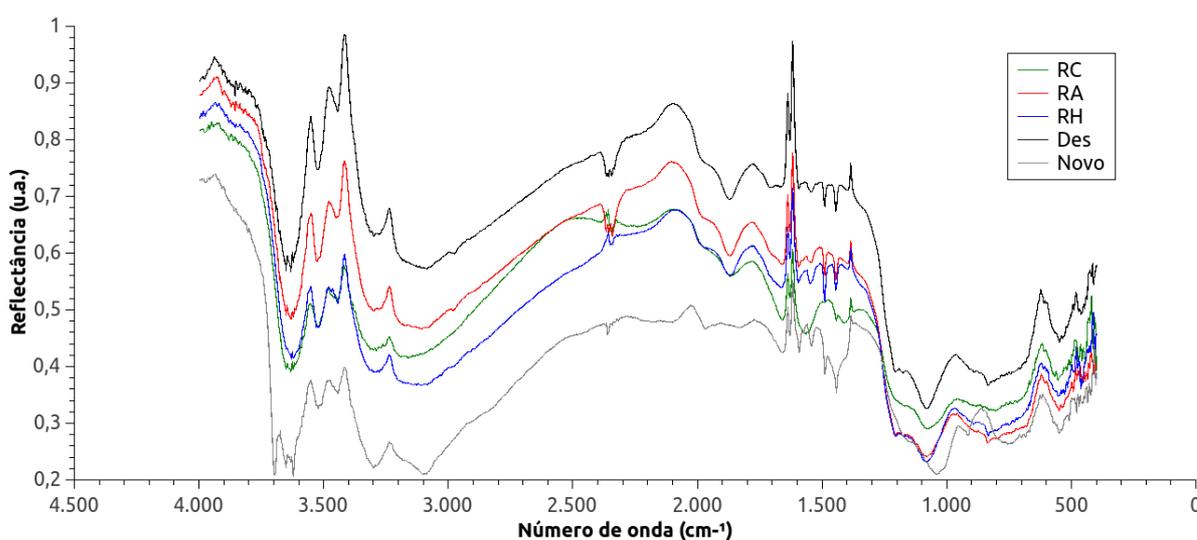
Quando foi utilizado ácido sulfúrico como eletrólito, o sinal de RPE dos íons VO^{2+} diminuiu um pouco de intensidade, ficando difícil se observar as linhas laterais do espectro paralelo do vanádio tetravalente. Os eletrólitos ácido cítrico e citrato de sódio praticamente não alteraram a intensidade da estrutura hiperfina do vanádio, reflexo de uma baixa remoção desse elemento.

O íon vanadilo (VO^{2+}) tem um elétron *d* desemparelhado fora das camadas eletrônicas fechadas, adquirindo a configuração eletrônica do gás nobre argônio. O íon V^{+4} é paramagnético, como outros metais de transição, e em complexos apresenta simetria C_{4v} , formando ligações coplanares entre seu íon e quatro oxigênios como ligantes equatoriais e o oxigênio do íon em coordenação axial acima do vanádio (GIANNONI, 1998).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DE ACIDEZ E ATIVIDADE CATALÍTICA

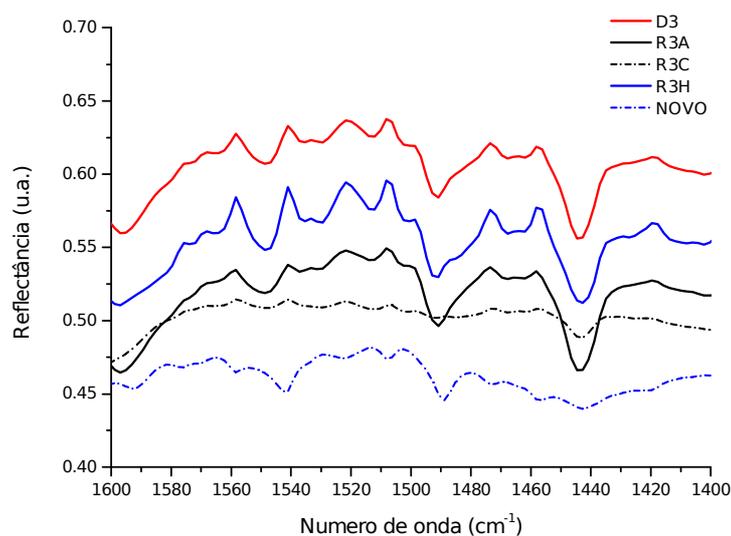
A caracterização por Infravermelho (IV) é apresentada na Figura 26. No espectro são mostradas as linhas referentes ao catalisador virgem (Novo), catalisador de equilíbrio (D), remediado com ácido sulfúrico (RH), remediado com ácido cítrico (RA) e remediado com citrato de sódio (RC) do Lote 3.

FIGURA 26 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE AMOSTRAS DE CATALISADOR DO LOTE 3



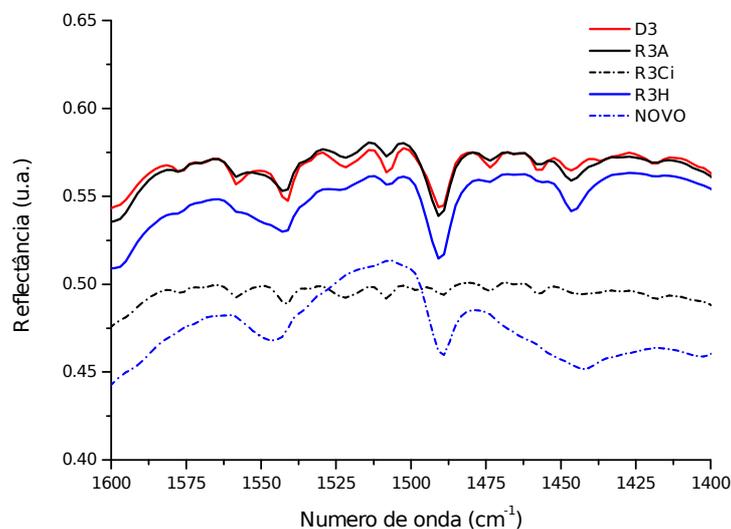
Os espectros contêm vários picos em comum, oriundos das vibrações características dos constituintes da zeólita: a vibração a 610 cm^{-1} corresponde às ligações entre tetraedros para formar o prisma hexagonal, a banda a 1100 cm^{-1} corresponde à vibração assimétrica da ligação T-O (T = Si ou Al) e a banda a 1530 cm^{-1} pode ser proveniente de acidez de Brønsted (ARAUJO, 1992). A diferença entre o espectro do catalisador novo (ausência de banda a 1790 cm^{-1}) e os espectros dos catalisadores de equilíbrio e/ou remediados sugerem uma banda de vibração correspondente ao coque remanescente na amostra, entre 3300 e 3620 cm^{-1} aparecem bandas de grupamentos OH. As amostras submetidas à adsorção de piridina apresentaram novas bandas, como pode ser visualizado na figura 27.

FIGURA 27 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO APÓS ADSORÇÃO DE PIRIDINA A 150 °C PARA O LOTE 3



As análises de IV com piridina adsorvida mostraram que mesmo o catalisador equilibrado possui acidez (B e L), porém de menor intensidade, já que na composição do lote existe uma mistura de idades de catalisador. A amostra remediada com citrato de sódio apresentou sinais mais fracos, tanto em 1444 cm^{-1} , indicando acidez de Lewis, quanto em 1555 cm^{-1} , correspondente ao ácido de Brønsted. As amostras remediadas com soluções ácidas apresentaram sinais mais intensos na região da piridina – foram observados picos da piridina ligada à ácidos de Lewis em 1444 cm^{-1} , piridina coordenada aos sítios ácidos (B e L) em 1490 cm^{-1} , e piridina ligada ao sítio de Brønsted entre 1540 e 1557 cm^{-1} . Na figura 28 são apresentados os resultados após tratamento térmico para dessorção de piridina a 350 °C .

FIGURA 28 – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO APÓS DESSORÇÃO DE PIRIDINA A 350 °C



Após a elevação de temperatura foi possível comparar a força dos sítios ácidos, pois apenas os sítios mais fortes de Brønsted seriam capazes de reter a piridina, denunciando que os sítios ácidos de Lewis são mais fracos. De maneira semelhante, os sinais da piridina são mais evidentes nas amostras remediadas com ácidos – o sinal da piridina coordenada aos sítios ácidos (B e L) aparece em 1490 cm^{-1} , e piridina ligada ao sítio de Brønsted em torno de 1550 cm^{-1} .

Após a remediação com citrato de sódio e tratamento a 350 °C não foi possível visualizar os sítios ácidos capazes de reter a piridina, somente ruído de fundo. Possivelmente isso ocorreu pela interação dos átomos de sódio com o catalisador, diminuindo sua acidez, além da não geração de sítios ácidos adicionais nas bordas das partículas como ocorreu após a utilização de eletrólitos ácidos, enquanto que nas remediações ácidas houve um incremento na acidez.

Na Tabela 8 apresentam-se os dados compilados dos ensaios com adsorção e dessorção de piridina nas diferentes temperaturas, também é apresentado o desvio padrão (S) referente às triplicatas.

TABELA 8 – INTENSIDADE DOS SÍTIOS ÁCIDOS PELA INTEGRAÇÃO DAS ÁREAS CORRESPONDENTES NOS GRÁFICOS DE IV E DESVIO PADRÃO (S) DE 3 AMOSTRAS

Amostras	NOVO	D3	S	R3H	S	R3A	S	R3C	S
T Dessorção	A1 – acidez de Bronsted								
T1	259	222,7	40,2	281,3	106,8	173,3	9,5	82,0	58,2
T2	293	152,0	34,9	180,0	66,0	119,3	98,7	35,0	36,5
T3	273	77,3	21,5	165,0	34,6	106,0	89,2	41,0	5,0
T4	293	106	49,5	141,0	24,8	120,5	116,7	-	-
	A3 – acidez de Lewis								
T1	188	375,7	156,4	406,6	149,3	370,0	205,4	98,0	48,5
T2	134	212,3	81,8	258,2	88,9	154,3	20,6	38,0	32,0
T3	52	72,0	32,2	166,2	26,6	77,7	27,5	30,3	9,5
T4	68	83	46,7	121	22,9	35,5	23,3	42	-

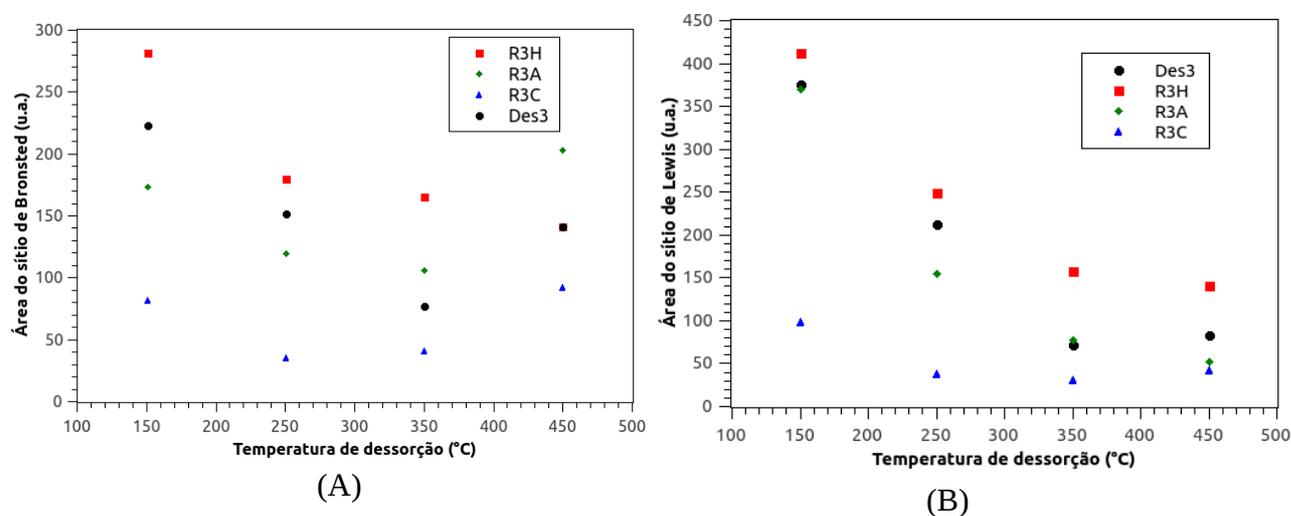
T1, T2, T3 e T4 correspondem a 150, 250, 350 e 450 °C respectivamente.

No catalisador novo a predominância é de ácidos de Brønsted bastante fortes, pois há pouca variação em sua intensidade com o incremento da temperatura. Os ácidos de Lewis estão em menor quantidade e são mais fracos, pois perdem força com o aumento da temperatura. Nos catalisadores de equilíbrio e remediados há uma inversão nos sítios ácidos, em todos esses casos os sítios de Lewis são mais abundantes que os de Brønsted, reflexo da desaluminização da zeólita e conseqüente geração de alumínio extra-rede, principal responsável pela acidez de Lewis.

Segundo Corma e Orchilles (2000) os ácidos de Lewis nas superfícies dos cristais zeolíticos são os primeiros sítios a entrar em contato com a carga de gasóleo; esses sítios vão promover a desidrogenação de parafinas formando olefinas. Essas olefinas favorecem o craqueamento das parafinas, contribuindo para o aumento da taxa de propagação das reações de quebra.

Os desvios encontrados após a realização das triplicatas são consideráveis, há que se levar em conta as heterogeneidades inerentes ao material em estudo, e a resposta da refletância difusa, onde a radiação sofre espalhamento ao interagir com as partículas. A figura 29 ilustra a variação entre a intensidade dos sinais da piridina adsorvida nas diferentes amostras em relação à temperatura de dessorção empregada.

FIGURA 29 – ÁREAS INTEGRADAS REFERENTES AOS SÍTIOS DE BRÖNSTED (A) E SÍTIOS DE LEWIS (B) EM RELAÇÃO À TEMPERATURA UTILIZADA PARA DESSORÇÃO DE PIRIDINA 150, 250, 350 e 450 °C, RESPECTIVAMENTE T1, T2, T3 e T4.

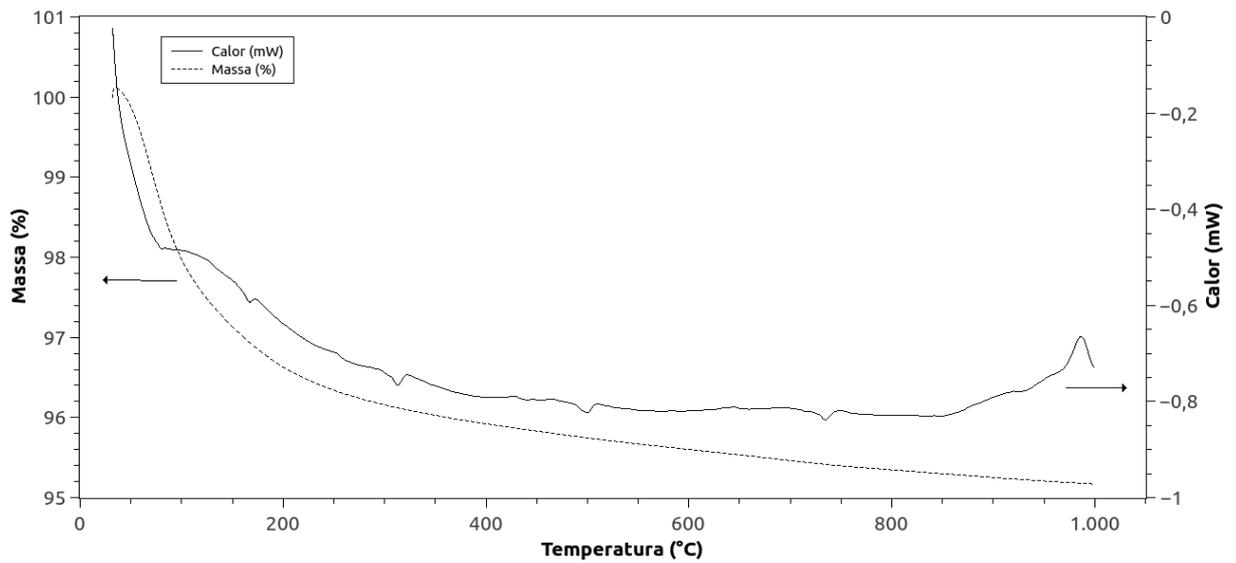


Em geral observa-se uma diminuição das áreas com o incremento da temperatura. No caso dos sítios ácidos de Brønsted resultantes das remediações ácidas, pode-se perceber uma variação menor com a temperatura, logo a acidez gerada é mais forte.

A temperatura de dessorção da piridina, pode variar desde a temperatura de 100 °C (GHESTI et al., 2007) ou ainda 150 °C (EMEIS, 1993) como também foi utilizado nesse trabalho; porém Thibault-Starzyk et al. (2004) alerta para piridina fisicamente adsorvida até temperaturas de 197 °C, o que pode mascarar a intensidade dos sítios ácidos abaixo de 200 °C. Assim as intensidades dos sítios ácidos após 250 °C são menos questionáveis e permitem verificar a efetividade do tratamento de eletrorremediação com eletrólitos ácidos na recuperação da acidez dos catalisadores de FCC.

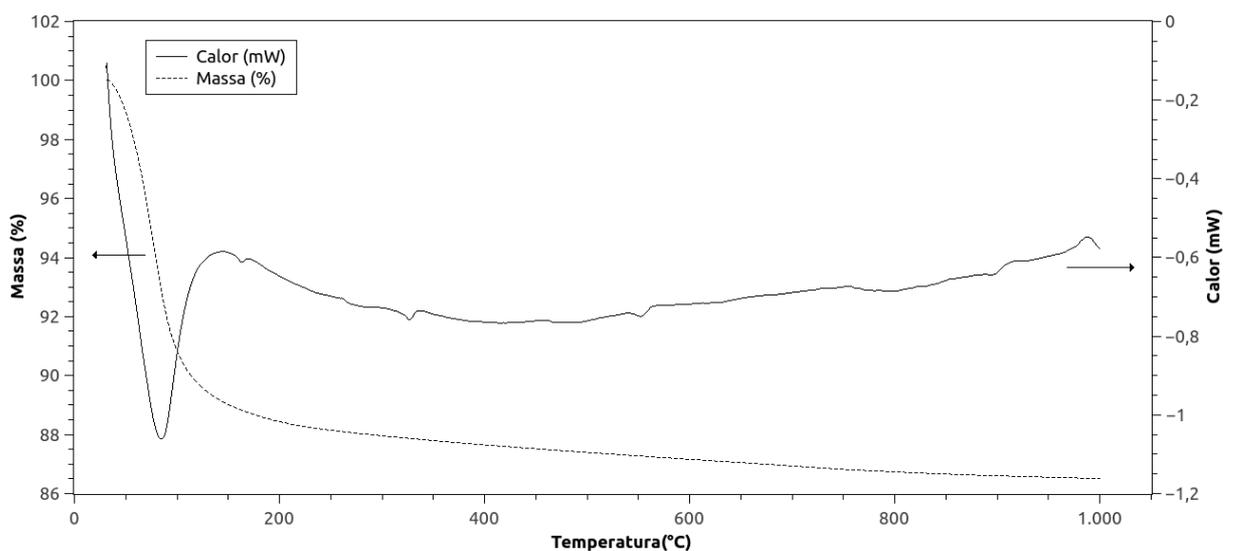
As análises de estabilidade térmica por DTA e variação termogravimétrica (TG) podem ser conferidas na figura 30 para uma amostra de catalisador de equilíbrio, e na figura 31 para uma amostra de catalisador remediado com ácido sulfúrico, por ser este o eletrólito mais agressivo para a estrutura do catalisador.

FIGURA 30 - CURVAS DE TG E DTA PARA O E-CAT 6



Para o e-cat nota-se um declínio acentuado de perda de água superficial e água de hidratação até os 200 °C, após essa temperatura há um declínio suave na massa da amostra até o final do ensaio, quando ocorre o pico exotérmico de degradação da estrutura em 986 °C.

FIGURA 31 - CURVAS DE TG E DTA PARA O CATALISADOR 6 REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO

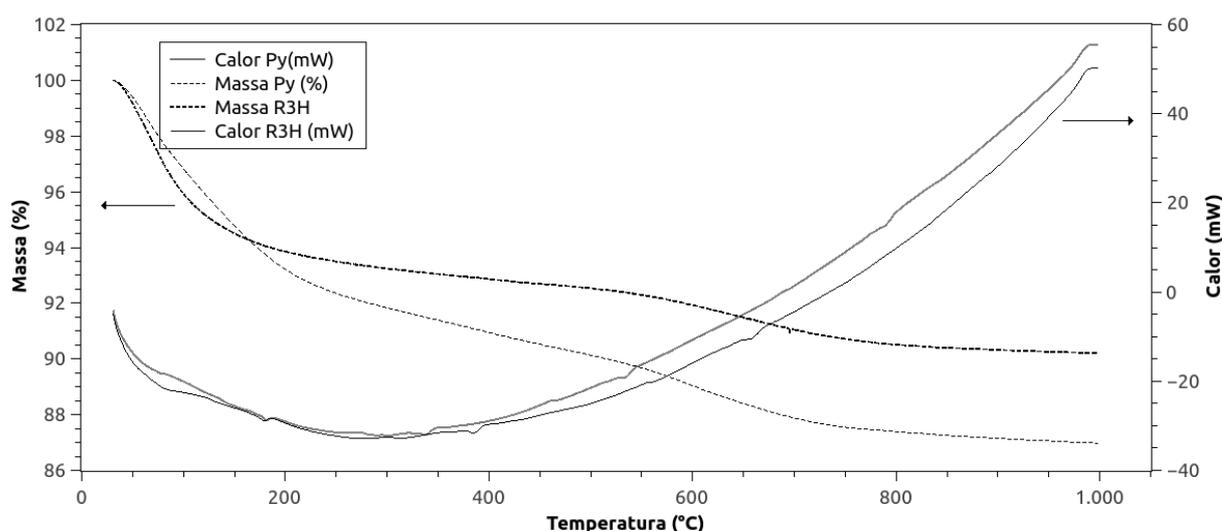


Para o catalisador remediado com ácido sulfúrico, o pico endotérmico em 85 °C foi

bastante pronunciado, relativo à perda de umidade. O pico exotérmico de degradação da estrutura foi em 988 °C. Na análise de Valt (2012) o pico de colapso da estrutura da zeólita foi em 967°C para o material equilibrado, enquanto para o material remediado com ácido sulfúrico foi em 984 °C. Ambas avaliações retornaram valores bastante semelhantes ao trabalho atual, indicando que a estabilidade térmica a seco do catalisador não foi alterada pela remediação.

A análise de TG também foi utilizada para acompanhar a dessorção de piridina em uma amostra remediada com ácido sulfúrico, conforme figura 32. A título de comparação foram plotados os gráficos de uma amostra com piridina (Py) e a mesma amostra sem a base adsorvida (R3H), para que se pudesse distinguir a perda de piridina da perda de umidade.

FIGURA 32 – CURVAS DE TG E DTA PARA AMOSTRAS COM E SEM PIRIDINA



A piridina não apresentou uma temperatura específica de dessorção, assim como a desidroxilação da amostra de referência (R3H). A variação de massa aconteceu em ampla faixa de temperaturas, estimada entre 200 e 700 °C, reflexo da variação de intensidade dos sítios ácidos – pode ser inferida a existência de sítios ácidos fracos, moderados e fortes, principalmente os sítios de Brønsted. A perda de massa para a amostra sem piridina foi de 9,57 %, enquanto para a amostra com piridina a variação foi de 12,78 %. Essa diferença (3,20 %) correspondeu a 0,77 mg de piridina adsorvida em 24 mg de amostra. Considerando o peso molecular da piridina de 79,101 g/mol, pode-se estimar que foram adsorvidos 9,7 μmoles de piridina.

Finalmente, a avaliação da atividade catalítica, conforme Tabela 9, que foi obtida em experimento com relação catalisador/óleo fixa em 5 %. De maneira semelhante ao que foi exposto no trabalho de Valt (2012), não foram realizados testes para o catalisador novo, uma vez que o interesse da pesquisa é o aumento de produtividade do catalisador de equilíbrio. Além disso, o que domina a atividade e seletividade da unidade comercial é justamente o catalisador equilibrado, que está em muito maior quantidade que o catalisador virgem.

TABELA 9 - CONVERSÃO NORMALIZADA DE GASÓLEO E PRINCIPAIS PRODUTOS FORMADOS

	D4	R4H	Variação %	R4C	Variação %
Conversão %	100,0	93,1	-6,9	100,2	0,2
Coque %	100,0	137,0	37,0	68,6	-31,4
Hidrogênio %	100,0	78,9	-21,1	34,9	-65,1
GLP %	100,0	103,1	3,1	106,4	6,4
Gasolina %	100,0	77,6	-22,4	108,2	8,2
LCO %	100,0	98,1	-1,9	94,1	-5,9
Fundos %	100,0	130,6	30,6	106,9	6,9

Os dados mostram que a remediação com ácido sulfúrico resultou em uma conversão global 6,9 % inferior ao catalisador equilibrado, a geração de coque, de GLP e de fundos foi superior em 37 %, 3,7 % e 30,6 %, respectivamente, enquanto a geração de hidrogênio, gasolina e moléculas de peso médio (LCO) foi inferior em 21,1 %, 22,4 % e 1,9 %, respectivamente.

Em contrapartida, a remediação com citrato de sódio resultou em uma conversão global praticamente idêntica ao desativado de partida, porém com menor geração de coque, de hidrogênio e moléculas de peso médio (LCO), inferior em 31,4 %, 65,1 % e 5,9% respectivamente, já a geração de GLP, gasolina e produtos de fundo foi superior em 6,4 %, 8,2 % e 6,9 % respectivamente.

Assim sendo, as características positivas anteriormente discutidas como benefícios da remediação ácida, como ganhos na área superficial, melhoras na cristalinidade, remoção de metais e acidez superior resultaram em uma taxa global de conversão inferior ao material de partida (E-cat 4). A remediação com ácido sulfúrico incrementou bastante a acidez, resultando em elevada atividade, porém pouca seletividade, gerando mais moléculas de baixo peso molecular, como o GLP e também uma grande produção de moléculas pesadas, como as moléculas de fundo e coque, constituindo uma gama de produtos, de modo geral, menos

rentáveis. Possivelmente a remoção de lantanídeos (cerca de 77 %) provocada pela remediação ácida prejudicou a atividade catalítica, pois conforme foi mencionado por Sousa-Aguiar et al. (2013) os elementos terras raras tem grande influência sobre a força ácida e atividade catalítica nos catalisadores de FCC.

Entretanto, a remediação com citrato de sódio teve uma conversão global bastante próxima ao material de partida (e-cat 4), porém com uma geração bem menor do indesejável coque, e ganhos na geração de GLP e gasolina, produtos com grande aceitação e rentabilidade no mercado interno. Para essa amostra a remoção de lantanídeos (cerca de 12,6 %) foi inferior, resultando em um melhor desempenho na conversão.

Ambas amostras remediadas tiveram menor geração de hidrogênio em comparação ao desativado, possivelmente pela remoção dos metais contaminantes na remediação, haja vista que esses metais são, em grande parte, promotores de desidrogenação.

No trabalho de Valt (2012) o catalisador remediado com ácido sulfúrico apresentou uma taxa de conversão superior em 6% em relação ao equilibrado inicial, e também resultou numa maior seletividade para formação de produtos leves, como propileno, etileno e GLP, o que foi explicado pela presença de um aditivo químico no catalisador original que favoreceria a produção de olefinas leves. Nesse caso, (remediação com ácido sulfúrico) também se formaram produtos leves porém com maior geração de coque.

De acordo com Xin-Mei e Zi-Feng (2001), durante o início do craqueamento de catalisadores tratados com ácido, a atividade catalítica é elevada e acarreta em uma grande desativação por coque. Porém sítios ácidos internos à estrutura não são afetados da mesma maneira, gerando um gradiente na distribuição da acidez. Sendo assim, esse gradiente favoreceria a geração de GLP em sítios ácidos mais fortes localizados nos microporos, enquanto produtos mais pesados, como diesel e LCO seriam formados nos mesoporos.

Os mesmos autores recomendam o tratamento com ácido cítrico para o aumento de porosidade. Esse tratamento também acarreta em desaluminização das superfícies, que avança lentamente da superfície externa em direção ao interior das partículas de catalisador, por conta das moléculas volumosas de ácido cítrico. Essa variação também ocorre na eletrorremediação, pois o tratamento é mais eficaz nas superfícies externas, conforme as análises de BET e do trabalho de Valt (2012).

Em artigo de Cho et al., (2001), onde foram avaliados diversos métodos para regeneração de catalisadores equilibrados (conforme seção 2.6), os resultados de conversão de gasóleo mostraram que métodos muito agressivos ao catalisador resultaram em taxas menores de conversão, ainda que houvesse expressiva remoção de metais contaminantes. Nesse mesmo

artigo os melhores resultados foram obtidos após lavagem com soluções de ácido cítrico ou ácido oxálico que possibilitaram a regeneração dos sítios ácidos. Em geral o aumento das taxas de conversão foi acompanhado de maior geração de hidrocarbonetos gasosos e coque, pois há um aumento na atividade catalítica global.

Os bons resultados de conversão para a remediação com citrato de sódio atestam para os benefícios da aplicação do potencial elétrico e desse eletrólito durante os experimentos. Ainda que possa haver presença de eletrólito residual, esses catalisadores tiveram um bom desempenho no retorno ao craqueamento.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se estabelecer objetivos distintos quanto ao tipo de eletrorremediação realizada. O uso de eletrólitos fortes, como é o caso do ácido sulfúrico, favorece a remoção de elementos metálicos, como os contaminantes vanádio, níquel e ferro, porém remove também mais de 90 % do lantânio, deixando a estrutura do catalisador mais susceptível a degradação hidrotérmica durante os ciclos de regeneração do catalisador na refinaria. Além disso, a elevada acidez resultante incrementa em muito a atividade catalítica, causando perda de seletividade e geração de coque. Assim esse tipo de remediação pode ser vantajoso quando vislumbra-se o potencial de recuperação de metais no extrato lixiviado.

O uso de eletrólitos básicos ou de baixa acidez promove remoção moderada de elementos metálicos, contribuindo para a desobstrução de sítios ácidos do catalisador. O catalisador remediado com citrato de sódio apresentou bons resultados nos ensaios de atividade catalítica, demonstrando potencial de retorno à refinaria. Porém, ainda há muito a ser estudado em relação às condições ótimas da remediação, pois o uso do citrato de sódio está impactando negativamente nos resultados de DRX e também está contaminando o catalisador com sódio, que pode ter efeitos nocivos durante o craqueamento.

Quanto à ocupação dos cátions de compensação na estrutura da zeólita, pode-se comparar os raios iônicos e número de coordenação que as espécies metálicas apresentam. Inicialmente presente como único cátion na estrutura da zeólita, o lantânio, La^{+3} , tem raio iônico de 1,03 Å e número de coordenação (nc) 6, o sódio, Na^{+} , tem raio iônico de 1,02 Å e nc 6, o níquel, Ni^{+2} , tem raio iônico de 0,69 Å e nc 6, e o vanádio, dependendo de seu estado de oxidação pode ter os seguintes raios iônicos, V^{+3} (0,74 Å), V^{+4} (0,6 Å) ou V^{+5} (0,59 Å), também com nc 6. Portanto, não há impedimento espacial, nem eletrostático para que sódio, níquel ou vanádio ocupem posições na rede da zeólita.

Quanto à remoção ou não dos metais contaminantes pela eletrorremediação, esta depende da energia de ligação dos compostos formados entre os metais e o catalisador, do potencial elétrico utilizado e da mobilidade e facilidade de ionização dos metais. Segundo dados da literatura (BUSCA al., 2014) o níquel é encontrado preferencialmente na forma de aluminatos – $Ni_xAl_2O_{3+x}$, ligado à alumina da matriz, o que explicaria a baixa remoção de níquel em todas as remediações. O sódio, apesar de estar presente como contaminante minoritário nas correntes de petróleo, após a remediação com citrato de sódio, torna-se abundante, e pode ocupar sítios da zeólita, pois apresenta raio iônico bem próximo ao lantânio.

O vanádio, segundo análises de EPR, encontra-se no estado de oxidação +4, e possui maior mobilidade iônica, podendo ocupar sítios zeolíticos. O vanádio removido na remediação estava, muito provavelmente, adsorvido fisicamente nas cavidades do catalisador e/ou como cátion de compensação na estrutura da zeólita, enquanto o vanádio não removido pode estar imobilizado pela ação das trapas, formando ligações iônicas com a matriz, tanto nas aluminas quanto nas posições octaédricas nos argilominerais. O artigo de Liu et al., (2004) confirmou a possibilidade de ligações de vanádio com aluminossilicatos, demonstrando que os contaminantes interagem preferencialmente com a matriz do catalisador, formando compostos estáveis e dificultando sua remoção.

5. CONCLUSÕES

Através da metodologia empregada foram analisadas amostras de catalisador equilibrado de FCC tratadas por remediação eletrocinética. As imagens de MEV e os parâmetros obtidos por DRX confirmaram a manutenção da estrutura do material, enquanto os resultados de FRX e EDS mostraram a remoção de percentuais variáveis de elementos contaminantes.

De maneira geral os resultados sugerem a reorganização de cátions ligados à estrutura do catalisador, seja na zeólita ou na matriz. O tratamento ácido recuperou uma parcela da cristalinidade, da relação Si/Al, da área superficial e também favoreceu a retirada de contaminantes metálicos e lantanídeos, enquanto o tratamento com citrato de sódio foi mais brando, apresentou resultados medianos na maior parte das análises, teve menor influência sobre os cátions metálicos, porém manteve a proporção entre o alumínio nas posições tetraedrais/octaedrais.

As espécies extra-rede de alumínio se mostraram presentes em todas as amostras desativadas e remediadas. Após as remediações ácidas houve um decréscimo no teor de alumínio, verificado por FRX, e confirmado por RMN, indicando uma lixiviação seletiva de espécies de alumínio em coordenação tetraédrica, possivelmente alumina amorfa da matriz. Porém não houve prejuízos para a acidez de Lewis, indicada pelos ensaios com piridina.

A remoção de metais (principalmente vanádio e lantânio) dos catalisadores foi avaliada por FRX e EDS; e se mostrou influenciada pela força do eletrólito e pelo campo elétrico aplicado. A remoção de vanádio também contribui para a acidez e atividade catalítica, pois este elemento poderia estar neutralizando o sítio ácido. A RPE indicou que o vanádio encontra-se no estado de oxidação +4, podendo formar estruturas octaédricas com os oxigênios da rede.

A reorganização dos contaminantes e a interação com o eletrólito pode ser vista como uma reação de troca iônica, onde a remoção do lantânio da zeólita gera um desbalanceamento eletrônico, já que esta pode alojar cátions de compensação. Essas posições poderiam estar sendo ocupadas por átomos de alumínio ou vanádio e na remediação alcalina pelo sódio.

A remediação ácida, apesar de ser mais favorável em relação à disponibilização de área superficial e aumento da acidez, gerou mais coque e produtos de fundo nos testes de conversão. A remediação alcalina não apresentou bons resultados nos ensaios com a piridina,

porém apresentou bons resultados nos testes de conversão. Há que se considerar as limitações desse ensaio, onde a absorção de piridina é conduzida a temperatura ambiente e podem haver impedimentos estéricos pela presença do citrato de sódio, enquanto nos ensaios de conversão a atividade catalítica é avaliada em temperaturas elevadas e a carga é fluidizada. Os ensaios de acidez com adsorção de piridina não podem ser utilizados como único parâmetro na avaliação de retorno de atividade catalítica, mas devem ser considerados em conjunto com outras técnicas.

Assim a recuperação da atividade catalítica dos catalisadores após a eletrorremediação pode se dar pelo aumento da área superficial, verificada por BET, e também pelo efeito do campo elétrico, mobilizando os metais contaminantes que estariam neutralizando os sítios ativos, dessa forma foi possível melhorar a acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos disponíveis para catálise.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomendam-se estudos que envolvam metodologias teóricas para avaliação em nível molecular dos sistemas envolvidos. Como exemplo podem-se citar os métodos teóricos que podem ser avaliados em quatro níveis de complexidade: mecânica molecular, semi-empírico, *ab initio* e híbridos.

Outra possibilidade é o estudo da estrutura cristalina por Difração de Raios X com refinamento matemático pelo método de Rietveld, que poderia obter uma melhor resolução espacial dos cátions de compensação na estrutura da zeólita.

Em relação à Eletrorremediação recomenda-se testar outros eletrólitos, como ácidos orgânicos de baixo peso molecular, para que não haja obstrução da porosidade, como os ácidos oxálico e acético; outra possibilidade seria utilizar hidróxido de amônio, pois assim, se houvesse troca iônica com amônia esta poderia ser evacuada após tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

- ACAR, Y. B., GALEB, R. J., ALSHAWABKEH, A. N., MARKS, R. E., PUPPALA, W., BRICKAD, M., PARKERE, R. (1995). Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, 40.
- ARAÚJO, Antonio Souza de. *Influência de terras raras nas propriedades e atividade catalítica da zeólita Y*. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, 1992.
- BAERLOCHER, C., McCUSKER, L. B., OLSON, D. H. (2007). *Atlas of zeolite framework types* (6^aed.). Amsterdam: Elsevier Ltd.
- BAPTISTA, A. *Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- BARTHOMEUF, D. (1987). Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis. *Materials Chemistry and Physics*, 49–71.
- BAUGIS, G. L., BRITO, H. F., de OLIVEIRA, W., RABELLO de CASTRO, F., SOUSA-AGUIAR, E. F. (2001). The luminescent behavior of the steamed EuY zeolite incorporated with vanadium and rare earth passivators. *Microporous and Mesoporous Materials*, 49(1-3), 179–187.
- BEHERA, B., RAY, S. S. (2009). Structural changes of FCC catalyst from fresh to regeneration stages and associated coke in a FCC refining unit: A multinuclear solid state NMR approach. *Catalysis Communications*, 141, 195–204.
- BEHERA, B., RAY, S. S., SINGH, I. D. Chapter 12 NMR Studies of FCC Feeds, Catalysts and Coke In: **Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations**. M.L. Occelli (Ed.) Elsevier B.V, 2007.
- BLASCO, T., CORMA, A, MARTINEZ-TRIGUERO, J. (2006). Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. *Journal of Catalysis*, 237(2), 267–277.
- BORGES, L. D. (2011). *Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólitas Y desaluminizadas: investigação das interações fluido-sólido*. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Brasília, 2011.
- BRUSTOLON, M., GIAMELLO, E. (2009). *ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE - A Practitioner's Toolkit* (p. 453).
- BUSCA, G., RIANI, P., GARBARINO, G., ZIEMACKI, G., GAMBINO, L., MONTANARI, E., MILLINI, R. (2014). The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. *Applied Catalysis A, General*, 486, 176–186.
- BUURMANS, I. L. C., SOULIMANI, F., RUIZ-MARTÍNEZ, J., Van der BIJ, H. E., WECKHUYSEN, B. M. (2013). Structure and acidity of individual Fluid Catalytic

Cracking catalyst particles studied by synchrotron-based infrared micro-spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*, 166, 86–92.

- CASTAÑO, P., ELORDI, G., OLAZAR, M., AGUAYO, A. T., PAWELEC, B., BILBAO, J. (2011). Insights into the coke deposited on HZSM-5, H β and HY zeolites during the cracking of polyethylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1-2), 91–100.
- CERQUEIRA, H. S., Caeiro, G., Costa, L. (2008). Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 292, 1–13.
- CHEN, C., YU, J., YOZA, B. A, LI, Q. X., WANG, G. (2015). A novel “wastes-treat-wastes” technology: Role and potential of spent fluid catalytic cracking catalyst assisted ozonation of petrochemical wastewater. *Journal of Environmental Management*, 152C, 58–65.
- CHEN, F. R., DAVIS, J. G., FRIPIAT, J. J. (1992). Aluminum Coordination and Lewis Acidity in Transition Aluminas. *Journal of Catalysis*, 278, 263–278.
- CHEN, H., TSENG, Y., HSU, K. (2004). Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement & Concrete Composites*, 26, 657–664.
- CHO, S. I., JUNG, K. S., WOO, S. I. (2001). Regeneration of spent RFCC catalyst irreversibly deactivated by Ni, Fe, and V contained in heavy oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33(3), 249–261.
- CORDEIRO, G. A. *Desenvolvimento de metodologias espectroscópicas multivariadas para quantificação de fármacos em formas farmacêuticas*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- CORMA, A., ORCHILLES, A. V. (2000). Current views on the mechanism of catalytic cracking. *Microporous and Mesoporous Materials*, 36, 21–30.
- CREPLIVE, M. R. *Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- CRUYWAGEN, J. J., ROHWER, E. A., WESSELS, G. F. S. (1995). Molybdenum (VI) complex formation – 8. Equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with citrate. *Polyhedron*, 14(23).
- DENIZ, A. B. D. C. *Estudo de parâmetros de um projeto de reator eletrocínético para a recuperação de vanádio de catalisadores provenientes da unidade de FCC*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.
- DÍAZ, F. R. V., SANTOS, P. de S. (2001). Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. *Quim. Nova*, 24(3), 345–353.
- DIMITRIJEVIC, R., LUTZ, W., RITZMANN, A. (2006). Hydrothermal stability of zeolites: Determination of extra-framework species of H-Y faujasite-type steamed zeolite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(8), 1741–1748.

- DU, X., GAO, X., ZHANG, H., LI, X., LIU, P. (2013). Effect of cation location on the hydrothermal stability of rare earth-exchanged Y zeolites. *Catalysis Communications*, 35, 17–22.
- EMEIS, C. A. (1993). Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 141, 347–354.
- ESCOBAR, A. S., PEREIRA, M. M., PIMENTA, R. D. M., LAU, L. Y., CERQUEIRA, H. S. (2005). Interaction between Ni and V with USHY and rare earth HY zeolite during hydrothermal deactivation. *Applied Catalysis*, 286, 196–201.
- ESQUIVEL, D., CRUZ-CABEZA, A. J., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C., ROMERO-SALGUERO, F. J. (2011). Local environment and acidity in alkaline and alkaline-earth exchanged β zeolite: Structural analysis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 142(2-3), 672–679.
- FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. (1987). *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- GAVRILESCU, M., PAVEL, L. V., CRETESCU, I. (2009). Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 475–510.
- GHESTI, G. F., de MACEDO, J. L., PARENTE, V. C. I., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L. (2007). Investigation of pyridine sorption in USY and Ce/USY zeolites by liquid phase microcalorimetry and thermogravimetry studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 100(1-3), 27–34.
- GIANNONI, R. A. *Aplicações de RPE ao estudo de metais de transição em moléculas covalentes, catalisadores e solos*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
- GIL, V. M. S., GERALDES, C. F. G. C. (2002). *Ressonância Magnética Nuclear* (2ª ed.). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- GODOI, L. de. (2016). *Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC)*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- GONZALES, A. M., ARROYO, P. A. (2001). Influência da acidez na síntese do MTBE sobre zeólitas Beta modificadas. *Acta Scientiarum*, 23(1997), 1407–1414.
- GUARACHO, V. V. *Remediação eletrocinética de chumbo e níquel*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- GUISNET, M., RIBEIRO, F. R. (2004). *Zeólitos - Um nanomundo a serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- HAITAO, S., ZHIJIAN, D., YUXIA, Z., HUIPING, T. (2011). Effect of coke deposition on

the remaining activity of FCC catalysts during gas oil and residue cracking. *Catalysis Communications*, 16(1), 70–74.

- IRYODA, K. I. *Estudo da influência da caolinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- ROSENBACH, N. Jr. *A natureza das espécies envolvidas nas reações catalisadas por zeólitas*. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- KLEIN, C., DUTROW, B. (2012). *Manual de Ciência dos Minerais* (23 ed.). Porto Alegre: Bookman.
- LI, G., YANG, X., LIANG, L., GUO, S. (2012). Evaluation of the potential redistribution of chromium fractionation in contaminated soil by citric acid/sodium citrate washing. *Arabian Journal of Chemistry*.
- LIN, L., QIU, C., ZHUO, Z., ZHANG, D., ZHAO, S., WU, H., HE, M. (2014). Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5. *Journal of Catalysis*, 309, 136–145.
- LIU, C., DENG, Y., PAN, Y., ZHENG, S., GAO, X. (2004). Interactions between heavy metals and clay matrix in fluid catalytic cracking catalysts, *Applied Catalysis A: General* 257, 145–150.
- LÓNYI, F., VALYON, J., PÁL-BORBÉLY, G. (2003). A DRIFT spectroscopic study of the N₂ adsorption and acidity of H-faujasites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66(2-3), 273–282.
- LIÓPEZ-FONSECA, R., RIVAS, B. de, GUTIÉRREZ-ORTIZ, J. I., GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. (2002). Characterisation of the textural properties of chemically dealuminated Y zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 717–722.
- LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. (2001). Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, 24(6), 885–892.
- MARTINS, A., SILVA, J. M., RIBEIRO, M. F. (2013). Influence of rare earth elements on the acid and metal sites of Pt/HBEA catalyst for short chain n-alkane hydroisomerization. *Applied Catalysis A: General*, 466, 293–299.
- MARTINS, T. S., ISOLANI, C. (2005). Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, 28(1), 111–117.
- MATHIEU, Y., CORMA, A., ECHARD, M., BORIES, M. (2014). Single and combined Fluidized Catalytic Cracking (FCC) catalyst deactivation by iron and calcium metal–organic contaminants. *Applied Catalysis A: General*, 469, 451–465.
- MAXWELL, I. E., STORK, W. H. J. (2001). Cap 17 - Hydrocarbon processing with zeolites. In H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (pp. 747–819). Elsevier Science.

- MENDONÇA, L. A. de. (2005). *Estudo de viabilidade técnica de recuperação de metais a partir de zeólitas comerciais desativadas*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- MONTANARI, T., FINOCCHIO, E., BUSCA, G., GENO, V., KENNEDY, P. J. F. (2011). Infrared Spectroscopy of Heterogeneous Catalysts : Acidity and Accessibility of Acid Sites of Faujasite-Type Solid Acids, **Journal of Physical Chemistry C**, 937–943.
- MOTA, C. J. A. (2000). Íons Carbônio. **Química Nova**.
- O novo ouro. (2013, December). *Ciência Hoje*, 22–27.
- OCCELLI, M. L., AUROU, A., KALWEI, M., WKER, A., ECKERT, H. (2001). The use of microcalorimetry and solid state nuclear magnetic resonance (NMR) to study the effects of post-synthesis treatments on the acidity and framework composition of several HY-type zeolites, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 210(Iv), 41–58.
- OCCELLI, M. L., KALWEI, M., WÖLKER, A., ECKERT, H., AUROUX, A., GOULD, S. A. C. (2000). The Use of Nuclear Magnetic Resonance , Microcalorimetry , and Atomic Force Microscopy to Study the Aging and Regeneration of Fluid Cracking Catalysts. **Journal of Catalysis**, 196, 134–148.
- OCCELLI, M. L., VOIGT, U., ECKERT, H. (2004). The use of solid state nuclear magnetic resonance (NMR) to study the effect of composition on the properties of equilibrium fluid cracking catalysts (FCCs). **Applied Catalysis A: General**, 259, 245–251.
- PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M. V, VELÁZQUEZ, S. (2003). Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, 33, 603–609.
- PEDRAZZOLI, C. D. *Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos industriais*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- PINTO, F. V., ESCOBAR, A. S., de OLIVEIRA, B. G., LAM, Y. L., CERQUEIRA, H. S., LOUIS, B., PEREIRA, M. M. (2010). The effect of alumina on FCC catalyst in the presence of nickel and vanadium. **Applied Catalysis A: General**, 388(1-2), 15–21.
- PSARRAS, A. C., ILIOPOULOU, E. F., NALBANDIAN, L., LAPPAS, A. A., POUWELS, C. (2007). Study of the accessibility effect on the irreversible deactivation of FCC catalysts from contaminant feed metals. **Catalysis Today**, 127(1-4), 44–53.
- PU, X., LIU, N., SHI, L. (2015). Acid properties and catalysis of USY zeolite with different extra-framework aluminum concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, 201, 17–23.
- REDDY, C. R., BHAT, Y. S., NAGENDRAPPA, G., PRAKASH, B. S. J. (2009). Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. **Catalysis Today**, 141, 157–160.

- RUTHVEN, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley e Sons.
- SANCHES, L. S., DOMINGUES, S. H., CARUBELLI, A., MASCARO, L. H. (2003). Electrodeposition of Ni–Mo and Fe–Mo Alloys from Sulfate-Citrate Acid Solutions. *J Braz. Chem. Soc.*, 14(4), 556–563.
- SANDOVAL-DÍAZ, L.-E., MARTÍNEZ-GIL, J.-M., TRUJILLO, C. A. (2012). The combined effect of sodium and vanadium contamination upon the catalytic performance of USY zeolite in the cracking of n-butane: Evidence of path-dependent behavior in Constable–Cremer plots. *Journal of Catalysis*, 294, 89–98.
- SANTOS, P. de S. (1975). *Tecnologia de Argilas, aplicada às argilas brasileiras*. São Paulo: Edgard Blucher.
- SCHERZER, J. (1993). Correlation between catalyst formulation and catalytic properties. In J. J.S. Magee and M.M. Mitchell (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 76, pp. 145–182). Elsevier B.V.
- SCHULTZ, D. R. *Recuperação de Metais Pesados (Pb, Cu e Ni) de Efluentes Industriais Utilizando Reator Eletroquímico de Leito Particulado*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- SILVESTRE, Á. H. de O., VIEIRA, E. B., BARRETO, L. S. (2012). Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc). *Bolsista de Valor*, 2, 63–75.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. (2002). *Princípios de análise instrumental* (5ª ed). Porto Alegre: Bookman.
- SOMORJAI, G. A. (1993). *Introduction to surface chemistry and catalysis*. New York: John Wiley & Sons.
- SOUSA-AGUIAR, E. F., TRIGUEIRO, F. E., ZOTIN, F. M. Z. (2013). The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. *Catalysis Today*, 218-219, 115–122.
- STÖCKER, M., TANGSTAD, E., AAS, N., MYRSTAD, T. (2000). Quantitative determination of Ni and V in FCC catalysts monitored by ESR spectroscopy, *Catalysis Letters*, 69, 223–229.
- SU, N., FANG, H., CHEN, Z., LIU, F. (2000). Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, 30, 1773–1783.
- TASHIMA, M. M., AKASAKI, J. L., CASTALDELLI, V. N., SORIANO, L., MONZÓ, J., PAYÁ, J., BORRACHERO, M. V. (2012). New geopolymeric binder based on fluid catalytic cracking catalyst residue (FCC). *Materials Letters*, 80, 50–52.
- THIBAUT-STARZYK, F., GIL, B., AIELLO, S., CHEVREAU, T., GILSON, J.-P. (2004). In situ thermogravimetry in an infrared spectrometer: an answer to quantitative spectroscopy of adsorbed species on heterogeneous catalysts. *Microporous and*

Mesoporous Materials, 67(1), 107–112.

THOMAS, J. M. (2011). The principles of solid state chemistry hold the key to the successful design of heterogeneous catalysts for environmentally responsible processes.

Microporous and Mesoporous Materials, 146(1-3), 3–10.

VALT, R. B. G. *Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

VAN der BIJ, H. E. *Phosphatation of Zeolites: A Combined Spectroscopy, Microscopy and Catalysis Study*. Utrecht University, 2014.

VERMEIREN, W., GILSON, J.-P. (2009). Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis*, 52, 1131–1161.

WHITE, J. L., TRUITT, M. J. (2007). Heterogeneous catalysis in solid acids. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 51(2), 139–154.

XIN-MEI, L., ZI-FENG, Y. (2001). Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification. *Catalysis Today*, 68(1-3), 145–154.

YANG, S., CHEN, Y., LI, C. (1994). The interaction of vanadium and nickel in USY zeolite. *Zeolites* 15, 2449(94).

YEUNG, A. T., HSU, C., MENON, R. M. (1997). Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 55, 221–237.

ZATTA, L. *Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

APÊNDICES

1. DEMONSTRATIVO PARA CÁLCULOS A PARTIR DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X

1.1 Cálculo do parâmetro de rede

$$a_0 = [(d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (\text{Equação 4})$$

Planos padrão	
d	$h^2+k^2+l^2$
[533]	43
[642]	56
[555]	75

Amostra	d	d^2	$d^2 \cdot (h^2+k^2+l^2)$	Raiz	a_0 Média
Novo	3,7703	14,21516	611,25196987	24,724	24,71
	3,3015	10,8999	610,394526	24,706	
	2,8521	8,134474	610,08558075	24,700	
D3	3,708	13,74926	591,218352	24,314982	24,32
	3,25	10,5625	591,5	24,320773	
	2,8073	7,880933	591,06999675	24,3119312	
R3H	3,7104	13,76707	591,98393088	24,3307199	24,49
	3,2488	10,5547	591,06328064	24,311793	
	2,8675	8,222556	616,69171875	24,8332785	
R3A	3,7156	13,80568	593,64438448	24,3648186	24,51
	3,2523	10,57746	592,33749624	24,3379846	
	2,868	8,225424	616,9068	24,8376086	
R3C	3,7144	13,79677	593,26099648	24,3569497	24,36

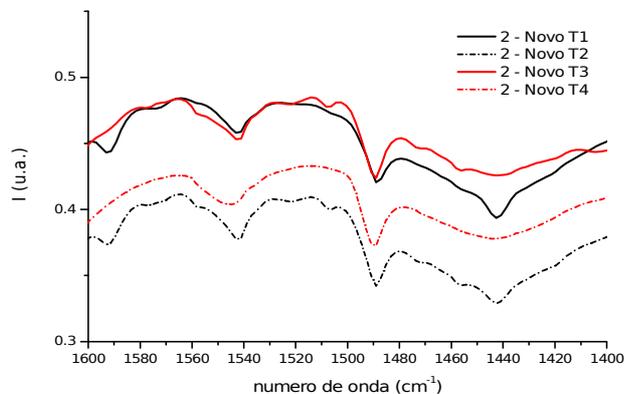
1.2 Cálculo da Cristalinidade

Informações obtidas com o Software Crystallographica, a partir dos planos recomendados pela ASTM D 3906-80 (planos [331], [333], [440], [533], [648], [660], [555], [664]).

Amostra	d	Altura pico	Largura meia altura	Intensidade Altura*Largura	Somatória	Cristalinidade %
Novo	5,6832	642	0,122	78,324	381,144	100
	4,7644	335	0,128	42,88		
	4,3739	441	0,134	59,094		
	3,7703	799	0,132	105,468		
	2,9101	187	0,148	27,676		
	2,8521	347	0,137	47,539		
	2,6299	141	0,143	20,163		
D3	5,5844	390	0,109	42,51	100,64	26,40%
	4,6797	87	0,115	10,005		
	4,3019	143	0,099	14,157		
	3,7093	188	0,124	23,312		
	2,8068	96	0,111	10,656		
R3H	5,5876	583	0,097	56,551	145,775	38,25%
	4,6839	137	0,101	13,837		
	4,3035	241	0,097	23,377		
	3,7104	295	0,098	28,91		
	2,9736	51	0,086	4,386		
	2,8049	139	0,116	16,124		
	2,7701	37	0,07	2,59		
R3A	5,6011	489	0,1	48,9	126,821	33,27%
	4,6951	125	0,11	13,75		
	4,3085	181	0,108	19,548		
	3,7156	235	0,1	23,5		
	2,9718	39	0,089	3,471		
	2,8107	117	0,116	13,572		
	2,5939	48	0,085	4,08		
R3C	3,724	64	0,08	5,12	19,458	5,11%
	3,2573	37	0,071	2,627		
	3,0544	52	0,067	3,484		
	2,6867	31	0,065	2,015		
	2,4266	35	0,069	2,415		
	1,9734	31	0,071	2,201		
	1,7045	21	0,076	1,596		

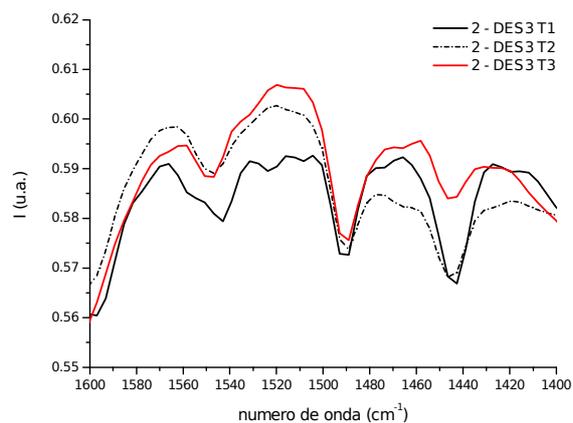
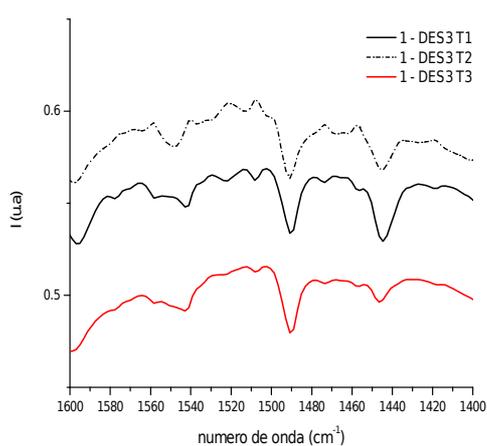
2. ESPECTROS DRIFTS APOS ADSORÇÃO DE PIRIDINA

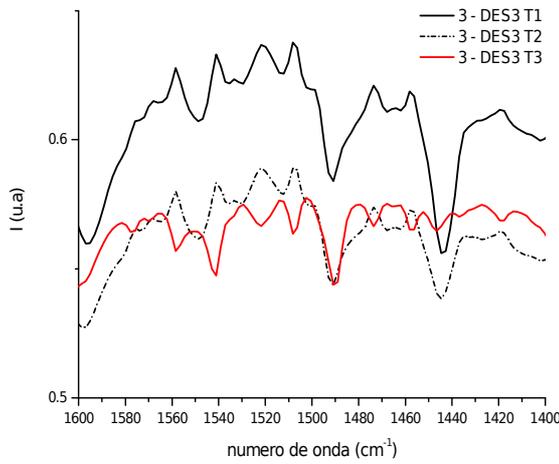
2.1 Catalisador NOVO em diferentes temperaturas



Amostras	Área 1 (1559.06 a 1527.33)	Área 2 (1500.24 a 1480.63)	Área 3 (1457.16 a 1434.20)
Novo T1	0.259	0.242	0.188
Novo T2	0.293	0.311	0.134
Novo T3	0.273	0.325	0.052
Novo T4	0.293	0.343	0.068

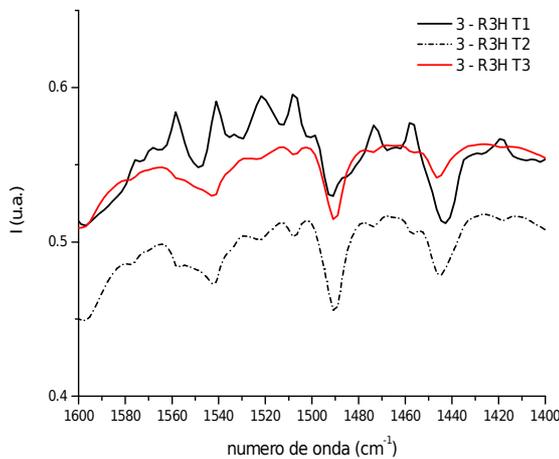
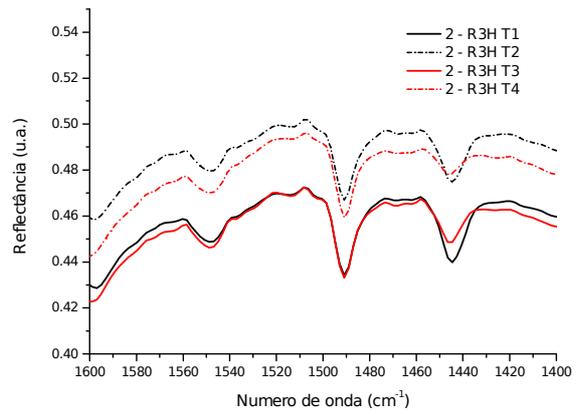
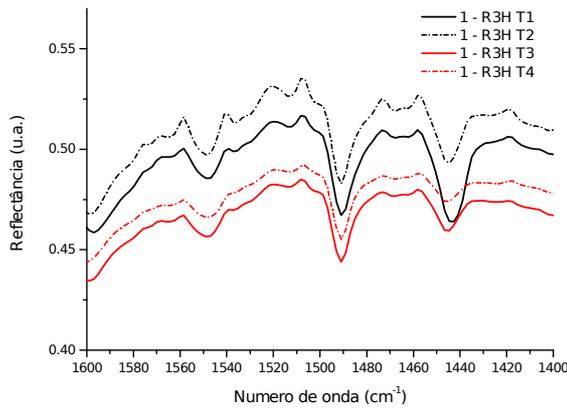
2.2 Catalisador Desativado 3 em diferentes temperaturas





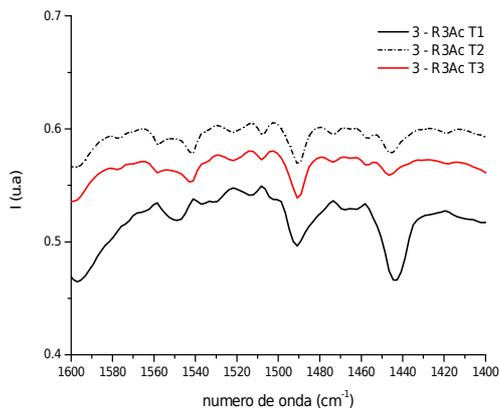
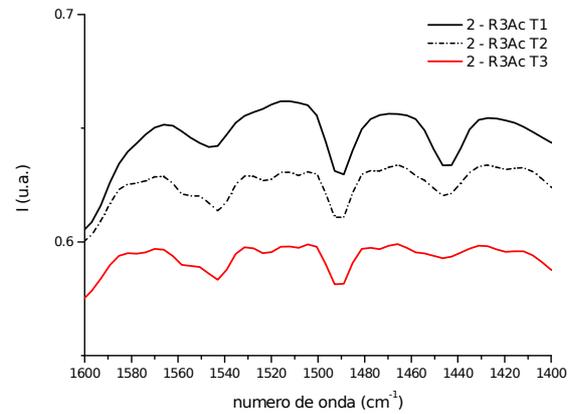
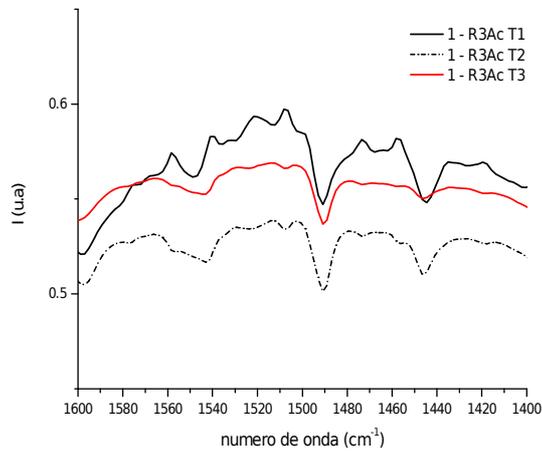
Amostras	Área 1	Área 1 repetição	Área 1 repetição 2	Média	DesvPad
D3 T1	265	185	218	222,67	40,20
D3 T2	128	136	192	152,00	34,87
D3 T3	53	85	94	77,33	21,55
D3 T4		141			
	Área 3	Área 3 repetição	Área 3 repetição 2	Média	DesvPad
D3 T1	262	311	554	375,67	156,37
D3 T2	150	182	305	212,33	81,83
D3 T3	82	98	36	72,00	32,19
D3 T4		83			

2.3 Catalisador Remediado 3 com Ácido Sulfúrico em diferentes temperaturas



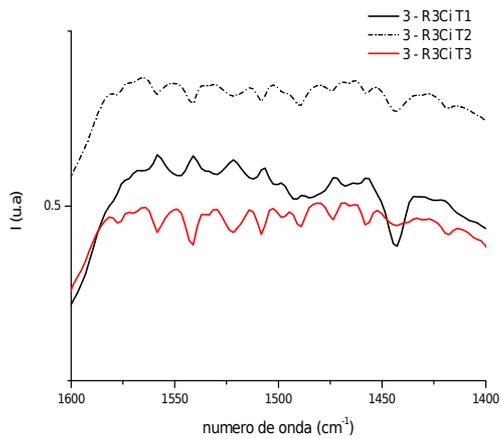
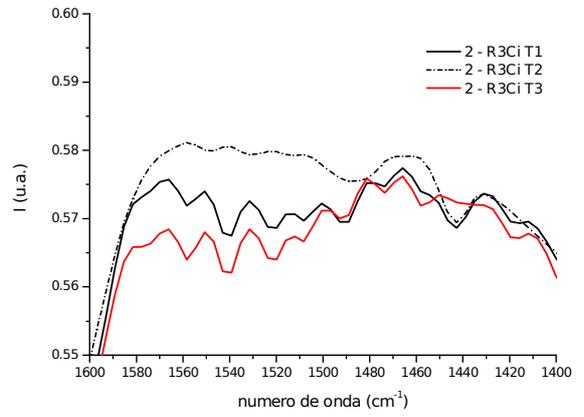
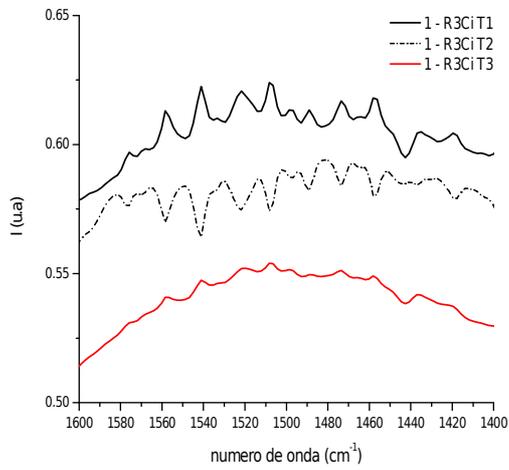
Amostras	Área 1	Área 1 repetição	Área 1 repetição 2	Média	DesvPad
R3H T1	197	276	371	281,33	87,12
R3H T2	135	268	137	180,00	76,22
R3H T3	193	163	139	165,00	27,06
R3H T4		141			
	Área 3	Área 3 repetição	Área 3 repetição 2	Média	DesvPad
R3H T1	277	340	621	412,67	183,15
R3H T2	115	317	313	248,33	115,49
R3H T3	129	193	150	157,33	32,62
R3H T4		141			

2.4 Catalisador Remediado 3 com Ácido Cítrico em diferentes temperaturas



Amostras	Area 1	Area 1 repetição	Area 1 repetição 2	Média	DesvPad
R3AT1	170	184	166	173,33	9,45
R3AT2	48	232	78	119,33	98,72
R3AT3	55	209	54	106,00	89,20
R3AT4			203		
	Area 3	Area 3 repetição	Area 3 repetição 2	Média	DesvPad
R3AT1	225	280	605	370,00	205,37
R3AT2	141	178	144	154,33	20,55
R3AT3	46	96	91	77,67	27,54
R3AT4		52			

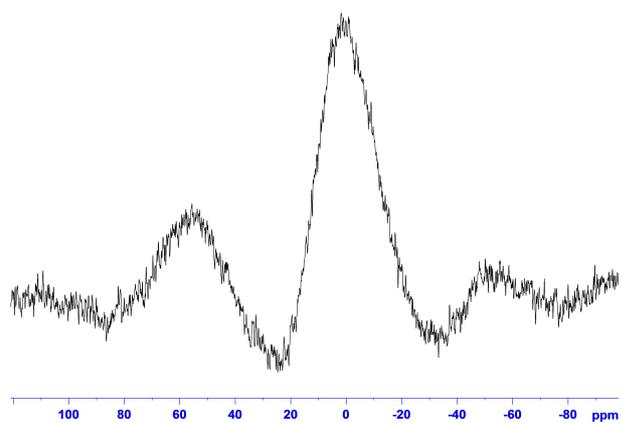
2.5 Catalisador Remediado 3 com Citrato de Sódio em diferentes temperaturas



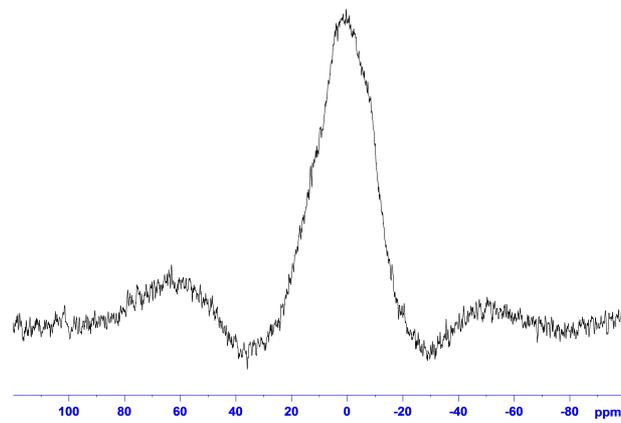
Amostras	Área 1	Área 1 repetição	Área 1 repetição 2	Média	DesvPad
R3C T1	149	44	53	82	58,20
R3C T2	76	6	23	35	36,51027
R3C T3	41	46	36	41	5
R3C T4		92			
	Área 3	Área 3 repetição	Área 3 repetição 2	Média	DesvPad
R3C T1	50	97	147	98,00	48,51
R3C T2	2	63	49	38,00	31,95
R3C T3	21	40	30	30,33	9,50
R3C T4		42			

3. ESPECTROS DE RMN MAS ^{27}Al

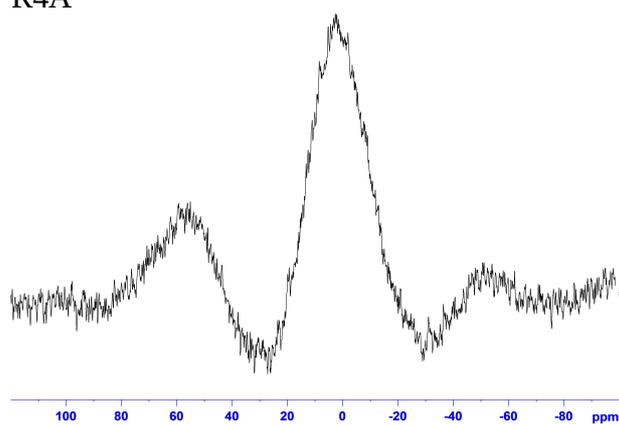
D4



R4H



R4A



R4C

