

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA BROSKA DA CRUZ DENIZ

AVALIAÇÃO DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE PARA ELETRORREMEDIAÇÃO
DE VANÁDIO DE CATALISADOR DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE
PETRÓLEO

CURITIBA

2019

AMANDA BROSKA DA CRUZ DENIZ

AVALIAÇÃO DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE PARA ELETRORREMEDIAÇÃO
DE VANÁDIO DE CATALISADOR DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE
PETRÓLEO

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de Doutora em Engenharia
Mecânica, ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof^o Dr. Haroldo de Araújo Ponte.
Co-orientadora: Prof^a Dra. Maria José Jerônimo
de Santana Ponte

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

D395a Deniz, Amanda Broska da Cruz
Avaliação dos fenômenos de transporte para eletrorremediação de vanádio de catalisador de craqueamento catalítico de petróleo [recurso eletrônico] / Amanda Broska da Cruz Deniz – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.
Orientador: Prof^o Dr. Haroldo de Araújo Ponte.
Co-orientadora: Prof^a Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte

I. Catalisadores. 2. Craqueamento catalítico. 3. Vanádio. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Haroldo de Araújo. III.
Ponte, Maria José Jerônimo de Santana. IV. Título.

CDD: 660.2995

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA - 40001016040P5

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **AMANDA BROSKA DA CRUZ DENIZ** intitulada: **AVALIAÇÃO DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE PARA ELETRORREMEDIAÇÃO DE VANÁDIO DE CATALISADOR DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE PETRÓLEO**, que após terem inquirido a autora e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 12 de Julho de 2019.



HAROLDO DE ARAÚJO PONTE

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



RENATA BACHMANN GUMARAES VALT

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MARCELO KAMINSKI LENZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



PAULO CESAR BORGES

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e saúde, por ter me abençoado com a oportunidade do estudo e da pesquisa e por ter me concedido determinação para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu esposo e família por terem me amparado e encorajado durante o percurso.

Ao meu orientador Prof^o Dr. Haroldo de Araújo Ponte e à minha co-orientadora Prof^a. Dra. Maria José J. de Santana pelo total apoio, sugestões, dedicação e confiança, sem os quais este trabalho não seria possível.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica Aplicada, em especial, à Dra. Renata Bachmann Guimarães Valt por compartilhar seus conhecimentos e experiências no apoio e auxílios prestados.

Ao Laboratório de Eletroquímica Aplicada (UFPR), onde foram realizados ensaios experimentais e análises.

Ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR) pelas análises realizadas.

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – PGMEC, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À PETROBRAS pelo catalisador desativado de FCC doado para que este trabalho pudesse ser realizado.

Dedico esta dissertação a Deus, ao meu marido, mãe, irmãos e família pelo apoio e incentivo durante todo o tempo.

RESUMO

Os processos de refino de petróleo vêm sendo constantemente otimizados devido aos custos de produção, tal fator tem incentivado as indústrias de refino de petróleo a projetar unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado com maiores participações de resíduos atmosféricos pesados. Os avanços tecnológicos também estão focados no desenvolvimento de novos catalisadores de craqueamento para frações pesadas de petróleo e na melhoria das composições catalíticas existentes, porém após sua utilização na unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) este catalisador é denominado resíduo e a indústria petroquímica tem gerado uma grande quantidade. O resíduo que provém do processo de craqueamento catalítico de leito fluidizado é composto em sua íntegra pelo catalisador desativado que foi utilizado neste processo e que apresenta em sua composição química basicamente tetraedros de sílica e alumínio, terras raras, além de uma quantidade apreciável de níquel e vanádio oriundos do petróleo e que acabam desativando o catalisador. Desta forma, este trabalho tem o objetivo de avaliar o desempenho da técnica de remediação eletrocinética para a remoção do vanádio, buscando avaliar os fenômenos de transporte envolvidos. O melhor custo energético envolvido foi de 0,25 US\$.t⁻¹ de catalisador. Observou-se que a migração é o fenômeno de maior relevância nos testes de remediação, sendo que para a melhor condição de remediação, o fluxo migracional representou cerca de 87% da remoção de vanádio.

Palavras-chave: Catalisador. Craqueamento catalítico de leito fluidizado.
Remediação eletrocinética. Fenômenos de transporte.
Remoção de Vanádio.

ABSTRACT

Petroleum refining processes have been constantly being optimized due to production costs. This factor has encouraged the oil refining industries to design catalytic cracking units in fluidized bed with greater participation of heavy atmospheric residues. Technological advances are also focused on the development of new cracking catalysts for heavy oil fractions and on the improvement of existing catalytic compositions, but after their use in the FCC unit this catalyst is called waste and the petrochemical industry has generated a large amount. The residue from the fluidized bed catalytic cracking process is composed in its entirety by the deactivated catalyst which has been used in this process and which has in its chemical composition basically silica and aluminum tetrahedra, rare earths, in addition to an appreciable amount of nickel and vanadium from the oil and which eventually deactivating the catalyst. In this way, this work aims to evaluate the performance of the electrokinetic remediation technique for vanadium removal, aiming to evaluate the transport phenomena involved. The best energetic cost involved was 0.25 US\$.t⁻¹ of catalyst. It was observed that migration is the most relevant phenomenon in the remediation tests, and for the best vanadium remediation condition, the migration flow represented about 87% of the removal.

Keywords: Catalyst. Catalytic cracking of fluidized bed.
Electrokinetic remediation. Transport phenomena.
Removal of Vanadium.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PROCESSOS DE CONVERSÃO EM USO NAS REFINARIAS DE PETRÓLEO.....	17
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA UNIDADE FCC - SEÇÃO DE CONVERSÃO.	19
FIGURA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL TÍPICA DE UMA PARTÍCULA DE CATALISADOR DE FCC.....	22
FIGURA 4 - ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DE UMA ZEÓLITA Y.....	25
FIGURA 5 – ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DA ZEÓLITA Y	25
FIGURA 6 - ESTRUTURA POROSA DA ZEÓLITA Y.	26
FIGURA 7 - ELETROOSMOSE E ELETROMIGRAÇÃO DE ÍONS.	33
FIGURA 8 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA VANÁDIO E ÁCIDO SULFÚRICO A 298,15 K.....	37
FIGURA 9 – SOLUÇÕES CARACTERÍSTICAS PARA OS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO VANÁDIO.....	38
FIGURA 10 – REATOR ELETROQUÍMICO MONTADO PARA EXPERIMENTO	51
FIGURA 11 - VISTA DOS COMPONENTES DO REATOR ELETROQUÍMICO.....	52
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL... ..	52
FIGURA 13 – UNIDADE EXPERIMENTAL EM USO	53
FIGURA 14 – BOMBA PERISTÁLTICA	54
FIGURA 15 – FONTE DE ALIMENTAÇÃO.....	55
FIGURA 16 - VARIAÇÃO DO PH DO ELETRÓLITO NO PONTO P3 AO LONGO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO TESTE 1 E 6	67
FIGURA 17 – VARIAÇÃO DO PH DO ELETRÓLITO NO PONTO P3 AO LONGO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO TESTE 4 E 6	68
FIGURA 18 - REMOÇÃO DE VANÁDIO ACUMULADA DURANTE OS EXPERIMENTOS	71
FIGURA 19 – AMOSTRAS DE EFLUENTE NO PONTO 1 DO TESTE 1	73
FIGURA 20 - CÂMARA CATÓDICA DO TESTE 1 LOGO APÓS 18 H DE REMEDIAÇÃO.	73
FIGURA 21 - CÂMARA CATÓDICA DO TESTE 1 AO FINAL DA REMEDIAÇÃO	74
FIGURA 22 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA VANÁDIO E ÁCIDO SULFÚRICO A 298,15 K COM DESTAQUE PARA A FAIXA DE PH DOS TESTES DE REMEDIAÇÃO.....	75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CUSTO E CONSUMO DE CATALISADOR FCC.....	22
TABELA 2 - RESUMO DE ESTUDOS DESENVOLVIDOS EM CATALISADOR NO GRUPO DE ELETROQUÍMICA APLICADA (GEA).....	43
TABELA 3 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NO MODO POTENCIOSTÁTICO	58
TABELA 4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NO MODO GALVANOSTÁTICO.....	59
TABELA 5 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE FLUXOS HIDRÁULICO E DIFUSIVO	59
TABELA 6 - CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DESATIVADO ATRAVÉS DA TÉCNICA FRX.....	63
TABELA 7 - ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ÍONS VANÁDIO E CUSTO ENERGÉTICO	64
TABELA 8 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DO FLUXO DIFUSIVO SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS VANÁDIO	70
TABELA 9 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DO FLUXO HIDRÁULICO SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS VANÁDIO.....	70

LISTA DE SIGLAS

Ecat	- <i>Equilibrium catalyst</i> – Catalisadores de equilíbrio
FCC	- <i>Fluidcatalytic cracking</i> – Craqueamento catalítico fluido
GEA	- Grupo de Eletroquímica Aplicada
LAMIR	- Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
P&D	- Pesquisa e desenvolvimento
P.F.	- Perda ao fogo
ppm	- Partes por milhão

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	-	Ångström
Al	-	Alumínio
B	-	Boro
Co	-	Cobalto
η	-	Sobrepotencial de reação
τ	-	Tortuosidade
Ca	-	Cálcio
$\nabla(C)$	-	Vetor gradiente de concentração
$\nabla(E)$	-	Vetor gradiente de potencial elétrico
C_i	-	Concentração da espécie i (mol L ⁻¹)
CE	-	Consumo energético (Wh kg ⁻¹)
D_i	-	Coeficiente de difusividade (cm ² s ⁻¹)
D_i^*	-	Coeficiente de difusividade efetiva (cm ² s ⁻¹)
E	-	Potencial elétrico (V)
F	-	Constante de Faraday (C)
Fe	-	Ferro
G	-	Germânio
H ₂ SO ₄	-	Ácido sulfúrico
I	-	Corrente (Ampere A)
J_i^d	-	Vetor de fluxo difusivo da espécie i
J_i^e	-	Vetor de fluxo eletrosmótico da espécie i
J_i^m	-	Vetor de fluxo migracional da espécie i
k_e	-	Permeabilidade eletrosmótica
n	-	Porosidade
Na	-	Sódio
Ni	-	Níquel
O	-	Oxigênio
P	-	Fósforo
pH	-	Potencial hidrogeniônico
R	-	Constante universal dos gases
Si	-	Silício
u_i	-	Mobilidade iônica da espécie i (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
u_i^*	-	Mobilidade iônica efetiva da espécie i (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)

- V - Vanádio
- Z - Número atômico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivo Específico	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	15
2.2	CATALISADOR	20
2.2.1	Matriz	23
2.2.2	Zeólita	23
2.3	DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES	27
2.3.1	Ação dos contaminantes sobre o catalisador	28
2.3.1.1	Desidrogenação	30
2.3.2	Disposição final dos catalisadores desativados	31
2.3.3	Novas aplicações para o catalisador desativado	31
2.4	REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA	32
2.4.1	Reator eletroquímico	36
2.4.2	Efeito do pH na remediação eletrocínética	37
2.4.3	Consumo energético	38
2.4.4	Trabalhos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA)	39
2.4.4.1	Estudos desenvolvidos em solo	39
2.4.4.2	Estudos desenvolvidos em catalisadores de FCC	41
2.4.5	Modelo para reações no processo de remediação eletrocínética em solo	44
2.4.5.1	Eletroforese	45
2.4.5.2	Eletroosmose	45
2.4.5.3	Eletromigração	46
2.4.5.3.1	Efeito do Eletrólito suporte na Migração	47
2.4.5.4	Gradiente hidráulico	49
2.4.5.5	Fluxo difusivo	49
2.4.5.6	Fluxo mássico total	50
3	MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	51
3.1.1	Catalisador	51
3.1.2	Reator	51

3.1.3	Eletrólito.....	53
3.1.4	Eletrodos	54
3.1.5	Bomba Peristáltica.....	54
3.1.6	Fonte de alimentação	55
3.2	METODOLOGIA.....	55
3.2.1	Caracterização do catalisador e das amostras de eletrólito	55
3.2.1.1.	Espectroscopia de fluorescência de raios X.....	56
3.2.1.2	Cálculo da remoção de vanádio	56
3.2.1.3	Polarografia	57
3.2.2	Montagem do experimento	57
3.2.3	Condições experimentais	58
3.2.4	Tratamento dos dados dos fluxos adaptados para remediação eletrocinética do catalisador FCC contaminado com vanádio	60
4	RESULTADOS.....	63
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO.....	63
4.2	ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ÍONS VANÁDIO DA EKR.....	64
4.3	AVALIAÇÃO DO PH DO ELETRÓLITO.....	66
4.4	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS FLUXOS ELETROOSMÓTICO, DIFUSIVO E HIDRÁULICO.....	69
4.4.1	Fluxo eletroosmótico.....	69
4.4.2	Fluxo difusivo.....	69
4.4.3	Fluxo hidráulico.....	70
4.5	QUANTIDADE DE VANÁDIO REMOVIDO	71
4.6	AVALIAÇÃO DO FLUXO MIGRACIONAL	75
5.	CONCLUSÕES	78
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

A preocupação constante com a otimização dos custos de produção, tem incentivado as indústrias de refino de petróleo a projetar unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC – *fluid catalytic cracking*) destinadas ao processamento de cargas com maiores participações de resíduos atmosféricos pesados. Da mesma maneira, os esforços da comunidade científica estão focados no desenvolvimento de novos catalisadores de craqueamento para frações pesadas de petróleo e na melhoria das composições catalíticas existentes. A qualidade e o rendimento das frações leves resultantes no craqueamento catalítico, dependem da composição da matéria-prima, das condições de processo do reator e da etapa de regeneração, do tipo e da atividade do catalisador que circula continuamente no processo (DUAN et al., 2015; VOGT e WECKHUYSSEN, 2015; IVANCHINA et al., 2017).

Estima-se que a quantidade de catalisador novo necessária para que se mantenha a atividade corresponde a cerca de 2300 toneladas por dia para cerca de 300 unidades de FCC em todo o mundo, o que torna o processo de FCC um dos mercados mais importantes para a indústria de produção de catalisadores (COSTA, 2009; VOGT e WECKHUYSSEN, 2015).

Os catalisadores usados nestes processos aceleram as reações químicas, promovendo a quebra e o rearranjo das moléculas de hidrocarboneto, de modo a gerar novas frações de produto. Após alguns ciclos de uso e regeneração, os metais presentes na corrente de hidrocarboneto, tais como ferro, cálcio, sódio e principalmente níquel e vanádio, se acumulam na superfície do catalisador e acabam favorecendo sua desativação por mecanismos distintos (ESCOBAR; PEREIRA; CERQUEIRA, 2008; PIMENTA et al., 2008; PINTO et al., 2010).

A cada dia, são utilizados milhares de toneladas de catalisadores de craqueamento fluidizado de petróleo em diversas unidades de FCC no mundo inteiro, para o tratamento de óleo cada vez mais pesado, gerando grande quantidade de resíduo sólido contaminado com metais pesados e coque, em um cenário atual onde o maior desafio da indústria é coexistir pacificamente com o meio ambiente em tempos de escassez de recursos e de economia globalizada.

Este material é classificado segundo a Norma ABNT NBR 10004:2004 como resíduo Classe I devendo ser destinado a aterros de Resíduos Perigosos. Portanto, justifica-se a pesquisa em novas tecnologias que possibilitem o aumento no ciclo de vida do catalisador, diminuindo assim a quantidade de resíduos produzidos, de modo a evitar que se transformem em fonte de contaminação ambiental e humana.

Neste âmbito a técnica de remediação eletrocinética foi estudada neste trabalho, pois apresenta-se como uma alternativa para o tratamento do catalisador por se tratar de uma técnica que possibilita a utilização do material em aplicações posteriores, além da remoção dos contaminantes, desta forma desencadeando pesquisas para a recuperação dos metais presentes nos catalisadores exauridos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar o mecanismo de transporte do contaminante vanádio presente no catalisador de FCC desativado, fase sólida, para uma solução eletrolítica, através de experimentos utilizando a técnica de remediação eletrocinética e analisar estes resultados através da utilização do modelo matemático da equação de fluxo de massa.

1.1.2 Objetivo Específico

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estipulados:

- a) análise da performance do reator no modo galvanostático (aplicação de corrente constante) e potenciostático (aplicação de potencial constante);

- b) análise das variáveis do processo (concentração do eletrólito, potencial elétrico e corrente elétrica) sobre a remoção de vanádio do catalisador;
- c) estudo do efeito da concentração do eletrólito suporte no processo de migração;
- d) estudo do desempenho do reator a partir do consumo energético.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o processo de craqueamento catalítico, o catalisador e sua desativação, a técnica de remediação eletrocínética a ser utilizada neste estudo e sobre o modelo matemático geral da equação de fluxo.

2.1 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

A indústria do petróleo é um dos setores que mais tem registrado avanços tecnológicos, a demanda dos produtos petroquímicos tem crescido rapidamente e dominado o mercado global nos últimos anos (JAVIER et al., 2012; TIDEY, 2015; IBRAHIMOV, 2018). Este é um dos maiores setores individuais e a força motriz por trás de muitos outros setores como o de transporte. O tamanho estimado deste setor é de US\$ 3073,4 bilhões com um volume total equivalente a 46792,5 milhões de barris, tendo previsão de um aumento de 4% em 2019. A indústria do petróleo incorpora todas as atividades que têm a ver com exploração, extração de petróleo bruto e gás natural, refino, transporte e comercialização de todos os produtos petrolíferos (TSIGA; EMES; SMITH, 2017).

Como resultado, as petroquímicas continuam sendo um fator chave subjacente às economias de cada nação. A abordagem clássica das últimas décadas para inovar na indústria do petróleo era garantir um grande departamento de pesquisa e desenvolvimento (P&D) que assegurasse o progresso da inovação de uma empresa de petróleo e gás (JAVIER et al., 2012; TIDEY, 2015; IBRAHIMOV, 2018).

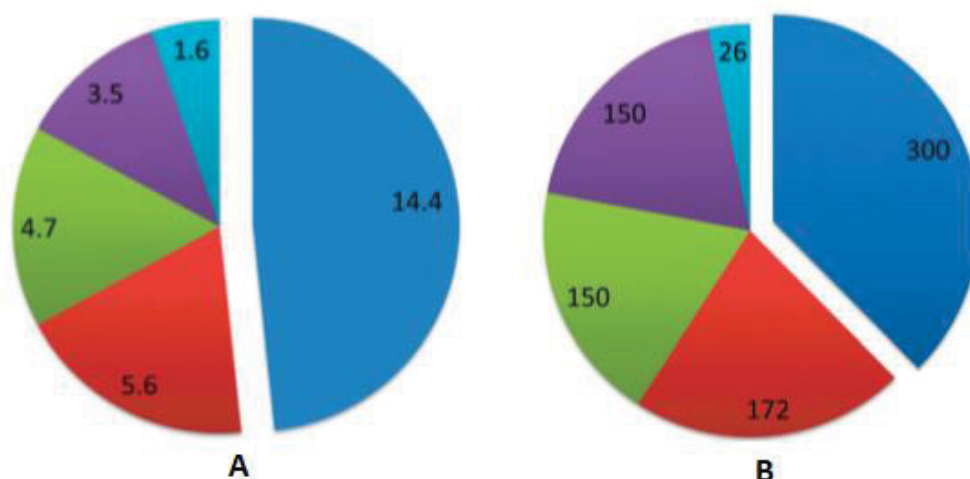
Uma série de atividades complexas envolve o funcionamento desta indústria, abrangendo a passagem do produto por diversas unidades de separação, conversão e tratamento (JAVIER et al., 2012; TIDEY, 2015). O petróleo tem origem a partir da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após condições determinadas de ações bacterianas, temperatura e pressão se transformam em hidrocarbonetos (CARDOSO, 2005). É composto basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos (presente em maior quantidade) e outros

compostos como nitrogênio, enxofre, oxigênio, sais e metais como níquel e vanádio (FALLA, 2006; CERQUEIRA et al., 2008).

Entre os principais tratamentos para a transformação do petróleo, estão os processos de craqueamento térmico (resultante da elevação da temperatura) e catalítico (através do uso de catalisadores) que se destinam a transformar frações pesadas de petróleo em produtos mais leves através da quebra de moléculas. O rendimento de produtos em função das cargas que são utilizadas pode variar tanto pela composição de hidrocarbonetos de cada uma delas quanto pelo seu grau de contaminação por metais e outros elementos indesejáveis. O processamento de cargas pesadas, além de esbarrar na menor craqueabilidade intrínseca pelos tipos de hidrocarbonetos nelas presentes, normalmente também leva ao aumento de contaminantes, tais como vanádio, níquel e sódio, que prejudicam o craqueamento catalítico (PINTO et al, 2010).

O craqueamento catalítico é um processo importante nas refinarias de petróleo e alguns tipos de reatores de craqueamento catalítico estão em uso no mundo, mais comumente reatores de leito móvel e leito fluidizado (REZA, 2012). É importante salientar que, apesar da FCC ser o processo utilizado em aproximadamente 50% das refinarias, este não é o único processo de conversão. Uma refinaria pode conter mais de um processo de conversão ou até mesmo mais de uma unidade de FCC. A FIGURA 1 fornece uma visão geral dos diferentes processos de conversão em uso em refinarias de petróleo, expressos como o número de barris de petróleo bruto processados por dia e o número de refinarias utilizando os processos (VOGT e WECKHUYSEN, 2015).

FIGURA 1 – PROCESSOS DE CONVERSÃO EM USO NAS REFINARIAS DE PETRÓLEO



FONTE: VOGT e WECKHUYSSEN (2015).

LEGENDA: (A) Capacidades instaladas para os principais processos de conversão em refinarias mundiais, em milhões de barris por dia.

(B) Número de refinarias nas quais grandes processos de conversão estão instalados.

Codificação por cores: azul (FCC); vermelho (hidrocraqueamento); verde (coque); roxo (operações térmicas); azul claro (hidrotratamento de resíduo).

Como visto na FIGURA 1 cerca de 300 unidades da FCC operam em todo o mundo para 50% da produção de gasolina (SADEGHBEIGI, 2012; VOGT e WECKHUYSSEN, 2015). Sabendo que, 2300 toneladas de catalisador são gastas por dia, considerando as 300 unidades de FCC, isto implica dizer que em média, aproximadamente 0,16 kg de catalisadores de FCC são utilizados para a conversão de um barril de matéria-prima (VOGT e WECKHUYSSEN, 2015).

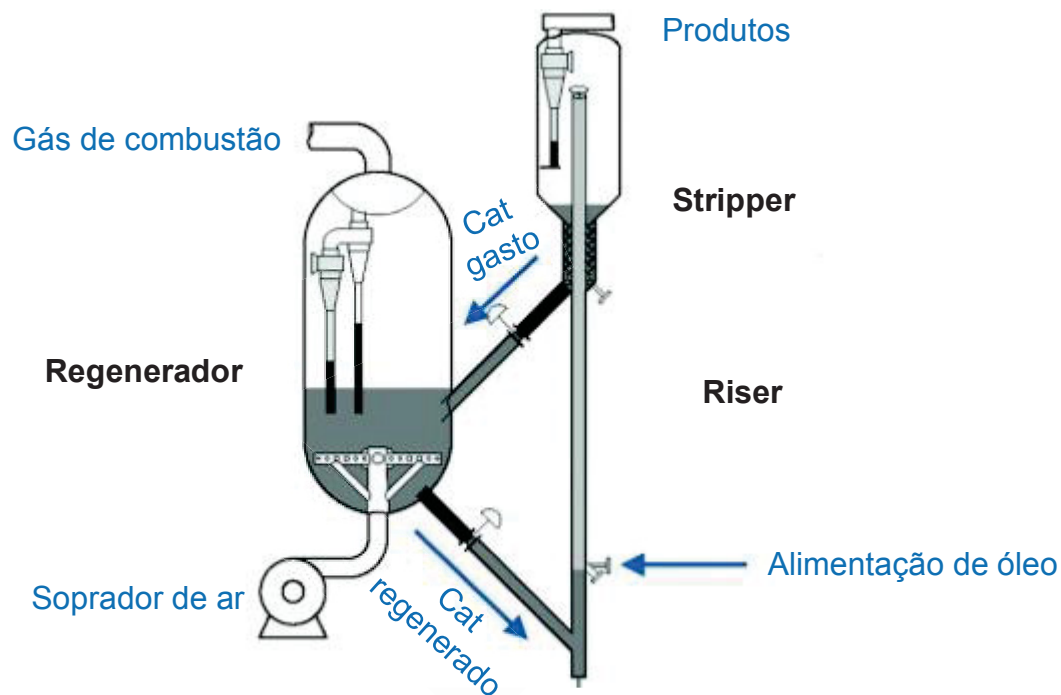
A adição de valor desta unidade é superior a US\$ 200 por tonelada de corrente processada. Melhorias contínuas são feitas para melhorar esta margem através da otimização do processo, seleção e utilização de catalisadores e aditivos melhorados (RAVICHANDER et al., 2009; VOGT e WECKHUYSSEN, 2015).

As unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC's), são as mais utilizadas atualmente (PINTO et al., 2010; VOGT e WECKHUYSSEN, 2015). A FCC é um importante processo catalítico na refinaria, convertendo a alimentação de óleo de vácuo de baixo valor em frações de combustíveis de alto valor, como gasolina e olefinas leves (AKCIL et al, 2015).

Nos processos de leito fluidizado, o óleo e seu vapor, pré-aquecidos a uma temperatura de cerca de 260 a 430°C, entram em contato com o catalisador quente, a uma temperatura de 700°C, dentro do próprio reator ou antes, na própria linha de alimentação. Esta linha de alimentação, chamada de *riser*, é a zona na qual a maioria das reações ocorre, já que o tempo de contato catalisador/óleo é cerca de segundos nos sistemas mais modernos (MARIANO, 2001; CERQUEIRA et al., 2008).

O catalisador é um granulado muito fino e quando misturado com o vapor, apresenta muitas das propriedades de um fluido. O catalisador fluidizado e os vapores de hidrocarbonetos que já reagiram são separados, e qualquer resíduo de óleo que permaneça sobre o catalisador é removido através de retificação com vapor d'água. Os vapores craqueados alimentam então uma torre de fracionamento, onde as várias frações obtidas são separadas e coletadas. Já o catalisador segue para um vaso separado, onde será regenerado em um processo de queima com ar, que promove a remoção dos depósitos de coque. A queima dos depósitos de coque gera uma grande quantidade de energia, que serve como fonte de calor para a carga, e supre não apenas a energia necessária às reações de craqueamento, como também: o calor necessário para o aquecimento e vaporização da mesma e aquecer o ar de combustão; fornece o calor perdido a partir do reator / regenerador (CERQUEIRA et al., 2008). A etapa de regeneração pode ter um ou dois estágios, dependendo da natureza do processo utilizado (MARIANO, 2001). Há cerca de 40 a 50 toneladas de catalisador circulando em uma única unidade de FCC por minuto (SHAFFER, 2013). A representação esquemática da unidade pode ser analisada na FIGURA 2.

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA UNIDADE FCC - SEÇÃO DE CONVERSÃO.



FONTE: Adaptado VOGT E WECKHUYSEN (2015).

Após alguns ciclos de uso e regeneração os metais presentes na corrente, principalmente níquel e vanádio, se acumulam na superfície do catalisador e causam sua desativação irreversível por formação de coque, sendo este processo denominado envenenamento. Sabe-se que o petróleo bruto contém uma concentração de vanádio que varia desde 10 ppm (Médio Oriente) a 1400 ppm (América Central) (WALLENSTEIN, 2013).

O catalisador suporta reconstituição algumas vezes durante o processo de craqueamento, porém quando está envenenado o seu rendimento já não é mais satisfatório para o processo e deve ser substituído. Deste modo, geram-se grandes quantidades de resíduos contaminados com metais (CERQUEIRA et al., 2008).

O catalisador novo sofre as seguintes alterações na unidade FCC (RAVICHANDER et al., 2009):

- a) depositam-se no catalisador metais como o níquel (Ni) e o vanádio (V) a partir da alimentação na secção ascendente da FCC. Devido a este acúmulo, a seletividade de coque e de gás é alterada;

b) o catalisador é exposto ao vapor no tubo ascendente, no separador e no regenerador a vários níveis de gravidade das pressões parciais de temperatura e vapor. Como resultado, sofre desativação hidrotérmica conduzindo a uma menor área de superfície e perda de atividade;

c) no regenerador o catalisador é exposto a temperaturas mais elevadas, cerca de 700°C ou mais, juntamente com o vapor em um ambiente oxidante, logo a desativação devido à destruição das zeólitas é mais pronunciada, especialmente se o catalisador contém níveis elevados de vanádio.

De modo a manter a atividade do catalisador, é adicionado continuamente catalisador novo a corrente de catalisador velho e alguma porção do catalisador velho é purgada da unidade. Devido a isso, a corrente de catalisador na unidade é uma mistura de partículas de diferentes idades (RAVICHANDER et al., 2009). Uma estimativa conservadora é que uma partícula de catalisador típica de FCC tem uma vida útil média na ordem de um mês (VOGT; WECKHUYSSEN, 2015).

Como consequência, o catalisador que participa eficazmente nas reações de craqueamento possui uma distribuição de idade, ou seja, é constituído de uma mistura de catalisador novo (baixa concentração de metal e alta atividade) e velho (alta concentração de metal e baixa atividade). Quando esta prática é realizada por um período mais longo, um estado mais ou menos estável é alcançado na distribuição do tempo de vida do catalisador, por isso esta mistura em uma unidade de FCC é chamada catalisador de equilíbrio (Ecat). Dependendo do tamanho da unidade FCC e dos parâmetros operacionais, as taxas de retirada do catalisador podem variar entre 1 e 30 toneladas por dia (VOGT; WECKHUYSSEN, 2015; COSTA, 2009; CERQUEIRA et al., 2008).

2.2 CATALISADOR

O catalisador pode ser definido como uma substância que acelera a velocidade de uma dada transformação química e é ciclicamente regenerada no processo catalítico.

No início da utilização dos catalisadores nas FCC, empregava-se argilas

a base de sílico - aluminas amorfas. As argilas ainda continuam sendo utilizadas, mas sua função agora é de compor a matriz do catalisador, conferindo resistência mecânica, e suportar as partículas ativas que são as zeólitas (BUSCA et al., 2014). O catalisador tem a forma de microesferas de tamanho médio de partícula 60 a 70 μm (AL-KHATTAF, 2002; COSTA, 2009).

Aditivos podem ser incorporados ao catalisador 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 (GUINET; RIBEIRO, 2004).

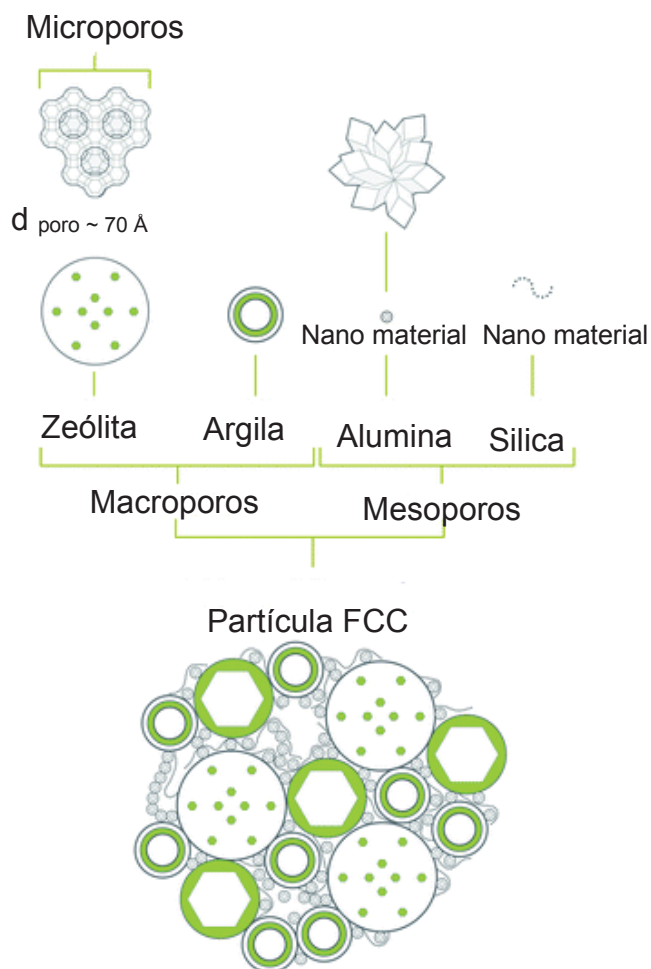
Em geral, encontram-se catalisadores novos contendo entre 15 e 50% de zeólita, 5 a 30% de matriz inerte e proporções variadas de aditivos que complementam o catalisador (EINSFELDT, 2005).

O catalisador deve apresentar as seguintes características (BRASIL, 2012; VOGT; WECKHUYSEN, 2015):

- a) alta seletividade para proporcionar elevado rendimento dos produtos de interesse, como nafta, GLP e gases combustíveis;
- b) elevada atividade, ou seja, capacidade de promover muitas reações por unidade de tempo e massa de catalisador;
- c) elevada resistência mecânica para suportar interações e atrito entre partículas;
- d) estabilidade hidrotérmica: o catalisador deve ser capaz de suportar a temperatura e a pressão parcial do vapor no regenerador;
- e) tolerância dos metais: o catalisador deve ser capaz de suportar as ações dos venenos na matéria-prima;
- f) seletividade de coque: o catalisador deve produzir a quantidade mínima de coque em alta atividade de craqueamento, especialmente ao processar matérias primas mais pesadas;
- g) fluidizabilidade: os componentes do catalisador devem estar disponíveis em uma forma que permita a fluidização, sem tendência à compactação e agregação.

As características listadas podem ser atendidas em um sistema catalisador que combina um número de componentes, como mostra a FIGURA 3.

FIGURA 3 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL TÍPICA DE UMA PARTÍCULA DE CATALISADOR DE FCC.



FONTE: Adaptado de VOGT E WECKHUYSSEN (2015)

O custo e o consumo globais de catalisadores para a unidade de FCC pode ser visualizado na TABELA 1.

TABELA 1 – CUSTO E CONSUMO DE CATALISADOR FCC

Processo	Ano		Ano		Ano		Ano	
	2003		2005		2008		2015	
	US\$ 10 ⁶	kt ⁽¹⁾	US\$10 ⁶	kt ⁽¹⁾	US\$10 ⁶	kt ⁽¹⁾	US\$10 ⁶	kt ⁽¹⁾
FCC	826	551	855	565	919	594	1272	840

FONTE: Adaptado de VERMEIREN e GILSON (2009), VOGT e WECKHUYSSEN (2015).

¹quiloton métrico (kt) é um múltiplo decimal da unidade de massas, equivale a 1000 toneladas.

Através da TABELA 1, observa-se que do ano 2008 a 2015 o consumo de catalisador FCC teve um aumento de mais de 40%. O aumento no consumo mundial se deve provavelmente ao crescimento da produção mundial de petróleo que demanda maior volume de catalisador para craqueamento. Neste período, a maior contribuição do Brasil foi devido a partir de 2008 ter início a produção comercial do óleo proveniente do pré-sal, elevando a quantidade de petróleo a ser processado.

2.2.1 Matriz

A matriz empregada no catalisador serve para garantir a resistência mecânica, proporcionar uma melhor distribuição do componente ativo, aumentar ou manter uma elevada área superficial e atuar de maneira ativa no craqueamento.

As matrizes existentes são (BRASIL, 2012):

- a) matriz inerte: confere propriedades físicas e estruturais ao catalisador, é uma espécie de suporte. Esse tipo de matriz não participa das reações de craqueamento. O caulim (tipo de argila) é o material que se enquadra nessa classe quando utilizado como matriz;
- b) matriz ativa: a alumina é o material empregado em matrizes ativas, que, como mencionado, promove o pré-craqueamento de moléculas maiores;
- c) sintética: tem como objetivo incorporar o componente ativo do catalisador à matriz. Esse tipo de matriz também não tem atividade catalítica e é constituído de sílica.

2.2.2 Zeólita

As zeólitas são minerais porosos com alta seletividade molecular (peneiramento) podendo ser de origem natural ou sintética. Sua descoberta deu-se primeiramente devido suas características de adsorção devido aos seus microporos e posteriormente notou-se sua funcionalidade como catalisador acelerando as reações químicas sem ser consumida no processo (SILVESTRE et. al, 2012; VOGT; WECKHUYSSEN, 2015).

São classificadas como alumino silicatos por possuírem uma estrutura em rede tridimensional de tetraedros de AlO_4^- e SiO_4^{4-} , com grandes espaços vazios e canais interligados possibilitando a entrada de compostos em seus microporos. São eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (BOND, 1987; GUISET; RIBEIRO, 2004; VOGT; WECKHUYSEN, 2015).

As zeólitas sintéticas têm produção estimada de 1,39 milhões de toneladas por ano, tendo largamente utilização no refino de petróleo (KLEIN e DUTROW, 2012).

A atividade catalítica intrínseca em zeólitas ocorre devido à presença de sítios ácidos. O número e força dos sítios ácidos presentes em zeólitas são parâmetros decisivos no acompanhamento da atividade e seletividade nas reações de FCC (AL-KHATTAF, 2002; GUISET; RIBEIRO, 2004).

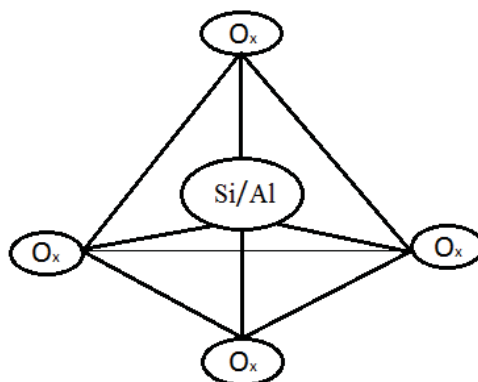
A maioria das reações de hidrocarbonetos é apenas catalisada por centros protônicos (centros ácidos). A atividade dos centros depende de sua localização (acessibilidade), da sua força (um centro é tanto mais ativo quanto mais forte) e da sua proximidade. O número máximo de centros ácidos é igual ao número de átomos de alumínio na rede. Como os átomos de alumínio não podem estar adjacentes (não existe Al-O-Al na rede), o número de centros ácidos obtém-se para uma razão Si/Al (GUISET; RIBEIRO, 2004).

O principal componente de craqueamento em catalisadores de FCC responsável pela produção de moléculas da gama da gasolina é a zeólita Y. A conversão no FCC ocorre em etapas, e a gasolina não é o produto de reação primária, uma vez que as moléculas grandes na matéria-prima não conseguem entrar nos poros da zeólita Y. Ao invés disso, as moléculas grandes são pré-fissuradas na matriz a caminho das zeólitas (VOGT E WECKHUYSEN, 2015).

A estrutura tridimensional das zeólitas é composta de tetraedros contendo Si e Al unidos nos vértices através de quatro átomos de hidrogênio (AFONSO, 2003; SILVESTRE et al, 2012). De maneira geral, uma molécula de zeólita é representada como TO_4 , sendo que T, para zeólitas empregadas no processo FCC, representa Si ou Al como observado na FIGURA 4 e em outros tipos de zeólitas o átomo T pode representar B, Ge, Fe, P, Co, etc (SILVESTRE

et al, 2012).

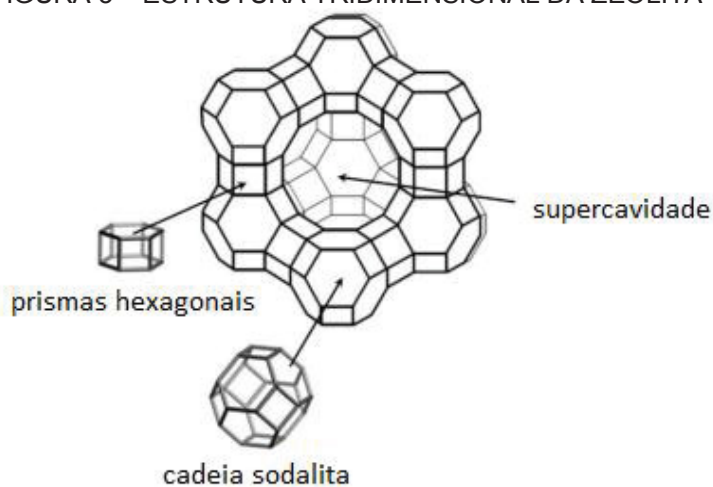
FIGURA 4 - ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DE UMA ZEÓLITA Y.



FONTE: Adaptado SADEGHBEIGI (2000)

As formas como os tetraedros se ligam entre si originam uma multiplicidade de arranjos e por isso os diferentes tipos de zeólitas. A zeólita Y, também denominada faujasita, é constituída por cadeias sodalitas conectadas através dos duplos prismas hexagonais como pode ser observado na FIGURA 5. A combinação destas estruturas gera a rede cristalina da zeólita Y que tem também por característica apresentar uma relação Si/Al maior que 1,5 (GUINNET; RIBEIRO, 2004; PERGHER, 2005). A cavidade sodalita apresenta um diâmetro interno de 7,4 Å e a supercavidade de 13 Å (BORGES, 2011).

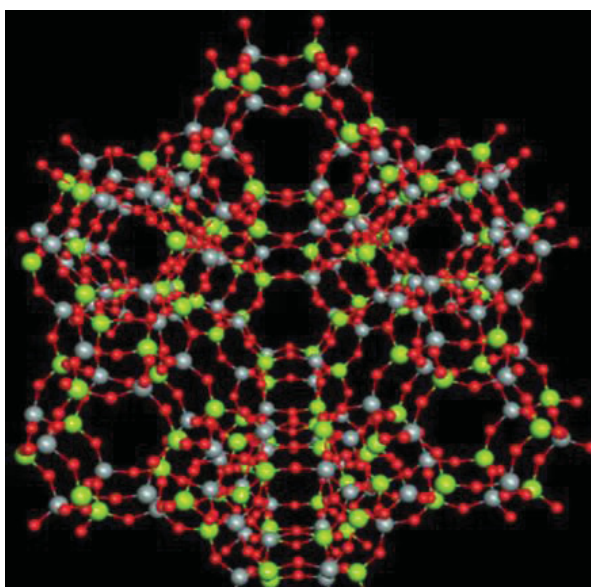
FIGURA 5 – ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL DA ZEÓLITA Y



FONTE: Adaptado RÍOS (2012).

A FIGURA 6 também apresenta a constituição da zeólita Y, mas com destaque para a supercavidade central formada pelas unidades estruturais básicas e para os átomos de silício, alumínio e oxigênio.

FIGURA 6 - ESTRUTURA POROSA DA ZEÓLITA Y.



FONTE: BORGES (2011).

LEGENDA: átomos de silício (verde);
átomos de alumínio (cinza);
átomos de oxigênio (vermelho).

Em 1962 teve o início da aplicação das zeólitas no processo de conversão do petróleo. Esta, por ser o componente ativo do catalisador, funciona como uma “pinça” molecular de alta atividade e seletividade, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto desejado (SHELDON, 1997).

O principal agente transformador na unidade FCC continua sendo o catalisador e o uso pioneiro da zeólita no craqueamento catalítico ainda é a mais importante aplicação deste material (LUNA, 2001; SCHERER, 2009). A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características desses materiais (GUINET; RIBEIRO, 2004; XU et al., 2006; VOGT; WECKHUYSEN,

2015):

- a) área superficial e capacidade de adsorção elevadas;
- b) propriedades de adsorção em diferentes condições de meio, altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- c) estrutura facilitada para a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, com força e concentração controladas;
- d) canais e cavidades com tamanhos suscetíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;

A zeólita assim preparada não é muito estável em relação às condições hidrotérmicas, e esta estabilidade térmica é bastante importante uma vez que o catalisador é usualmente exposto a altas temperaturas de processo, principalmente na etapa de regeneração. Uma maneira conhecida e já descoberta por autores para melhorar a eficácia da zeólita (isto é, reter a atividade por mais tempo) é adicionar terras raras (LI; REES, 1986; VOGT; WECKHUYSSEN, 2015).

Li e Rees (1986) provaram que o pico exotérmico na análise térmica diferencial, devido à destruição da estrutura da zeólita, muda para a temperatura mais alta para faujasita trocada com terras raras. Além disso, o colapso da estrutura da zeólita de terra rara acontece a temperaturas de 800 - 1000°C, o que é distante da faixa de temperatura que é aplicada para o FCC. A estabilidade da zeólita depende também da razão Si/Al e de como é formada sua estrutura (XU et al., 2006).

2.3 DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES

As condições de operação da unidade FCC, como altas temperaturas e frações pesadas de petróleo com a presença de contaminantes como níquel (Ni) e vanádio (V), mas também ferro (Fe), sódio (Na) e cálcio (Ca), levam à diminuição da atividade catalítica da zeólita. A desativação do catalisador pode ser causada pela diminuição do número de sítios ativos, pela diminuição da qualidade dos sítios ativos e pela degradação na acessibilidade ao espaço do poro (MOULIJN; VAN DIEPEN; KAPTEIJN, 2001; CERQUEIRA et al., 2008; PINTO et al., 2010; VOGT E WECKHUYSSEN, 2015).

A respeito desta desativação existem quatro mecanismos básicos para

sua ocorrência (AFONSO, 1990; CERQUEIRA et al., 2008):

- a) envenenamento: é definido como uma quimissorção forte de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios cataliticamente ativos. O veneno bloqueia os sítios ativos, induz mudanças na superfície ou ainda acarreta a formação de compostos quimicamente definidos;
- b) deposição de coque: é definido como sendo a deposição física de espécies da fase fluida para a superfície do catalisador (tanto suporte como fase ativa), acarretando com isso o bloqueio de poros e de sítios ativos. Porém, 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;
- c) sinterização do suporte/fase ativa (sintering – thermal degradation): a desativação dos catalisadores induzida pelo calor é o resultado da perda da área catalítica devido ao crescimento de cristais da fase ativa, bem como da queda da área do suporte devido ao colapso do mesmo (por exemplo, a transformação da alumina a partir de 800 °C). Tais fenômenos são chamados de sinterização. Os processos de sinterização normalmente ocorrem a altas temperaturas, acima de 500 °C, e são geralmente aceleradas em presença de vapor d'água.
- d) volatilização de componentes do catalisador: a volatilização direta de metais do catalisador não tem geralmente importância no processo catalítico (exceto no caso da combustão catalítica) posto que a temperatura de volatilização da maioria dos metais ultrapassa 1000 °C. Mais importante é a perda de componentes da fase ativa através da formação de compostos voláteis, tais como carbonilas, óxidos, sulfetos e haletos em meios contendo CO, NO, H₂S, HCl, etc.

2.3.1 Ação dos contaminantes sobre o catalisador

Metais como níquel e vanádio têm profundas atividades de deterioração em catalisadores de FCC, os efeitos que vão desde o decaimento da atividade catalítica até os incrementos de formação de coque no catalisador têm sido o

foco de muitos pesquisadores (MATHIEU et al., 2014). Estes contaminantes promovem reações secundárias indesejáveis, sendo o vanádio o mais prejudicial.

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; CHEN; LI, 1995). O sódio que ocorre naturalmente no petróleo bruto deposita-se no catalisador na etapa do FCC e acaba desativando-o pela neutralização de seus sítios ácidos. Estudos indicam que o sódio primeiramente neutraliza os sítios ácidos fortes, causando uma menor atividade e mais reações de transferência de hidrogênio no catalisador (TANGSTAD; MYHRVOLD; MYRSTAD, 2000). Outros estudos também indicam que o sódio participa na troca iônica reduzindo a quantidade de sítios ácidos de Bronsted (SANDOVAL-DÍAZ; MARTÍNEZ-GI; TRUJILLO, 2012) e diminuindo assim a densidade de pontos ácidos (SANDOVAL-DÍAZ; PALOMEQUE-FORERO; TRUJILLO, 2011).

Dentre os metais contaminantes do catalisador, o vanádio é o mais prejudicial, pois não apenas atua como agente desidrogenante mas preferencialmente migra mais profundamente nas partículas de catalisador, estabilizando-se em fases diferentes que atacam a estrutura cristalina, resultando em sua perda irreversível de atividade (KALIRAI et al., 2015; SOUZA et al., 2018). O vanádio, na forma de VO_2^+ , pode ao longo do processo de regeneração ser oxidado a V^{+5} e assim formar os compostos ácido meta-vanádico H_3VO_4 (gasoso) e pentóxido de vanádio V_2O_5 (líquido), os quais ao migrarem pelo catalisador destroem os sítios ativos.

Ainda há poucos estudos investigativos sobre os diferentes estados de valência do vanádio no catalisador. Segundo Tangstad et al (2006) os estados V^{+4} e V^{+5} possuem atividades de desidrogenação iguais, ao contrário dos estados igual ou abaixo de V^{+3} que não apresentam esta atividade. Nos catalisadores comerciais foram encontradas apenas as espécies V^{+4} e V^{+5} (STOCKER, 2000; SOUZA, 2018). Segundo análise de Leonel (2016) o catalisador FCC, utilizado nos estudos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA), apresenta vanádio no estado de oxidação +4.

2.3.1.1 Desidrogenação

Sobre a formação de coque em zeólitas em temperatura elevada, concluiu-se que o coque formado é geralmente poliaromático (CERQUEIRA, 2008). Em zeólitas com aberturas de poro estreitas, a maior parte dos intermediários da formação dos compostos poliaromáticos (coque) estão presentes no próprio coque, o que permitiu definir todas as etapas intervenientes nesta formação. Assim, no decorrer da transformação do n-heptano a 450°C sobre zeólitas, intervêm as seguintes reações na formação de coque (GUISNET; RIBEIRO, 2004):

- a) cracking do n-heptano, que conduz a alcenos leves muito reativos;
- b) transformação dos alcenos leves em hidrocarbonetos benzênicos através de uma sucessão de etapas de oligomerização-cracking, ciclização e transferência de hidrogênio;
- c) formação de hidrocarbonetos bi-aromáticos, tri-aromáticos, etc., por diferentes vias:
- d) alquilação dos hidrocarbonetos benzênicos por alcenos, seguida de etapas de ciclização, rearranjo e transferência de hidrogênio;
- e) condensação de hidrocarbonetos benzênicos, seguida de reações de ciclização e transferência de hidrogênio;
- f) condensação de espécies ciclopentadiênicas, intermediárias da aromatização dos alcenos leves, seguida de etapas de rearranjo e transferência de hidrogênio;
- g) acoplamento desidrogenante de aromáticos.

A transferência de hidrogênio (desidrogenação) desempenha um papel fundamental na formação destas moléculas poliaromáticas. Desta maneira, aumentando a formação de coque, admite-se que este reduz a atividade dos catalisadores quer por cobertura dos centros (centros ativos envenenados pela adsorção de moléculas de coque), quer por bloqueio dos poros (a deposição de coque torna os centros ativos inacessíveis às moléculas de reagente) (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

2.3.2 Disposição final dos catalisadores desativados

Após serem usados nas unidades petroquímicas em especial, estes catalisadores tornam-se poluentes em potencial devido ao alto teor de metais pesados e à presença de compostos cancerígenos presentes nos depósitos carbonáceos (coque), que se alojam sobre sua superfície;

Os catalisadores desativados contaminados com metais pesados são classificados pela ABNT NBR 10004:2004 como resíduo Classe I devendo ser destinado a aterro de Resíduos Perigosos – Classe I. Segundo a ABNT NBR 8419:1992, os aterros de resíduos perigosos (Classe I), são locais que apresentam impermeabilização inferior e superior, um sistema de drenagem de líquidos percolados e drenagem superficial, além de operação e monitoramentos adequados. Devem para tanto, possuir características de projeto e construtivas que minimizem riscos de impactos ao meio ambiente.

A disposição de um catalisador em aterros industriais exige um tratamento prévio de oxidação para eliminar a matéria orgânica e os sulfetos existentes, eliminando os riscos de ignição e de combustão.

Devido à grande quantidade de catalisador usado que deve ser descartado pela refinaria, novas aplicações para este resíduo industrial têm sido pesquisadas.

2.3.3 Novas aplicações para o catalisador desativado

No Brasil, o descarte de catalisadores FCC atinge 120 toneladas ao mês por refinaria, sendo seu principal destino aterros classificados. Por isso, a demanda em pesquisas sobre novas aplicações (VALT, 2012).

Uma das primeiras pesquisas buscando novas aplicações, foi a incorporação de 15% do catalisador desativado ao concreto em substituição ao cimento, sem comprometer sua qualidade (SU et al., 2000).

Chen, Tseng e Hsu (2004) analisaram o desempenho de catalisadores desativados em argamassas e constataram que as argamassas compostas com catalisador desativado, podem apresentar resistência à compressão entre 10% e 36% à das argamassas convencionais.

Segundo Pedroso (2012) a incorporação do catalisador desativado como

matéria-prima na produção de blocos cerâmicos, conferiu resistência mecânica superior aos blocos cerâmicos utilizados para alvenaria. Outra pesquisa promissora utilizou o catalisador para tratamento em águas residuais da indústria petroquímica, onde os óxidos dos metais contaminantes (Ni, Fe e V), em conjunto com ozônio, promoveram a oxidação mediada por radicais hidroxilas, aumentando a taxa de degradação de compostos biorrefratários (CHEN et al., 2015).

Trivedi, Parmar e Parikh (2014) estudaram a utilização do catalisador desativado para combater a corrosão e *biofouling* em indústrias químicas e marinhas. O catalisador revelou ser um agente que confere à estrutura resistência à corrosão, à incrustação e ao crescimento bacteriano que melhorou ainda mais por impregnação de Sn, Ag e Cu. A eficiência de inibição de corrosão típica foi observada acima de 90%. A amostra exibiu propriedades antibacterianas e anti-incrustantes contra as bactérias encontradas na água do mar.

Diante destas aplicações e da quantidade de catalisador usado nas refinarias, a técnica de remediação eletrocinética passa a ser uma alternativa no estudo da remoção de contaminantes do catalisador de FCC. Isso pois, além de remover os metais pode conferir ao catalisador maior ciclo de vida nas refinarias mesmo após sua desativação.

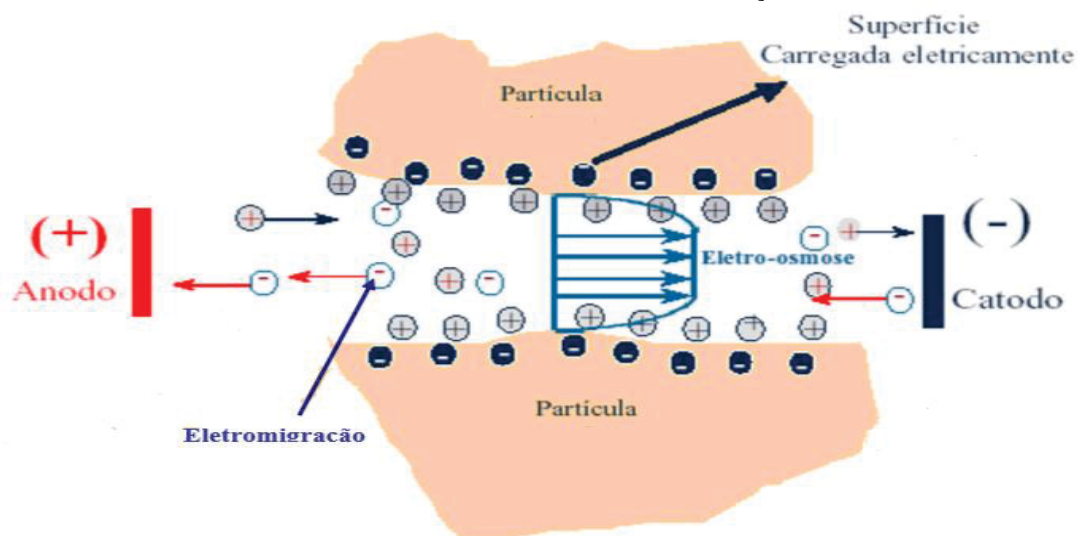
2.4 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

A remediação eletrocinética, também mencionada na literatura como eletrocinética, eletrorremediação ou eletrorrecuperação, tem sido uma técnica bastante estudada nas últimas décadas para remediar solos, lamas e sedimentos poluídos com metais pesados (ACAR et al., 1995; MULLIGAN, 2001; ALSHAWABKEH, 2009). A técnica consiste em aplicar ao solo uma corrente direta de baixa intensidade ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro mediante a introdução de placas de eletrodos (BAPTISTA, 2005). Os contaminantes são então mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas como mostra a FIGURA 7.

A utilização da remediação eletrocinética apresenta as seguintes vantagens (REDDY e CAMESELLE, 2009):

- a) flexibilidade para o uso no método ex situ (fora do lugar de origem) ou in situ (no lugar de origem);
- b) aplicabilidade em solos heterogêneos de baixa permeabilidade;
- c) aplicabilidade em solos saturados e não saturados;
- d) aplicabilidade para metais pesados e contaminantes orgânicos.

FIGURA 7 - ELETROOSMOSE E ELETROMIGRAÇÃO DE ÍONS.



FONTE: ACAR e ALSHAWABKEH (1996).

Os fenômenos principais que comandam os processos electrocinéticos são: eletromigração; eletroosmose; eletroforese; eletrólise e difusão.

Estes são apresentados a seguir (COELHO et al., 1987; TICIANELLI; GONZALEZ, 1998; BAPTISTA, 2005; MORENO; RAJAGOPAL, 2009):

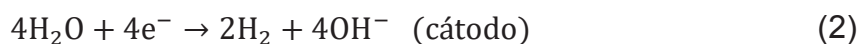
- a) eletroforese: movimento da fase sólida (partículas em suspensão) ou líquida descontínua contida em uma fase líquida ou gasosa contínua sob a ação de um campo elétrico externo;
- b) eletromigração: se as espécies carregadas são íons, a eletroforese é denominada eletromigração ou migração iônica. Esta migração é regida pela Lei de Coulomb: "As partículas ou íons de carga positiva migram para o polo negativo (cátodo) e moléculas ou íons de carga negativa vão para o polo positivo (ânodo)";

c) eletroosmose: movimento da fase líquida devido a uma diferença de potencial elétrico externo aplicado a uma fase sólida contínua que contém a fase líquida;

d) difusão: devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, ocorre o transporte de contaminantes por difusão molecular;

e) eletrólise: Wilson et al. (1995) descreveram o processo de eletrólise como o fenômeno em que os cátions migram em direção ao eletrodo negativo (cátodo), onde geralmente, íons OH^- e gás hidrogênio são formados por redução eletrolítica da água e ânions migram em direção ao eletrodo positivo (ânodo), onde geralmente, íons H^+ e gás oxigênio são formados por oxidação eletrolítica da água. Além disso, ocorre transporte difusivo de íons devido aos gradientes de concentração gerados pelas reações de eletrólise e pelas reações entre os íons H^+ e OH^- e as várias espécies presentes no sistema.

A reação de decomposição eletrolítica da água pode ser observada pela equação (1) e (2).



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

O pH baixo próximo ao ânodo promove a dessorção de metais pesados e outros cátions. Ao contrário, o alto pH próximo ao cátodo resulta na precipitação de cátions (HICKS; TONDORF, 1994). Estas reações de precipitação podem ser retardadas por diferentes técnicas, como por exemplo: usando soluções ácidas (ácido acético, ácido cítrico, ácido clorídrico etc.) ou agentes complexantes (ciclopentano, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) etc.) e eletrodos especiais e membranas (PUPPALA et al., 1997).

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 eletrocinética foi sugerida para remover o excesso de sais dos solos alcalinos na Índia antes de 1930. O objetivo do estudo foi investigar a possibilidade de remoção de sódio de solos alcalinos de modo a restaurar solos alcalinos de terra arável. Os resultados dos estudos de laboratório e de campo indicaram que os íons de sódio foram lixiviados do solo através da imposição de um campo elétrico de corrente contínua em toda ela. Puri e Anand (1936) é provavelmente o primeiro trabalho documentado sobre a aplicação da eletrocinética promovendo a migração de produtos químicos no solo (YEUNG, 2011).

Resultados semelhantes foram obtidos por Gibbs em testes de modelos de grande escala. Os resultados de estudos realizados na universidade de Moscou também demonstraram experimentalmente que a aplicação de um campo elétrico de corrente contínua durante a lixiviação acelerava a dessalinização de solos alcalinos. Embora o sódio não seja necessariamente um contaminante perigoso do ponto de vista da engenharia ambiental, a sua presença excessiva no solo é prejudicial para a produção das culturas agrícolas. No entanto, os resultados destes estudos iniciais estabeleceram a viabilidade da técnica para migrar contaminantes no solo e seu potencial como uma tecnologia de remediação para depósitos de resíduos perigosos (YEUNG, 2011).

Muitos problemas de contaminação do subsolo foram revelados nos EUA durante a década de 1980. Devido a isto, a Agência de Proteção Ambiental dos EUA pediu o desenvolvimento de soluções inovadoras para esses agravamentos. A eletrocinética foi uma das tecnologias de remediação emergentes e soluções candidatas para a agência do governo (YEUNG, 2011).

Consequentemente, o workshop sobre tratamento eletrocinético e suas aplicações em engenharia ambiental para remediação de resíduos perigosos realizada em Seattle, EUA, em 1986, foi assim patrocinado pela Engenharia de Resíduos Perigosos do Laboratório da Agência de Proteção Ambiental dos EUA e organizado pelo Departamento de Engenharia Civil da Universidade de

Washington para investigar o potencial de remediação eletrocinética de resíduos perigosos. Uma extensa pesquisa na remediação eletrocinética de solos contaminados foi estimulado pelo resultado do workshop. As pesquisas sobre remediação eletrocinética de depósitos de resíduos perigosos foi iniciado durante início de 1980 em quatro universidades norte-americanas, com base em suas pesquisas anteriores sobre fenômenos eletrocinéticos e fenômenos de fluxo acoplados em solos (YEUNG, 2011).

2.4.1 Reator eletroquímico

Um reator ou célula eletrolítica é um dispositivo no qual uma ou mais espécies químicas são transformadas em estados alternativos com uma mudança de energia associada. É uma característica única dos reatores eletrolíticos que a corrente e, portanto, a taxa de reação podem ser facilmente medidas. O fato de que a corrente provoca a reação nos fornece um parâmetro de controle adicional, o modo de fornecimento de corrente. Dois modos básicos podem ser usados: galvanostático e potenciostático, referindo-se a uma corrente constante e a um potencial de eletrodo constante, respectivamente (GOODRIDGE; SCOTT, 1994; COEURET, 1992; KAMINARI, 2006).

Um dos componentes que constituem o reator eletrocinético é o eletrodo. O tipo de material necessário em processos eletrolíticos varia desde eletrodos que apresentam baixo sobrepotencial até aqueles que apresentam alto sobrepotencial para a reação de interesse. Na maioria desses processos, o uso de um ânodo com baixo sobrepotencial leva a considerável redução de custos, pois reduz a diferença de potencial operacional da célula (ANDRADE *et al.*, 2004). Em alguns processos eletrolíticos, entretanto, é desejável que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio seja o mais alto possível.

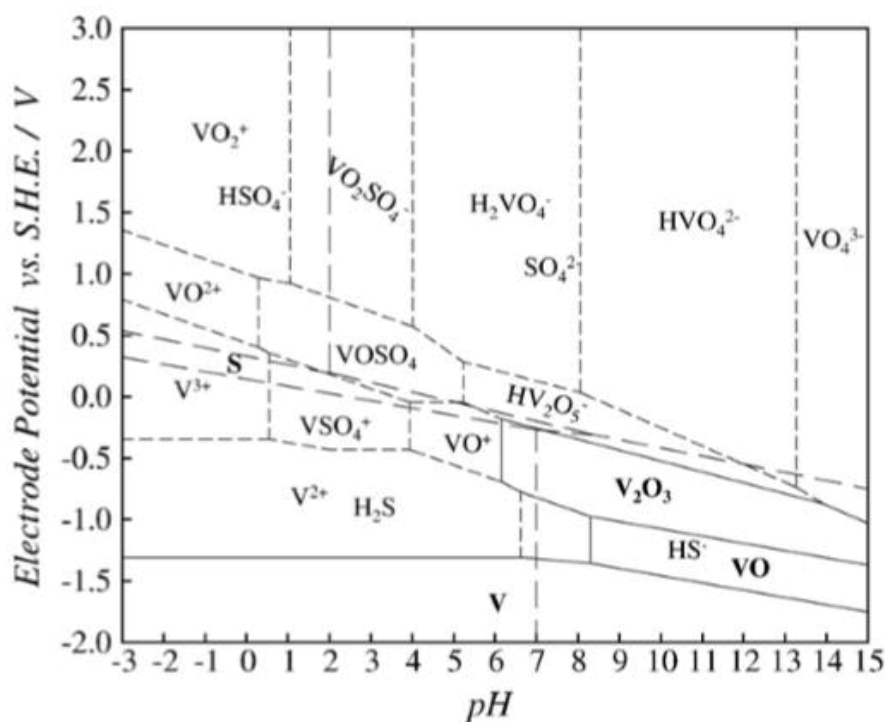
O eletrodo ideal para a maioria dos processos eletroquímicos deve ser fabricado a partir de um material totalmente estável, por isso indica-se o uso de eletrodos inertes, tais como carbono-grafite, platina ou DSA (Anodos Dimensionalmente Estáveis) para que não resulte na transferência de resíduos no sedimento tratado (JEON *et al.*, 2010).

2.4.2 Efeito do pH na remediação eletrocinética

O pH do meio interfere na dinâmica de remoção dos íons, seja por auxiliar na precipitação ou na dessorção dos contaminantes. O pH do meio também é responsável por interferir na especiação química do íon e a identificação das espécies químicas removidas durante o processo pode ser analisada com base no diagrama de Pourbaix.

O diagrama de Pourbaix utiliza valores termodinâmicos de potencial de redução e de pH da solução como forma de prever a especiação do metal, sua dissolução ou forma sólida mais estável, por isso também é conhecido como diagrama potencial/pH (ZHOU et. al, 2011). Neste trabalho, o contaminante em estudo é o vanádio, de maneira geral este pode ocorrer nos estados de oxidação III, IV e V em meio aquoso onde as formas de vanádio (IV) e vanádio (V) são tóxicas (PANICHEV et al., 2006). A solução que compõem o sistema é o ácido sulfúrico, este possui elevado grau de ionização proporcionando a dessorção de metais. O diagrama de Pourbaix para o sistema vanádio e ácido sulfúrico é mostrado na FIGURA 8.

FIGURA 8 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA VANÁDIO E ÁCIDO SULFÚRICO A 298,15 K



FONTE: ZHOU et. al (2011)

Neste tipo de diagrama, as linhas determinam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das espécies iônicas. As linhas tracejadas descrevem os limites em que o vanádio disponível está distribuído entre duas espécies iônicas que predominam nas áreas contínuas. As linhas inteiras definem as condições em que o sólido existe em equilíbrio com o íon. Em negrito no diagrama estão as fases sólidas (ZHOU et. al, 2011).

O vanádio possui os estados de valência +2 a +5, onde cada um pode ser identificado em solução devido sua coloração. A FIGURA 9 mostra as soluções para os quatro estados de oxidação do vanádio V^{+2} , V^{+3} , V^{+4} e V^{+5} , também referenciado por V (II), V (III), VO^{+2} e VO_2^+ com cor violeta, verde, azul e amarelo para as respectivas soluções (ARRIBAS et al., 2016; CHEMICOOOL, 2019).

FIGURA 9 – SOLUÇÕES CARACTERÍSTICAS PARA OS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DO VANÁDIO



FONTE: Adaptado CHEMICOOOL (2019)

2.4.3 Consumo energético

O consumo energético é dado pela quantidade de energia consumida para reagir uma unidade de massa do material em estudo.

O cálculo do consumo energético do processo de remediação eletrocinética é iniciado pelo cálculo da potência dissipada na fonte de alimentação pela equação (3).

$$P = V \cdot I \quad (3)$$

sendo P a potência aplicada ao reator (W), V a voltagem aplicada (V) e I a corrente elétrica que passa pelo reator (A).

O cálculo do consumo de energia específico do reator é dado pela equação (4).

$$E = \frac{P \cdot t}{m} \quad (4)$$

sendo E o consumo energético específico (Wh.kg⁻¹), P a potência da fonte de alimentação (W), t o tempo de remediação (h) e m a massa de catalisador (kg).

O custo energético é calculado através da equação (5).

$$CE = \frac{E \cdot t_m}{1000} \quad (5)$$

sendo CE o custo energético (R\$.t¹), E o consumo energético específico (Wh.kg⁻¹) e t_m a tarifa média de fornecimento de energia (R\$.MWh⁻¹).

2.4.4 Trabalhos do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA)

A remediação eletrocinética tem sido objeto de estudo do GEA da UFPR desde 2004, inicialmente em solos contaminados e posteriormente em catalisadores desativados de FCC.

2.4.4.1 Estudos desenvolvidos em solo

a) Estudo da remediação eletrocinética de resíduos industriais contaminados com chumbo (PEDRAZZOLI, 2004): foram avaliados os perfis de pH, potencial elétrico, concentração e suas variações com o tempo ao longo de

um reator eletrocinético em sistema submetido a condição de campo elétrico constante. Os perfis de pH obtidos indicaram alcalinização na região catódica e acidificação na região anódica. Como consequência, ocorreu um processo de precipitação dos íons metálicos que migraram para esta região catódica, favorecendo a remoção dos íons metálicos por bombeamento.

b) Avaliação da remediação eletrocinética de solos de landfarming de refinaria contaminados com chumbo e níquel (GUARACHO, 2005): o solo foi simulado utilizando areia contaminada com nitrato de chumbo e sulfato de níquel e introduzido no interior do reator com concentrações previamente estabelecidas. Os parâmetros concentração dos íons, potencial aplicado e tempo foram variados buscando uma função resposta para eficiência de remoção dos íons chumbo e níquel.

c) Influência da caulinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo (IRYODA, 2008): foram utilizadas diferentes concentrações de caulim para verificar esta influência, verificando-se um efeito de redução em até 90% da taxa de transporte de íons por migração com o aumento da quantidade de caulinita empregada. Observou-se ainda que o aumento do campo elétrico aplicado resultou em um aumento efetivo na taxa de transporte de íons no processo.

d) Estudo da remediação eletrocinética de cromo em solo contaminado por processos galvânicos (RASO, 2017): foram utilizados diferentes valores de campo elétrico e tempo de remediação visando comprovar que a técnica de remediação era eficiente para remoção de cromo com baixo consumo energético. A remoção de cromo III foi de 94,93%.

e) Extração de ítrio de solo arenoso via mineração assistida por campo elétrico (PIRES, 2018): avaliou-se como variáveis a intensidade de campo elétrico com baixa aplicação de corrente elétrica e a concentração de eletrólito (ácido acético). Calculou-se o fluxo migracional dos ensaios e teve como custo total de remediação 1,76 R\$.t⁻¹ de solo resultando em um baixo custo de execução.

Com esses estudos, o grupo de pesquisa teve um entendimento maior dos princípios básicos da remediação e das variáveis mais relevantes, como o pH do meio, a frente ácida que se desloca para a região anódica, a alcalinização na região catódica e possível precipitação de metais nessa área. Em todos esses

ensaios a aplicação de potencial elétrico favoreceu o transporte dos íons contaminantes. Diante deste histórico de resultados, foi possível implementar o teste de bancada para executar experimentos de remediação eletrocinética também em catalisadores desativados.

2.4.4.2 Estudos desenvolvidos em catalisadores de FCC

a) Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética (BAPTISTA, 2005): avaliou-se o potencial de reutilização do catalisador após a remoção dos metais níquel e vanádio. Como eletrólito foram empregados água deionizada (como branco) e diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico, com e sem aplicação de campo elétrico. Chumbo foi utilizado como anodo e aço inox como catodo. Foi observado que a maior remoção de metais ocorreu para a concentração de eletrólito ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} .

b) Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis (CREPLIVE, 2008): foram aplicados diferentes valores de potencial elétrico e lavagem do catalisador com eletrólito (solução de ácido sulfúrico 1 mol/L). Constatou-se que a melhor forma de tratamento seria aquela em que o catalisador ficou imerso previamente no eletrólito (24 horas) com posterior aplicação de campo e passagem de eletrólito por 48 horas.

c) Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo (VALT, 2012): o catalisador desativado proveniente de uma unidade de FCC foi tratado através de remediação eletrocinética com diferentes eletrodos e eletrólitos e então testado como adsorvente de dióxido de carbono e como catalisador de craqueamento de petróleo. Os testes de atividade catalítica revelaram uma recuperação de 6% de sua capacidade para o catalisador remediado, indicando ainda uma maior seletividade do catalisador remediado para a formação de olefinas leves como propeno e eteno. Concluiu-se que ocorreu um desempenho favorável do catalisador remediado como adsorvente de dióxido de carbono e novamente como catalisador no processo de FCC. Observou-se que a remediação com ácido sulfúrico proporcionou um melhor resultado do que a remediação com citrato de sódio para a remoção de vanádio.

d) Estudo de parâmetros de um projeto de reator eletrocinético para a recuperação de vanádio a partir de catalisadores provenientes da unidade de FCC (DENIZ, 2015): avaliou a remoção de vanádio através de planejamento fatorial 2k, tendo a concentração do eletrólito (0,5; 0,75 e 1,0 mol.L⁻¹ de H₂SO₄) e potencial aplicado (5, 8 e 11 V) como variáveis do processo. A maior remoção de 25,75% de V ocorreu para a concentração 1 mol.L⁻¹ e potencial de 11 V, porém esta condição apresentou elevado consumo energético, enquanto a utilização de concentração 0,5 mol.L⁻¹ e potencial de 5 V, teve remoção de 23% com baixo consumo energético.

e) Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) (GODOI, 2016): avaliou a remoção de vanádio com citrato de sódio e ácido sulfúrico com variação de potencial e câmara catódica dupla. O melhor percentual de remoção (18,14%) deu-se com citrato de sódio 0,5 mol.L⁻¹ e 11V, sendo que a aplicação de 5V com remoção de 17,61% apresentou melhor eficiência energética. Concluindo que a aplicação de um potencial mais baixo em um maior tempo pode melhorar este resultado.

f) Estudo dos mecanismos de reativação de catalisadores FCC eletrorremediados (LEONEL, 2016): observou que o tratamento ácido recuperou uma parcela da cristalinidade, da relação Si/Al, da área superficial e 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, porém manteve a proporção entre o alumínio nas posições tetraedrais/octaedrais. 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.

g) Recuperação de terras raras provenientes de catalisador de equilíbrio de unidades de craqueamento catalítico através de precipitação seletiva (MAIDEL, 2019): comparou as técnicas de lixiviação e remediação eletrocinética na remoção de lantânio de ECAT, seguida de precipitação de lantânio com obtenção da energia de ativação para precipitação de duplosulfato sódico de lantânio. Os resultados mostraram ser possível recuperar 99% do Lantânio com

pureza de até 95% com o uso de ácido sulfúrico. A TABELA 2 fornece um breve resumo das pesquisas desenvolvidas no estudo da remediação de catalisador no grupo de estudo.

TABELA 2 – RESUMO DE ESTUDOS DESENVOLVIDOS EM CATALISADOR NO GRUPO DE ELETROQUÍMICA APLICADA (GEA)

GEA	Objetivo	Variáveis Experimentais	Condição fixa	Resultados
BAPTISTA, 2005	Remoção Ni e V	Eletrólito H ₂ SO ₄ : 0,5; 1 e 2 mol/L	H ₂ SO ₄ Potencial de 10 V	Maior remoção de Ni e V para: H ₂ SO ₄ 1mol/L, lavagem ácida + potencial aplicado
CREPLIVE, 2008	Remoção de V	Lavagem, Repouso e Potencial	H ₂ SO ₄ 1 mol/L Potencial de 11 V	Melhor condição: catalisador imerso no eletrólito por 24 horas, aplicação de potencial e bombeamento durante 48 horas
VALT, 2012	Testar o catalisador como adsorvente de CO ₂ e como catalisador de craqueamento	Tipo eletrólito Citrato de sódio e Ácido sulfúrico. Concentração eletrólito: 0,5 e 1 mol/L	Potencial de 11 V	Maior remoção de V: ácido sulfúrico. Melhor adsorvente de CO ₂ : citrato de sódio 0,5 mol/L. Melhor atividade catalítica: ácido sulfúrico 1 mol/L.
DENIZ, 2015	Remoção de V	Eletrólito H ₂ SO ₄ : 0,5; 0,75 e 1 mol/L Potencial: 5; 8 e 11 V	H ₂ SO ₄	Maior remoção de V: ácido sulfúrico 1 mol/L e 11V. Condições médias apresentaram boa remoção.
GODOI, 2016	Remoção de V	Eletrólito H ₂ SO ₄ : 0,5 e 1 mol/L Eletrólito Citrato de sódio: 0,5 e 1 mol/L Potencial: 0; 5 e 11 V Membrana catiônica	-----	Uso da câmara catódica dupla teve menor consumo energético por mol de vanádio removido.
LEONEL, 2016	Reativação	Catalisador remediado com ácido sulfúrico e citrato de sódio	-----	Ácido: recuperou cristalinidade e favoreceu retirada de metais e lantanídeos.

FONTE: O autor (2019).

Estes estudos prévios, tanto em solo quanto em catalisadores desativados, embasaram as hipóteses e condições que foram utilizadas neste trabalho e que serão mencionadas adiante.

2.4.5 Modelo para reações no processo de remediação eletrocínética em solo

A formulação para o modelo matemático para o reator eletrocínético, utilizando o solo como material particulado é baseado nas equações propostas por Alshawabkeh e Acar (1992), Acar e Alshawabkeh (1993a), Acar, Alshawabkeh e Gale (1993b), Jacobs et. al (1994), Choi e Lui (1995), Yu e Neretnieks (1996), Mattson, Bowman e Lindgren (2002), Kim et. al (2003), Amrate e Akretche (2005), Paz-Garcia et. al (2011), Paz-Garcia et. al (2012), Iannelli et. al (2015), Masi, Ceccarini e Iannelli (2017a) e Masi, Ceccarini e Iannelli (2017b).

A formulação do modelo matemático levando em consideração o transporte de espécies no solo sob um campo elétrico consiste no fluxo mássico gerado pelo fenômeno da difusão, eletromigração, eletroosmose, gradiente hidráulico (convecção) e eletroforese, que pode ser representada pela equação (6).

$$J_i = J^f + J^e + J^m + J^h + J^d \quad (6)$$

sendo J_i o fluxo total da espécie i ($\text{mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), J^f o fluxo devido eletroforese, J^e o fluxo eletroosmótico, J^m o fluxo migracional, J^h o fluxo devido gradiente hidráulico e J^d o fluxo difusivo.

Variáveis ambientais e de composição afetam a contribuição de cada fluxo mássico, como: características do sólido; composição do fluido; porosidade e tortuosidade do meio poroso. Um senso da magnitude da contribuição de cada um requer o estudo de como cada fluxo está relacionado com o campo elétrico predominante, com a concentração de espécies e com as variáveis composicionais.

2.4.5.1 Eletroforese

O fenômeno da eletroforese corresponde ao movimento de partículas carregadas ou espécies coloidais que estão submetidas a um campo elétrico. Este fenômeno torna-se significativo na remediação eletrocinética apenas quando há necessidade de remover espécies apolares podendo fazer uso de surfactantes para auxiliar no transporte de massa. Assim, haverá formação de micelas, as quais se sujeitam à ação do campo elétrico possibilitando a remoção das espécies contaminantes (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). Todavia, em sistemas compactos, a eletroforese pode ser menos pronunciada, visto que o movimento da fase sólida pode ser coibido. (PAMUKCU; WITTLE, 1992; ACAR AND ALSHAWABKEH, 1993). O fenômeno da eletroforese é desconsiderado pelos autores devido à remediação em solos ocorrer em um meio estático e dificultar a migração coloidal (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; MAIS; CECCARINI; IANNELLI, 2017a). O fluxo relacionado à eletroforese pode ser definido segundo a equação (7).

$$J^f = \nabla(-u_i^e C_i E) \quad (7)$$

sendo ∇ o vetor gradiente, u_i^e a mobilidade eletroforética da espécie i ($m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$), C_i a concentração da espécie i ($mol \cdot m^{-3}$) e E a diferença de potencial elétrico (V).

O gradiente é um vetor que indica o sentido e direção na qual, por deslocamento a partir do ponto especificado, obtém-se o maior incremento (taxa de variação) no valor de uma grandeza com relação à distância movida quando se desloca na direção e sentido do vetor gradiente. Segundo Spudeit, Dolzan e Micke (2012), a mobilidade eletroforética é determinada pela força elétrica que as partículas ionizadas sofrem, balanceada com as forças de resistência geradas pela passagem das espécies pelo meio.

2.4.5.2 Eletrosmose

O fenômeno da eletrosmose consiste no transporte da água contida na parte sólida, a qual transporta consigo as espécies contaminantes solubilizadas,

sob a ação do campo elétrico. Logo, este mecanismo de transporte de massa se dá por advecção, e o sentido do fluxo eletrosmótico seguirá do ânodo para o cátodo. A teoria de Helmholtz-Smoluchowski para a eletrosmose tem sido amplamente utilizada como descrição teórica do transporte de fluidos dos poros sob uma diferença de potencial elétrico. Esta teoria introduz o coeficiente de permeabilidade eletrosmótica, k_e , como a taxa de volume de água que flui através de uma área seccional unitária devido a uma diferença de potencial elétrico unitário (SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993; MASI; CECCARINI; IANNELLI, 2017a). O fluxo eletrosmótico pode ser definido segundo a equação (8).

$$J^e = \nabla(-k_e C_i E) \quad (8)$$

sendo k_e o coeficiente de permeabilidade eletrosmótica ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$).

Segundo Masi, Ceccarini e Iannelli (2017a), o coeficiente de permeabilidade eletrosmótica pode ser definido pela equação (9).

$$k_e = - \frac{\varepsilon \zeta \eta \tau}{\mu} \quad (9)$$

sendo ε a constante dielétrica ($F.m^{-1}$), ζ potencial zeta (mV), η a porosidade do meio, τ a tortuosidade do leito e μ a viscosidade do eletrólito ($Ns.m^{-2}$).

Masi, Ceccarini e Iannelli (2017a) e Paz-Garcia et. al (2012) em seus estudos consideraram que o valor de k_e e C_v permanecem constantes ao longo dos experimentos.

2.4.5.3 Eletromigração

O fenômeno da eletromigração ou migração, consiste no transporte de espécies iônicas mediante a ação de um campo elétrico. Sendo assim, o transporte de cargas é regido pela lei de Coulomb, ou seja, quanto maior a carga do íon, maior será o efeito do campo sobre esta espécie. (ACAR et al., 1995; YEUNG; HSU; MENON, 1997). Segundo Acar e Alshawabkeh (1993), Acar et al. (1995) e Yeung, Hsu e Menon (1997), a eletromigração é o fenômeno mais efetivo para o transporte de cargas elétricas, portanto o termo de maior

contribuição para o fluxo mássico total. O fluxo migracional pode ser definido segundo a equação (10).

$$J^m = \nabla(-u_i^* C_i E) \quad (10)$$

sendo u_i^* a mobilidade iônica efetiva ($m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$).

A mobilidade iônica é um fator importante na eletroremediação, pois relaciona a velocidade de migração das espécies com o campo elétrico aplicado. Devido ao caminho tortuoso dos íons na matriz porosa, a mobilidade iônica efetiva deve levar em conta o efeito da porosidade e tortuosidade e pode ser estimada teoricamente pela relação de Nernst-Townsend-Einstein, segundo a equação (11).

$$u_i^* = u_i \tau \eta = \frac{D_i^* z_i F}{RT} \quad (11)$$

sendo u_i a mobilidade iônica em diluição infinita, D_i^* o coeficiente de difusão efetivo ($m^2 \cdot s^{-1}$), z_i a carga do íon em questão, F é a constante de Faraday ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R a constante dos gases ideais ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) e T a temperatura absoluta (K).

Da mesma forma como na mobilidade iônica efetiva, o coeficiente de difusão efetivo também deve levar em conta o efeito da porosidade e tortuosidade, devido ao caminho tortuoso dos íons na matriz porosa. Logo, o coeficiente efetivo de difusão D_i^* pode ser determinado através da equação (12).

$$D_i^* = D_i \tau \eta \quad (12)$$

sendo D_i o coeficiente de difusão da espécie i ($m^2 \cdot s^{-1}$).

2.4.5.3.1 Efeito do Eletrólito suporte na Migração

Segundo Lobo (1996), eletrólito é uma substância que quando dissolvida em um dado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente. Quando um eletrólito é adicionado em

altas concentrações (cerca de cem vezes maior que a espécie eletroativa) em um sistema eletroquímico, este é denominado de eletrólito suporte. Tal eletrólito pode conferir à solução propriedades distintas das soluções e das interfaces nos eletrodos, causando efeitos na termodinâmica e na cinética tanto de processos de transferência de carga quanto de adsorção na superfície do eletrodo (GU et al., 2017)

Um dos efeitos causados pelo eletrólito suporte é tornar o número de transporte da espécie eletroativa (t_i) praticamente igual a zero, comprometendo, desta forma, o fluxo migracional da espécie i .

A migração iônica é relacionada como sendo o principal mecanismo de transporte para espécies sob campos elétricos. Se assumirmos que a corrente é resultado principal da migração dos íons no fluido, logo a corrente total pode ser equacionada segundo o fluxo de massa migratório da espécie através da lei de Faraday pelas equações (13) e (14) (ACAR e ALSHAWABKEH, 1993; GU et al., 2017).

$$t_i = \frac{I_i}{I} \quad (13)$$

$$I = \sum_i t_i I = \frac{\sum_i z_i u_i^* c_i}{\sum_1^n z_i u_i c_i} I \quad (14)$$

sendo t_j o número de transporte do íon i , I_i (A) a corrente devido ao movimento dos íons i e I (A) a corrente iônica total que atravessa a solução.

A soma dos números de transporte de todos os íons no fluido de poros do solo deve ser igual a um. A equação (14) traduz a dependência do número de transporte com a mobilidade do íon, sua carga e concentração.

Quanto maior a concentração da espécie i maior será o seu número de transporte. Porém, a adição do eletrólito suporte faz com que o valor de t_i tenda a zero, pois a corrente será consumida pelo excesso de cargas no meio e não pelo contaminante de interesse, predominando um transporte de massa regido pela difusão. Do contrário, quando não há eletrólito suporte, o valor de t_i eleva-se devido à presença do fenômeno da migração (AGOSTINHO, 2004).

2.4.5.4 Gradiente hidráulico

O fluxo devido ao gradiente hidráulico integra o mecanismo de transporte de massa para descontaminação do sólido através da advecção, assim como na eletroosmose. Este fenômeno ocorre devido a presença de equipamento que confere gradiente de potência hidráulica (bomba) e pode ser calculado segundo a equação (15).

$$J^h = \nabla(-C_i k_h H) \quad (15)$$

sendo H a potência hidráulica ($m^3 \cdot s^{-1}$) e k_h a condutividade hidráulica no meio ($m \cdot s^{-1}$).

A condutividade hidráulica é um coeficiente que se refere à facilidade do fluido em se mover num sistema sob a influência de um gradiente hidráulico (CLEARY, 1989). A condutividade hidráulica depende das características do meio físico como porosidade, tamanho, arranjo, forma das partículas e das propriedades do fluido, como viscosidade e da massa específica (FEITOSA et al., 2008).

2.4.5.5 Fluxo difusivo

O fluxo difusivo é outro fenômeno de transferência de massa que ocorre durante a eletrorremediação devido ao gradiente de concentração da espécie (SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993). A difusão molecular pode atuar como um mecanismo auxiliar a remoção de contaminantes. Quando o eletrólito está distante da saturação de determinada espécie, o transporte de massa da espécie é favorecido. Por outro lado, quando a eletrorremediação proporciona uma região de concentração mais elevada desta espécie, nas proximidades do eletrodo, poderá ocorrer o fenômeno de contradifusão. Visando o retorno do sistema ao equilíbrio e, assim, buscar equalizar o perfil de concentração da espécie (PROBSTEIN; HICKS, 1993; ALSHAWABKEH; YEUNG; BRICKA, 1999). Segundo Acar e Alshawabkeh (1993), o fluxo de massa difusivo das espécies químicas, sob um gradiente de concentração química, é expresso segundo a equação (16).

$$J^d = \nabla(-D_i^*C_i) \quad (16)$$

2.4.5.6 Fluxo mássico total

Portanto, na presença de cada mecanismo de remoção, a partir da equação (6), o fluxo total de íon por unidade de área, é descrito pela equação (17).

$$J_i = \nabla(-u_i^e C_i E) + \nabla(-k_e C_i E) + \nabla(-u_i^* C_i E) + \nabla(k_h C_i H) + \nabla(-D_i^* C_i) \quad (17)$$

Motivados pelo estudo do modelo de fluxos no processo de remediação eletrocinética em solo, serão desenvolvidos neste estudo as considerações e equacionamento para a remoção do íon vanádio do catalisador FCC.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo do presente capítulo é apresentar o sistema e os principais materiais utilizados para a realização dos experimentos de remediação eletrocinética para remoção do contaminante vanádio e descrever os procedimentos que foram utilizados para a sua realização. Também são apresentados os métodos utilizados para o tratamento destes dados experimentais.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

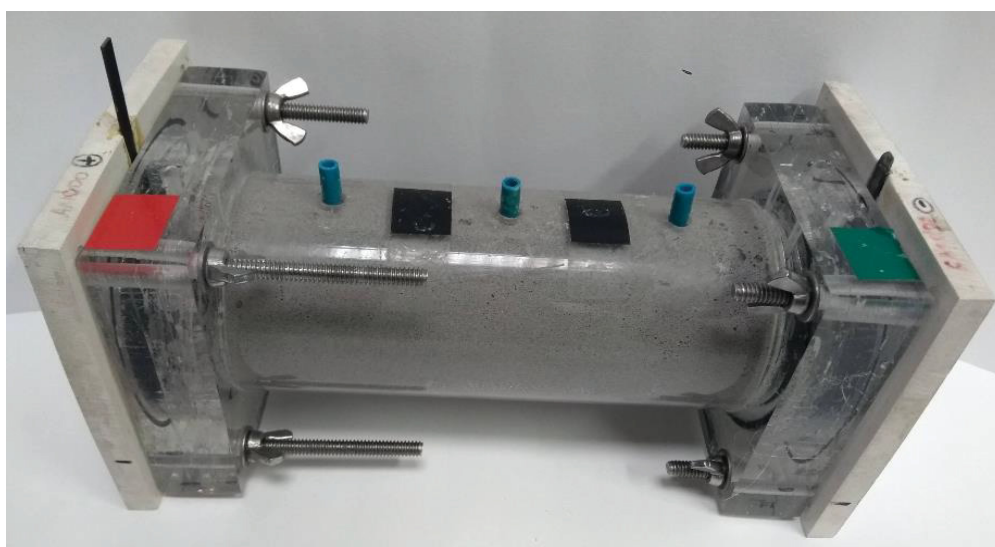
3.1.1 Catalisador

O material investigado neste estudo consiste em catalisador de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) com baixa atividade catalítica remanescente, denominado Ecat, composto de óxidos de alumínio e silício e contaminado com coque, níquel e vanádio.

3.1.2 Reator

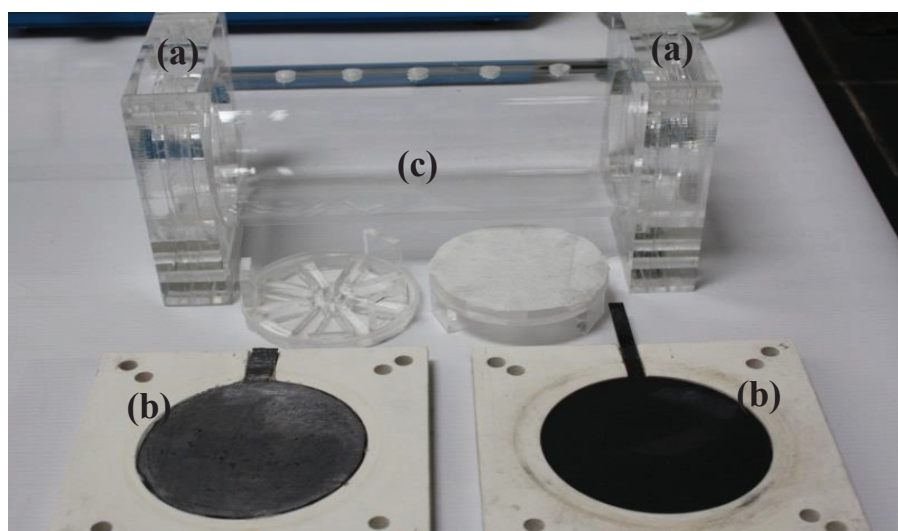
O reator utilizado neste trabalho, observado na FIGURA 10 e FIGURA 11, foi construído segundo o modelo de Yeung et al. (1997).

FIGURA 10 – REATOR ELETROQUÍMICO MONTADO PARA EXPERIMENTO



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 11 - VISTA DOS COMPONENTES DO REATOR ELETROQUÍMICO

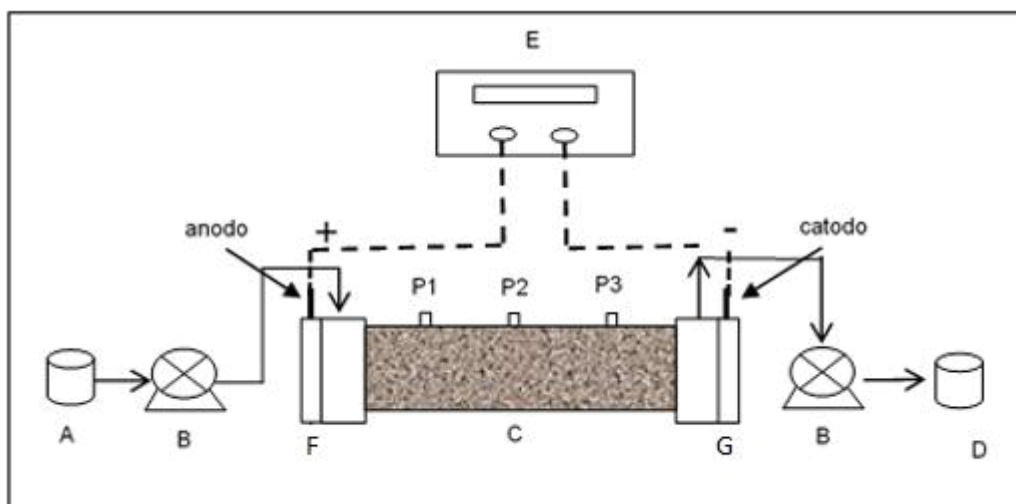


FONTE: O autor (2016).

LEGENDA: (a) Câmaras de extremidade.
 (b) Bases contendo os eletrodos de chumbo (à esquerda) e Ti/Ru-Ir (à direita).
 (c) Corpo do reator electrocinético.

A montagem da unidade está ilustrada na FIGURA 12 e FIGURA 13.

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE EXPERIMENTAL



FONTE: O autor (2018).

LEGENDA: (A) Reservatório de eletrólito novo.
 (B) Bomba peristáltica.
 (C) Reator electrocinético.
 (D) Reservatório de eletrólito usado.
 (E) Fonte de alimentação.
 (F e G) Câmara anódica e catódica.
 (P1, P2 e P3) Pontos de coleta de amostra.

FIGURA 13 – UNIDADE EXPERIMENTAL EM USO



FONTE: O autor (2018).

O corpo do reator foi construído em acrílico para visualização da amostra contida (catalisador), possuindo as seguintes dimensões: 4,5 cm de diâmetro interno e 22 cm de comprimento. Em cada batelada foram tratadas cerca de 600 g de catalisador.

3.1.3 Eletrólito

Neste trabalho utilizou-se como eletrólito o ácido sulfúrico, observado por Baptista (2005), Guaracho et al. (2005), Valt (2012), Deniz (2018) e Maidel (2019) como a melhor forma de tratamento do catalisador com imersão prévia no eletrólito por 24 horas como observado por Creplive (2008). O ácido sulfúrico tem sido um dos meios eletrolíticos estudados em processos de eletrorremediação por apresentar uma excelente característica de desorção dos íons das superfícies sólidas em análise.

O eletrólito foi utilizado nas seguintes concentrações: 0,1 mol.L⁻¹; 0,5 mol.L⁻¹; 0,75 mol.L⁻¹ e 1,0 mol.L⁻¹. Os valores de concentração do eletrólito foram escolhidos para estudar o comportamento da remediação frente uma alta e baixa

concentração de eletrólito, para avaliar o efeito do eletrólito suporte e por representar valores possíveis de comparação com outros trabalhos do grupo.

3.1.4 Eletrodos

Sanches (2013) realizou testes em diferentes materiais para eletrodo, sendo o critério de seleção dos materiais o indicativo de alto sobrepotencial para reação de eletrólise da água e resistência à corrosão tanto em meio alcalino quanto meio ácido.

Os materiais para eletrodo que apresentaram melhor performance para remoção de vanádio e que, portanto, foram utilizados neste trabalho são:

a) Cátodo: chumbo (Pb).

b) Ânodo: Ti/Ru-Ir eletrodo comercial produzido pelo processo DSA, titânio 2mm recoberto com irídio e rutênio.

3.1.5 Bomba Peristáltica

O fluxo do eletrólito foi obtido por meio de uma bomba peristáltica (MILAN Ind. Brasileira, modelo 204), adotando uma vazão aproximada de 40 mL.h⁻¹ para a alimentação do reator ao longo de todo o experimento, demonstrada na FIGURA 14.

FIGURA 14 – BOMBA PERISTÁLTICA



FONTE: O autor (2018).

3.1.6 Fonte de alimentação

A fonte de alimentação utilizada foi da marca Minipa modelo MPL-1305M, demonstrada na FIGURA 15. No modo potenciostático dos experimentos, foram aplicados potenciais elétricos constantes de 11 V, 8 V e 5 V. Tais valores foram escolhidos, pelo valor máximo representar um limite de potencial no qual a reação de eletrólise foi minimizada devido ao eletrodo escolhido e o valor mínimo por ainda representar boa remoção de contaminantes segundo trabalhos do grupo de pesquisa. No modo galvanostático a aplicação de corrente foi constante (0,01 A) e o potencial desenvolveu-se ao longo do experimento.

FIGURA 15 – FONTE DE ALIMENTAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Caracterização do catalisador e das amostras de eletrólito

Para este trabalho foi avaliada a composição do catalisador antes e após a técnica de remediação eletrocinética, pela técnica de Espectroscopia de

fluorescência de raios X, sendo que após a remediação o catalisador foi seco em estufa a 50 ° C por 48 h para a caracterização.

Nas amostras de eletrólito coletadas periodicamente foram realizadas medições de pH (827 pH lab Metrohm), além de análise voltamétrica de polarografia para quantificar a concentração do contaminante vanádio removido do catalisador.

Previamente aos experimentos, o pH do catalisador em estudo foi analisado pelo grupo de pesquisa através do método de análise segundo a norma ASTM D3838 -1999 (Standard Test Method for pH of Activated Carbon) e o valor obtido foi de 3,5.

3.2.1.1. Espectroscopia de fluorescência de raios X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, também conhecida como Espectrometria de Raios-X, é considerada uma das técnicas com potencial para análises da composição e análises de traços (impurezas) em materiais tanto no estado sólido como no estado líquido.

O princípio básico da Espectrometria de Raios-X é que todo elemento atômico emite uma radiação característica deste elemento (radiação fluorescente na região de raios-X) quando excitado por uma radiação eletromagnética de alta energia. O vanádio analisado pela técnica está na forma de pentóxido de vanádio (V_2O_5). A análise foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR), em um aparelho marca Philips, modelo PW 2400.

3.2.1.2 Cálculo da remoção de vanádio

A porcentagem de remoção de íons vanádio para os diferentes experimentos foi calculada através da equação (18), utilizando-se as concentrações iniciais e finais de íons vanádio presentes no catalisador analisadas por FRX.

$$R = \frac{(C_i - C_f) \cdot 100}{C_i} \quad (18)$$

sendo R é a eficiência de remoção (%), C_i é a concentração inicial de íons vanádio no Ecat (ppm) e C_f é a concentração final de íons vanádio no Ecat remediado (ppm).

3.2.1.3 Polarografia

O equipamento utilizado foi o analisador voltamétrico da marca Metrohm, modelo MVA-1, que possibilita a análise do acúmulo de concentração com a retirada de amostras com volume reduzido. Tal técnica eletroanalítica baseia-se na intensidade de corrente gerada devido ao potencial aplicado no eletrodo. Este método de ensaio voltamétrico utiliza o sistema HMDE (hanging Mercury dropelectrode) ou método de gota pendente, o qual possui maior sensibilidade, permitindo a detecção de traços de elementos. Na polarografia, a quantidade de vanádio é obtida sem a determinação da espécie em si.

3.2.2 Montagem do experimento

A montagem dos experimentos compreendeu as seguintes etapas:

a) preparação da solução de ácido sulfúrico nas concentrações estabelecidas (eletrólito);

b) preenchimento do reator com catalisador (aproximadamente 600 gramas);

c) preenchimento do reator com eletrólito a partir da câmara anódica. O catalisador permaneceu em repouso com eletrólito durante 24 horas para remover o ar do catalisador e garantir que o eletrólito entre em contato com todos os catalisadores;

d) regular a fonte de alimentação de acordo com o potencial/corrente desejado e ligar os eletrodos à mesma (acoplamento dos contatos elétricos da fonte com os eletrodos);

e) acionamento da bomba peristáltica sendo que o eletrólito foi bombeado até a câmara anódica com o auxílio de uma mangueira de silicone e retirado pela câmara catódica. A vazão de bombeamento foi medida experimentalmente com o auxílio de um cronômetro e uma pequena proveta, regulando-se assim a entrada do eletrólito;

- f) ligar a fonte para fornecimento de potencial ao sistema;
- g) coleta de amostras nos tempos de remediação de 0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 18 h, 20 h, 22 h, 24 h, 26 h, 28 h, 42 h, 44 h, 46 h, 48 h. As amostras foram coletadas nos pontos P3 e câmara catódica e no recipiente receptor de efluente final. Neste último caso, a cada coleta de amostra também foi medido o volume de efluente recolhido;
- h) uma amostra adicional em 72h de experimento foi retirada para comprovar se a remediação parou de ser efetiva;
- i) leitura de potencial, corrente e pH a cada coleta de amostra.

3.2.3 Condições experimentais

Para este trabalho foram selecionados os seguintes fatores para avaliar a performance do reator visando o menor consumo energético e maior eficiência de remoção de contaminantes: condição mínima de corrente com aplicação livre de potencial elétrico (modo galvanostático); condições de potencial aplicado com aplicação livre de corrente (modo potenciostático) e concentrações de eletrólito variadas.

Foram realizados, no modo potenciostático, os testes de 1 a 5 todos com duplicata, com aplicação de potencial conforme TABELA 3.

TABELA 3 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NO MODO POTENCIOSTÁTICO

Teste	Concentração H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Potencial aplicado (V)
1	1,0	11
2	0,5	5
3	1,0	5
4	0,5	8
5	0,75	5

FONTE: O autor (2018).

Foram realizados no modo galvanostático os testes 6 a 8, todos com duplicata, com aplicação de corrente constante de 0,01A e com variação da concentração de eletrólito conforme TABELA 4. Esta corrente foi escolhida por ser o menor valor possível de leitura da fonte de alimentação.

TABELA 4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NO MODO GALVANOSTÁTICO

Teste	Concentração H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Corrente aplicada (A)
6	1,0	0,01
7	0,5	0,01
8	0,1	0,01

FONTE: O autor (2018).

A baixa corrente foi mantida visando o mínimo consumo de energia nos experimentos. As concentrações mais baixas de eletrólito foram utilizadas também nesse caso para avaliar o efeito da presença de eletrólito suporte no fluxo migracional.

Os testes 9, 10 e 11 foram realizados sem aplicação de potencial ou corrente para avaliação dos efeitos de fluxo de massa difusivo e fluxo hidráulico, também em duplicata conforme TABELA 5 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE FLUXOS HIDRÁULICO. No teste 9 avaliou-se apenas a contribuição do fluxo difusivo, nos testes 10 e 11 avaliou-se o fluxo devido ao gradiente hidráulico em duas condições de concentração diferentes

TABELA 5 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE FLUXOS HIDRÁULICO E DIFUSIVO

Teste	Concentração H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Fluxo
9	1,0	Difusivo
10	1,0	Hidráulico
11	0,1	Hidráulico

FONTE: O autor (2018).

3.2.4 Tratamento dos dados dos fluxos adaptados para remediação eletrocinética do catalisador FCC contaminado com vanádio

A análise e cálculo dos mecanismos de transporte que ocorreram durante a remediação eletrocinética do catalisador em estudo, foram realizados utilizando as equações de fluxo desenvolvidas para solo com as seguintes considerações gerais:

a) devido à vazão de eletrólito ser muito baixa, ocasionando um mínimo de agitação nas várias camadas do fluido, supôs-se que o regime de escoamento é laminar. A maior velocidade de escoamento está próxima ao centro do reator, portanto, foi considerado neste estudo o modelo de transporte unidimensional, onde a variação de concentração ocorre na direção longitudinal ao reator (direção x). O estudo do escoamento na direção do raio do reator neste primeiro momento foi desconsiderado, devido à dificuldade de aferição e por provavelmente caracterizar a etapa mais lenta do escoamento devido proximidade com as paredes do reator;

b) assumiu-se que o poro do catalisador está saturado, o meio é homogêneo, isotrópico e isotérmico. Logo, as características geométricas do poro (porosidade), do leito (tortuosidade), do eletrólito (viscosidade e massa específica) são constantes ao longo dos experimentos;

c) foi admitido, ao longo do estudo, que a concentração do vanádio (C_V) é uma concentração média das diferentes espécies presentes em solução a cada tempo de amostragem. Também foi considerado que a variação de potencial (ΔE) foi medida entre a distância total dos eletrodos, logo os gradientes na equação (17) foram substituídos pela variação ao longo do comprimento total do reator (L).

Igualmente como nos trabalhos de Acar e Alshwabkeh (1993a) e Masi, Ceccarini e Iannelli (2017a), a eletroforese foi negligenciada pois a migração coloidal é dificultada pela fase imobilizada do meio poroso.

No estudo da eletrosmose, a partir das equações (8) e (9) admitiu-se que o coeficiente de permeabilidade eletrosmótica (k_e) é constante devido este depender das propriedades que são constantes devido considerações gerais do

item b. Após as considerações obteve-se a equação (19) que define o fluxo eletroosmótico.

$$J_V^e = -k_e C_V \frac{\Delta E}{\Delta L} \quad (19)$$

sendo Δ a variação e L o comprimento total do reator.

O fluxo eletroosmótico foi avaliado experimentalmente a partir do balanço de massa medindo as alterações de volume nos transbordamentos de eletrólitos (MASI; CECCARINI; IANNELLI, 2017a). O sistema foi completamente preenchido com eletrólito e mantido sob potencial de 11 V por 48 horas, sem bombeamento de eletrólito, sendo observado o transbordo de eletrólito durante este período.

Para o estudo da eletromigração, a tortuosidade τ é representada pela equação (20) (JAMSHIDZADEH et al., 2013).

$$\tau = \eta^{\frac{1}{3}} \quad (20)$$

A partir das equações (10), (11) e (12), após as considerações obteve-se a equação (21). A mobilidade iônica efetiva foi considerada constante ao longo do experimento, por depender de propriedades contidas nas considerações do item b.

$$J_V^m = -u_V^* C_V \frac{\Delta E}{\Delta L} \quad (21)$$

Para o estudo da contribuição do gradiente hidráulico, partindo-se da equação (15), após as considerações obteve-se a equação (22). O coeficiente de condutividade hidráulica (k_h) foi considerado constante ao longo do estudo por depender de propriedades definidas constantes nas considerações do item b.

$$J_V^h = - C_V k_h \frac{\Delta H}{\Delta L} \quad (22)$$

No estudo do fluxo difusivo, o coeficiente de difusão representa a facilidade com que cada soluto em particular se move em um solvente determinado, e este coeficiente é dependente da temperatura e pressão. Como considerou-se estas duas propriedades constantes ao longo dos experimentos, o coeficiente de difusão também foi considerado constante ao longo do processo. A partir da equação (16), a equação que correlaciona o fluxo de difusão com o gradiente de concentração é chamada de Lei de Fick, dada pela equação (23).

$$J_V^d = - D_V^* \frac{\Delta C_V}{\Delta L} \quad (23)$$

O efeito na remoção de vanádio causado pelo fluxo difusivo foi avaliado através da realização do experimento com alimentação do eletrólito no reator montado com catalisador até seu volume estar completo. O eletrólito ficou em contato com o catalisador por 48 horas sem aplicação de potencial ou corrente elétrica. Após o término do tempo, todo o eletrólito foi separado e avolumado para posterior análise da amostra para remoção de vanádio por polarografia.

O efeito do fluxo devido ao gradiente hidráulico foi realizado da mesma forma que no difusivo, só com o diferencial do uso da bomba peristáltica ao longo da remediação.

Portanto, o fluxo mássico total foi calculado a partir da equação (17) com as devidas considerações, resultando na equação (24).

$$J_{V=} = - k_e C_V \frac{\Delta E}{\Delta L} - u_V^* C_V \frac{\Delta E}{\Delta L} - C_V k_h \frac{\Delta H}{\Delta L} - D_V^* \frac{\Delta C_V}{\Delta L} \quad (24)$$

4 RESULTADOS

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos do trabalho.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO

Realizou-se a análise de FRX para o catalisador desativado, anterior à técnica de remediação. A caracterização do catalisador é apresentada na TABELA 6.

TABELA 6 - CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DESATIVADO ATRAVÉS DA TÉCNICA FRX.

Catalisador	Concentração (%)
SiO ₂	46,323
Al ₂ O ₃	44,955
Fe ₂ O ₃	0,747
V ₂ O ₅	0,693
NiO	0,525
Na ₂ O	0,587
La ₂ O ₃	1,910
TiO ₂	0,323
P ₂ O ₅	0,544
SO ₃	0,069
K ₂ O	0,092
CaO	0,092
Sb ₂ O ₃	0,040
P.F	3,100

FONTE: O autor (2014).

NOTA: "P.F (perda ao fogo) referente à compostos voláteis".

O catalisador de equilíbrio apresenta porosidade do leito fixo de aproximadamente 0,23 e diâmetro médio de partículas de 65.66 µm (Deniz, 2018).

4.2 ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ÍONS VANÁDIO DA EKR

A TABELA 7 mostra o conteúdo de vanádio no catalisador recuperado obtido por fluorescência de raios X, a porcentagem de remoção de vanádio e a quantidade de energia gasta com fonte de alimentação para executar os experimentos potencioestáticos e galvanostáticos. Os testes 9, 10 e 11 não foram considerados neste estudo, pois não houve consumo energético. Os testes de 1 a 5 foram realizados no modo potencioestático e os testes de 6 a 8 no modo galvanostático.

TABELA 7 – ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE ÍONS VANÁDIO E CUSTO ENERGÉTICO

Teste	Concentração H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Potencial (V)	Corrente (A)	Remoção de vanádio (%)	Consumo energético total (kWh.t ⁻¹)	Custo energético total (U\$.t ⁻¹)
1	1,0	11	1,39*	25,7 ± 0,5	1223,20	250,76
2	0,5	5	0,17*	22,9 ± 0,6	68,00	13,94
3	1,0	5	0,28*	18,0 ± 0,6	112,00	22,96
4	0,5	8	0,11*	12,2 ± 0,4	70,40	14,43
5	0,75	5	0,27*	12,8 ± 0,6	108,00	22,14
6	1,0	2,27*	0,01	18,2 ± 0,8	1,56	0,32
7	0,5	2,40*	0,01	13,3 ± 0,5	1,55	0,39
8	0,1	4,76*	0,01	13,1 ± 0,8	3,12	0,64

* corrente média desenvolvida durante o experimento

** potencial médio desenvolvido durante o experimento

FONTE: O autor (2018).

A remoção de vanádio foi calculada pela equação (18), o custo energético total (kWh.t⁻¹) foi obtido pelas equações (3), (4) e (5). Calculou-se o custo energético total (U\$.t⁻¹), sendo a tarifa de energia industrial tabelada pela

Agência Nacional de Energia Elétrica Brasileira (ANEEL) em US\$ 0,205 kWh⁻¹ em junho de 2018.

Verificou-se através dos dados da TABELA 7 que o teste 1 obteve a maior remoção de vanádio e o maior custo energético devido ao maior potencial aplicado. Com concentração elevada de ácido, existe maior disponibilidade de H⁺ no meio, ocorrendo a troca de posição com o vanádio promovendo maior remoção. Também o menor valor de pH contribui para a dessorção do contaminante.

O teste 2, apresentou uma remoção de vanádio 10,9% inferior ao teste 1, no entanto com um custo energético próximo a 18 vezes inferior e com metade do valor das variáveis em estudo. Como a diferença de remoção foi pequena, o teste 2 torna-se mais vantajoso do ponto de vista econômico, por demandar menos energia e conseqüentemente menor custo por tonelada de catalisador remediado. Comparando os testes 1 e 2, pode-se notar que o aumento da concentração para um mesmo aumento de potencial aplicado não altera significativamente o percentual de remoção de vanádio.

Comparando-se os testes 3 e 6, de mesma concentração de eletrólito utilizada e praticamente mesma remoção de vanádio alcançada, observou-se um consumo energético no teste 6 cerca de 70 vezes inferior ao consumo energético do teste 3. Conforme indicado por Acar e Alshawabkeh (1993), no caso de serem usadas condições de corrente constante (galvanostático), ocorre uma despolarização das reações no catodo, com diminuição da geração de hidróxido e seu transporte no meio, ajudando a diminuir a diferença de potencial entre os eletrodos, resultando em menor consumo de energia. Com estes dois testes comprovou-se poder atingir um mesmo valor de remoção de contaminante através do modo galvanostático com baixa corrente. Parte da energia gasta no teste 3 provavelmente está sendo consumida em reações paralelas.

Nos testes 7 e 8 obteve-se o mesmo percentual para a remoção de vanádio, porém com valores de concentração e potencial distintos. Para uma mesma aplicação de valor de corrente, no teste 7 o potencial não conseguiu se desenvolver da mesma forma que no teste 8. Isto pode ter ocorrido pois supõe-se que a partir de certa concentração de eletrólito o acúmulo de cargas na superfície do catalisador acaba concorrendo com o campo gerado no reator,

visto que quanto maior a concentração do ácido maior será a liberação de H^+ , o campo não é consumido para a remoção do vanádio.

Neste caso, o uso em excesso de eletrólito não reativo na solução ou eletrólito suporte (concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) consome o campo elétrico gerado devido a um gradiente de cargas, por isso o aumento no percentual de remoção de vanádio não é evidenciado. Logo, no teste 8 supõe-se que o efeito da diminuição na concentração foi compensado pelo aumento de campo para mesma aplicação de corrente. Os testes 7 e 8 também podem ser analisados pela lei de Ohm segundo a equação (25).

$$I = \frac{V}{R} \quad (25)$$

sendo I a corrente elétrica (A), V a diferença de potencial (V) e R a resistência elétrica (Ω).

Como a corrente é constante nos testes 7 e 8, um aumento de concentração do eletrólito diminui a resistência do meio, logo o potencial também diminui para manter o valor constante de corrente. Da mesma maneira, a diminuição da concentração aumenta a resistência do meio, aumentando o potencial para que a corrente permaneça constante. Deste modo pode-se observar um aumento no potencial desenvolvido no teste 8.

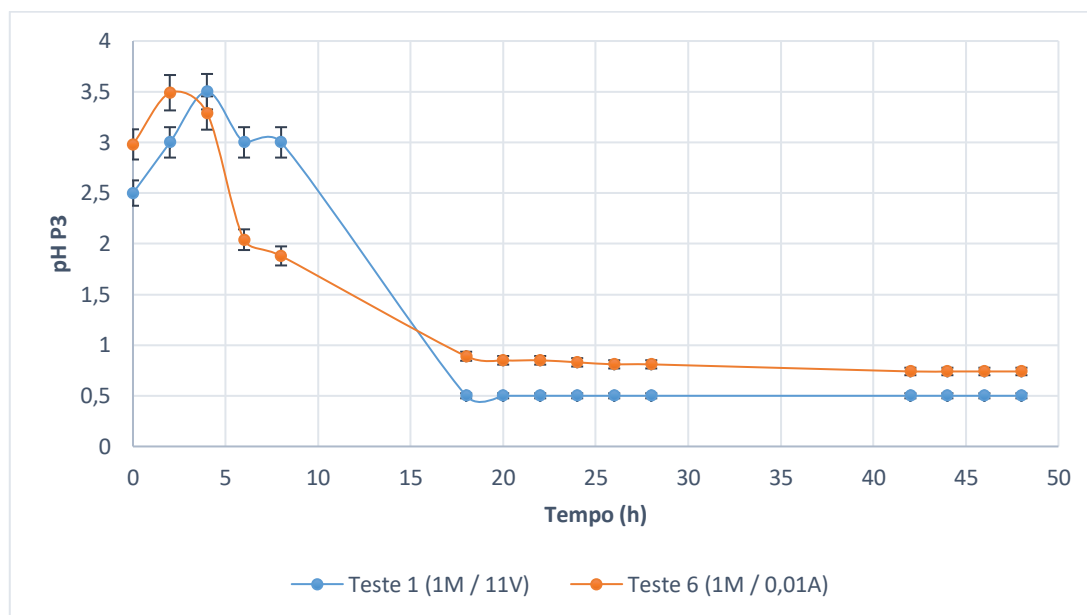
De maneira geral, observou-se que os testes galvanostáticos apresentaram um gasto energético inferior aos testes potenciostáticos devido à baixa corrente aplicada.

4.3 AVALIAÇÃO DO PH DO ELETRÓLITO

O pH do eletrólito foi analisado após retirada no ponto P3 durante os experimentos potenciostáticos teste 1 (1 mol.L^{-1} e 11 V), teste 4 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e 8 V) e galvanostático teste 6 (1 mol.L^{-1} e 0,01 A). O ponto P3 foi escolhido para a análise por tratar-se da região próxima ao catodo onde podem ocorrer precipitações indesejadas de contaminantes devido a variação do pH. Na FIGURA16 tem-se a comparação dos perfis de pH ao longo da remediação para

os testes 1 e 6 para a mesma condição de concentração de eletrólito para o teste potencioestático e galvanostático respectivamente.

FIGURA16 - VARIAÇÃO DO PH DO ELETRÓLITO NO PONTO P3 AO LONGO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO TESTE 1 E 6



FONTE: O autor (2018).

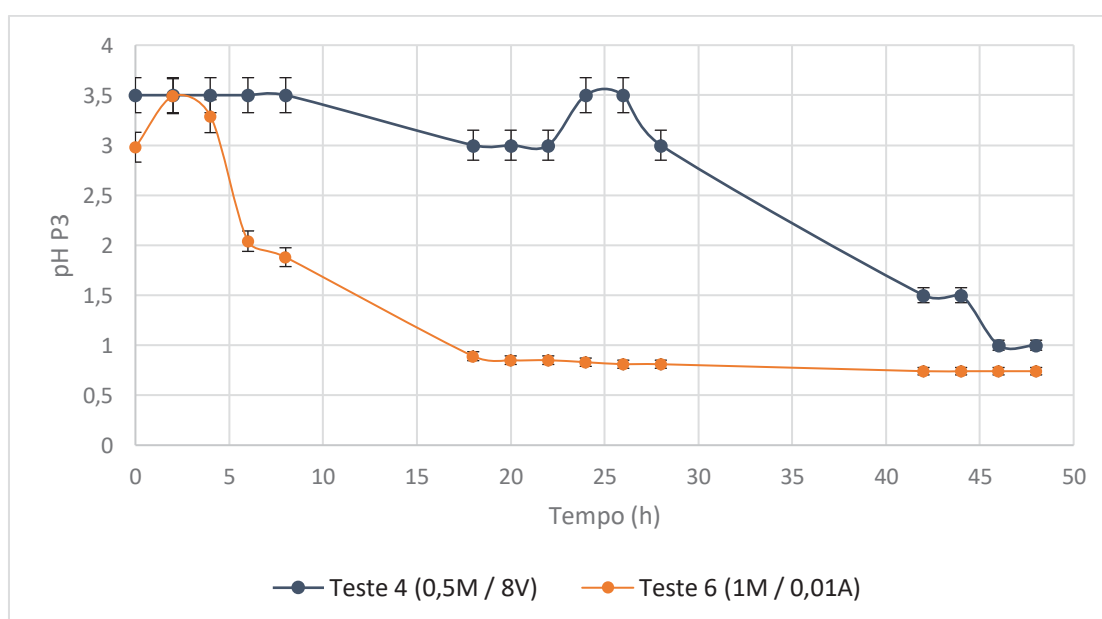
No tempo zero de remediação, apresentou-se um valor estável de pH de 2,5, com o catalisador e eletrólito ficando em repouso durante 24 horas antes de iniciar o experimento.

Observa-se no gráfico indicado na FIGURA16 que o pH no ponto 1 no teste 1 iniciou no valor de 2,5, teve um acréscimo de pH nas primeiras horas de remediação e posteriormente uma diminuição acentuada até 18 h de experimento. No início o pH do meio aumentou, pois, o íon H^+ , que estava disponível no meio, provavelmente é consumido na troca iônica com o íon vanádio. Ao longo da remediação a quantidade de vanádio disponível na superfície do catalisador ou na condição de trabalho aplicada para remoção diminui e uma maior concentração de íons H^+ volta a ficar disponível na solução diminuindo o valor do pH. No teste 6 esse fenômeno ocorre mais rapidamente conforme observado pela rápida variação do pH.

Além de ter influência na solubilidade dos íons vanádio, o pH também é um indicativo da ocorrência de reações paralelas e da espécie iônica removida sob as condições de processo, devendo por isso ser avaliado. Em regiões próximas ao catodo, como o ponto P3, o pH da solução tende a aumentar devido à liberação de íons hidroxila resultantes da hidrólise da água. Até aproximadamente 15 horas de experimento, o teste potencioestático permaneceu com pH mais elevado do que o galvanostático, indicando maior liberação de íons hidroxila, ou seja, reação paralela de eletrólise. Após este período e até o final do experimento, o pH dos dois permaneceram próximos, supondo que após as 18h de remediação a reação de eletrólise é minimizada.

Na FIGURA 17 tem-se a comparação dos perfis de pH ao longo da remediação para os testes 4 e 6 para diferentes condições de concentração de eletrólito para o teste potencioestático e galvanostático respectivamente.

FIGURA 17 – VARIAÇÃO DO PH DO ELETRÓLITO NO PONTO P3 AO LONGO DO TEMPO DE REMEDIAÇÃO TESTE 4 E 6



FONTE: O autor (2018).

Na FIGURA 17, da mesma forma que nos testes anteriores, o pH inicial é um pH de equilíbrio alcançado entre catalisador e eletrólito após repouso de 24 horas. Nota-se que o pH no teste 4 (potencioestático) levou mais tempo para diminuir do que no teste 6 (galvanostático), devido a menor concentração de

eletrólito. Com menor concentração de H^+ no meio, a frente ácida que se desloca no anodo para catodo leva mais tempo para se desenvolver devido à menor eletrólise.

Devido ao teste 4 ter apresentado cerca de 33% a menos na quantidade removida de vanádio do que o teste 6, conclui-se que valores menores de pH favorecem a remoção e um decréscimo expressivo deve ser visto após as 18 horas de remediação, pois este comportamento acompanha os testes com maior remoção de vanádio.

Observou-se também que para o teste 4 até cerca de 28 horas de experimento o pH do eletrólito esteve entre 3 e 3,5 e segundo o Diagrama de Pourbaix (FIGURA 8), para as condições do experimento, supõem-se que houve a migração de outras espécies como o íon $VO_2SO_4^-$ em direção ao ânodo, diminuindo a remoção final do vanádio.

De maneira geral à avaliação do valor de pH ao longo da remediação, com o passar do tempo a concentração de íons H^+ se eleva, tanto pela alimentação contínua de eletrólito quanto pela reação de eletrólise que se desenvolve ao longo do tempo. Com excesso de H^+ no meio, conseqüentemente o pH diminui, logo acredita-se que diminuir a concentração de eletrólito ao longo da remediação acaba evitando que as cargas em excesso concorram com o campo gerado para remoção do vanádio e assim obtenha-se maior aproveitamento do campo disponível.

4.4 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DOS FLUXOS ELETROSMÓTICO, DIFUSIVO E HIDRÁULICO.

4.4.1 Fluxo eletrosmótico

Para o fluxo eletrosmótico após 48 horas de remediação sob potencial de 11 V, não foi observado o transbordo de eletrólito durante o experimento, deste modo este fluxo foi desconsiderado da equação (24).

4.4.2 Fluxo difusivo

Após passagem de eletrólito por 48 horas e sem aplicação de potencial ou corrente elétrica, o eletrólito final foi avolumado e analisado por polarografia.

A TABELA 8 apresenta o valor de remoção obtido apenas com presença de fluxo difusivo.

TABELA 8 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DO FLUXO DIFUSIVO SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS VANÁDIO

Teste	Concentração H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Remoção de vanádio (%)
9	1,0	2,1

FONTE: O autor (2018).

Observou-se pela TABELA 8 que sem a presença de gradiente hidráulico e sem aplicação do campo elétrico a remoção referente apenas ao fluxo difusivo é baixa.

4.4.3 Fluxo hidráulico

A TABELA 9 apresenta os valores de remoção de íons vanádio, comparando-se as concentrações de eletrólito de 1,0 e 0,1 mol.L⁻¹ para os testes referentes ao fluxo hidráulico.

TABELA 9 - AVALIAÇÃO DO EFEITO DO FLUXO HIDRÁULICO SOBRE A REMOÇÃO DE ÍONS VANÁDIO

Teste	Concentração H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Remoção de vanádio (%)
10	1,0	3,4
11	0,1	3,2

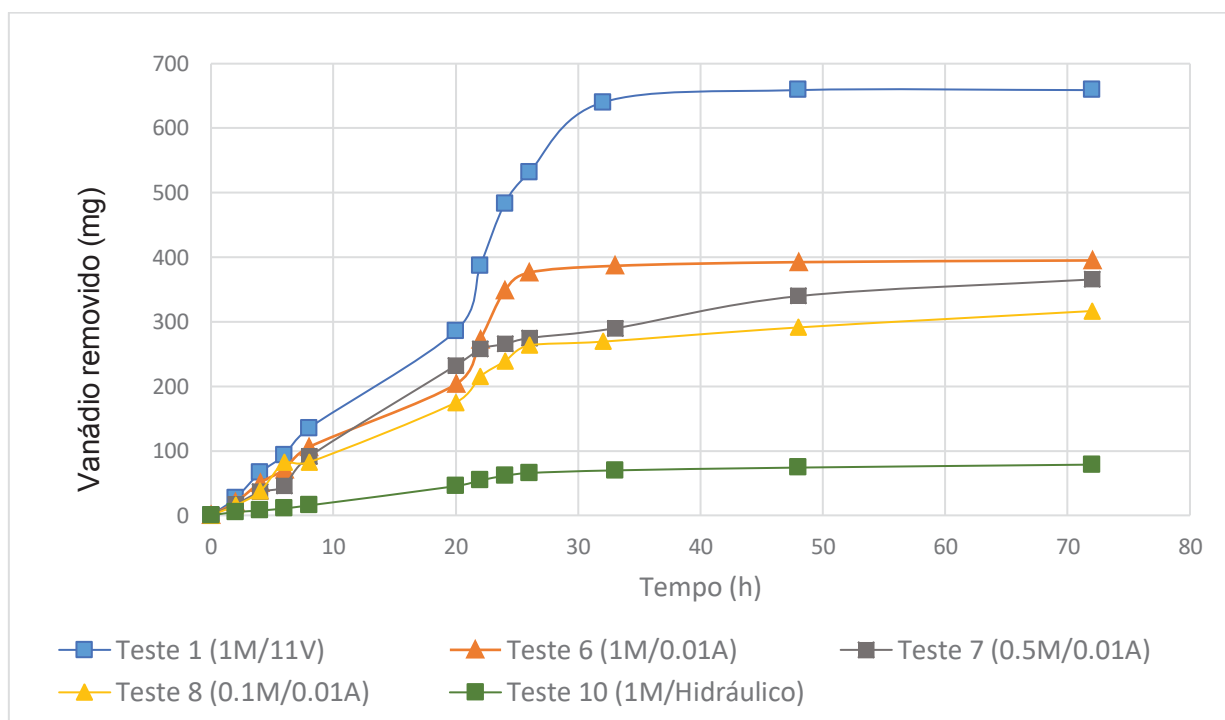
FONTE: O autor (2018).

Observou-se pela TABELA 9 que sem aplicação do campo elétrico, a concentração de eletrólito praticamente não causa diferença na remoção de vanádio. Logo, o fluxo hidráulico proporcionou uma capacidade de remoção não significativa do metal. Comparando-se com o percentual de remoção do teste 9, o fluxo hidráulico é responsável por 38% da remoção de vanádio. A remoção de vanádio nos testes 9 a 11, de maneira geral foi baixa, logo para uma maior remoção é necessária a presença do campo elétrico durante a remediação.

4.5 QUANTIDADE DE VANÁDIO REMOVIDO

A quantidade de vanádio removido acumulado, foi analisado pela técnica de polarografia e pode ser comparado aos demais testes pela FIGURA 18.

FIGURA 18 - REMOÇÃO DE VANÁDIO ACUMULADA DURANTE OS EXPERIMENTOS



FONTE: O autor (2018).

A maior remoção de vanádio ocorreu no teste 1 e apesar do teste ter ocorrido até 72 h, conclui-se que antes de 48 h já tinha atingido seu máximo de remoção (659 mg de vanádio removido). O teste 6 (392,4 mg de vanádio removido) foi o experimento galvanostático que mais se aproximou do teste 1 em termos de quantidade removida de íons vanádio e com custo energético muito inferior. No teste 1 parte da energia é despendida para remoção do íon vanádio e parte para reações paralelas que não interessam ao processo, possivelmente fato devido acúmulo de cargas na superfície devido eletrólito suporte.

Comparando-se os três testes galvanostáticos, a maior concentração de eletrólito do teste 6 promoveu o máximo de remoção próximo a 40 horas, enquanto para os testes 7 e 8, com 339,7 mg e 291,2 mg de vanádio removido

em 48h respectivamente, a curva de remoção ascendente indica um potencial de remoção mesmo após a extensão para 72 horas de teste realizada.

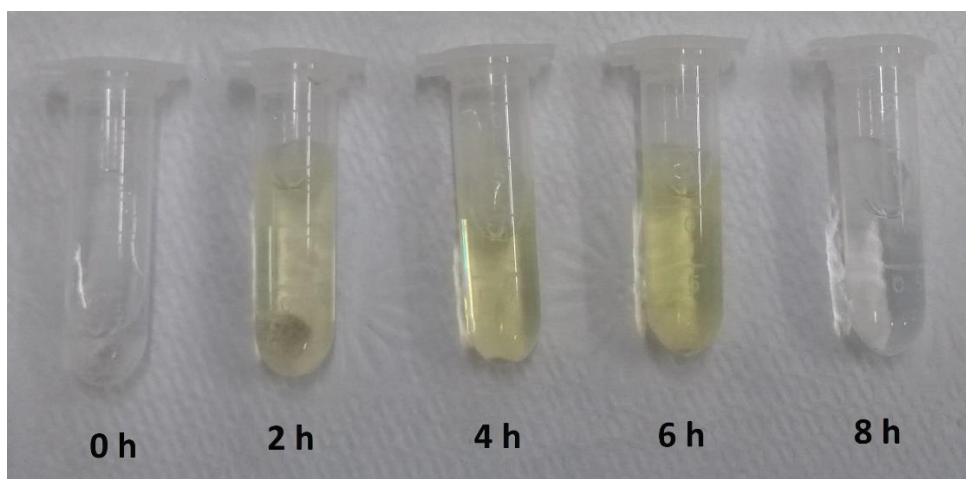
Pelo teste 9 pode-se concluir que a ausência de campo ou corrente elétrica diminuiu a eficiência de tratamento do material, uma vez que a quantidade removida de íons vanádio ficou bem abaixo das demais (64,8 mg).

Na FIGURA 18 - REMOÇÃO DE VANÁDIO ACUMULADA DURANTE OS EXPERIMENTOS obteve-se o máximo de vanádio removido nas condições propostas neste trabalho, se observamos as curvas dos testes 7 e 8 ainda são ascendentes após as 72 horas de remediação, logo supõem-se que testes com tempo superior possam alcançar valores mais elevados de remoção do contaminante.

Até aproximadamente 20 horas, supõem-se que a remoção do contaminante é por lixiviação, pois há um acúmulo de cargas no meio fazendo com que a ação do campo seja minimizada. Após 20 horas uma quantidade de eletrólito, aproximadamente o volume de um reator, já passou pelo meio e o campo mais atuante no meio. Este fenômeno é visível na FIGURA 18 devido ao aumento de vanádio removido, confirmando a importância da aplicação de campo na remoção eletrocinética.

Apesar dos testes 1 e 6 atingirem seu máximo de remoção aproximadamente após 32 h de remoção, pelo diagrama de Pourbaix podemos observar que na faixa de pH dos ensaios (3,5 a 0,5) predominam algumas espécies de vanádio, porém não quer dizer que temos apenas estas espécies no catalisador. De maneira geral nos testes, no início da remediação quando o pH apresentou-se mais elevado, notou-se que as amostras saíram com cor amarelo claro até cerca de 8h de remediação como mostra a FIGURA 19.

FIGURA 19 – AMOSTRAS DE EFLUENTE NO PONTO 1 DO TESTE 1



FONTE: O autor (2018).

A coloração ao longo da remediação também pode ser vista na FIGURA 20 e FIGURA 21.

FIGURA 20 - CÂMARA CATÓDICA DO TESTE 1 LOGO APÓS 18 H DE REMEDIAÇÃO.



FONTE: O autor (2018).

FIGURA 21 - CÂMARA CATÓDICA DO TESTE 1 AO FINAL DA REMEDIAÇÃO



FONTE: O autor (2018).

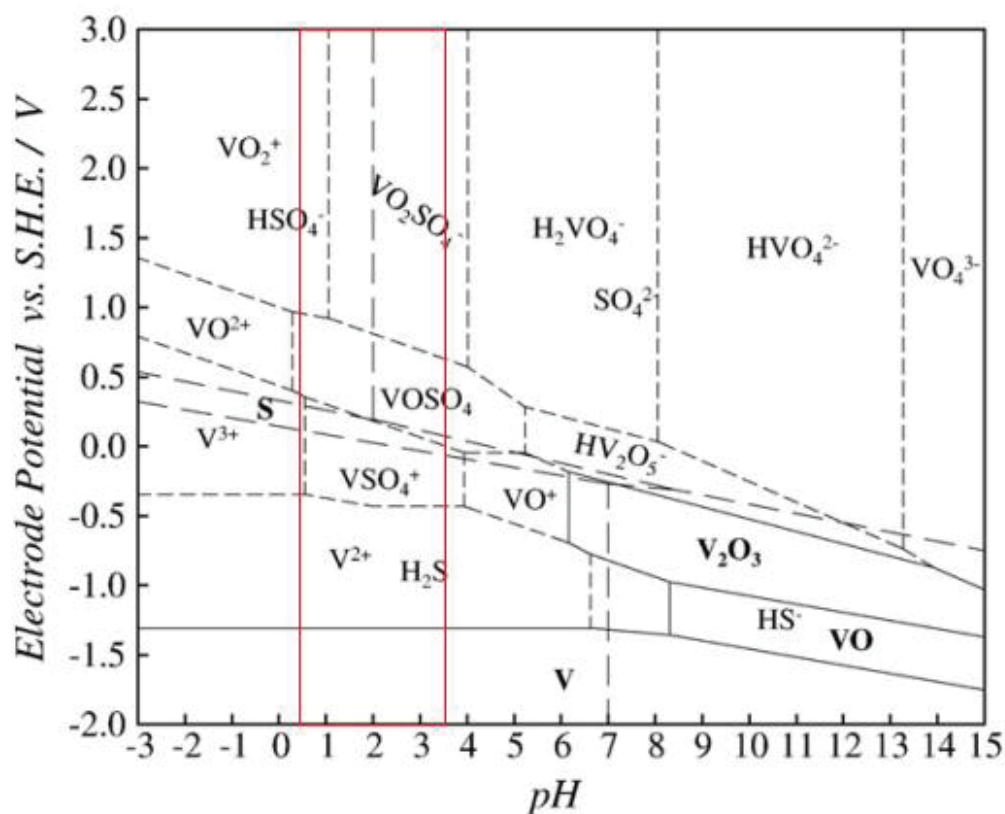
As diferentes colorações representam os diferentes estados de oxidação do vanádio. A cor amarela representa o estado de oxidação +5 e a cor azul representa o estado de oxidação +4. O vanádio pentavalente em baixo pH forma o cátion pervanadila VO_2^+ , para o vanádio tetravalente em pH baixo o íon é o vanadil VO^{+2} , o que pode ser visto na FIGURA 22.

Provavelmente ao longo da remediação o vanádio pode reduzir do estado +5 para o +4 conforme a equação (26).



Pela análise da FIGURA 22 e da coloração no reator em determinado tempo, supõem-se que durante a remediação além de remover as espécies +5 e +4, outras espécies podem estar sendo removidas como $VO_2SO_4^-$ e VSO_4^+ . Logo se ocorrer um deslocamento do pH pode-se alcançar espécies de vanádio que ainda não foram removidas, portanto o percentual de remoção de vanádio pode aumentar com a variação das condições do experimento.

FIGURA 22 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA VANÁDIO E ÁCIDO SULFÚRICO A 298,15 K COM DESTAQUE PARA A FAIXA DE PH DOS TESTES DE REMEDIAÇÃO.

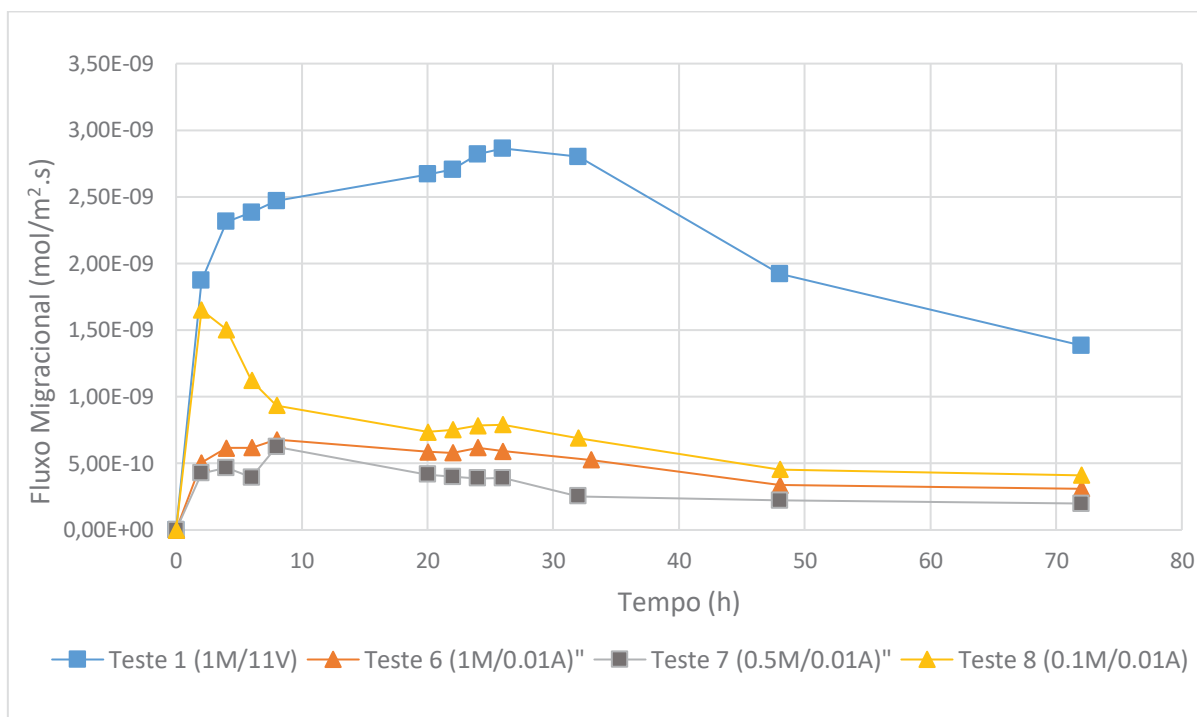


FONTE: Adaptado ZHOU et. al (2011).

4.6 AVALIAÇÃO DO FLUXO MIGRACIONAL

O fluxo migracional foi calculado através das equações (11), (12) e (21), Para o cálculo do coeficiente de difusão (D_i) na equação (12) e a carga do íon (Z_i) na equação (11), considerou-se que a amostra foi retirada no seio da solução, podendo assim conter uma mistura de espécies de vanádio. Como visto que a remoção da espécie +4 predominou ao longo da remediação por mais tempo, utilizou-se os valores para esta espécie de vanádio, sendo $Z_i = 4$ e $D_i = 3,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (XU et al, 2013) e $\eta = 0,23$ (DENIZ et. al, 2018). O fluxo migracional foi calculado para os testes ao longo do tempo, sendo apresentado os resultados na FIGURA 23.

FIGURA 23 - FLUXO MIGRACIONAL AO LONGO DO TEMPO



FONTE: O autor (2019).

Notou-se um aumento significativo do fluxo migracional nas primeiras horas de remediação para os testes 1 e 8, indicando uma maior capacidade de remoção justificada pela ação do campo elétrico e pela maior quantidade de vanádio inicial a ser removida. No caso do teste 8, supõem-se que a influência do eletrólito suporte é menor que no teste 1, como previsto por Agostinho (2004), fazendo com que o fenômeno da migração predomine. Porém, como existe entrada de eletrólito novo no sistema e uma menor remoção de vanádio a partir de certo tempo de experimento, a concentração de vanádio também diminui e, por conseguinte o fluxo migracional. Para os testes com mesmo valor de concentração de eletrólito, apesar do fluxo ser mais pronunciado no teste 1, este é mais homogêneo no teste 6.

Para o teste 1, de melhor remoção de vanádio, subtraindo-se o percentual de remoção de vanádio referente aos fluxos totais (25,7%) do percentual de remoção referente apenas ao fluxo difusivo e hidráulico (3,4%), obtém-se o valor de 22,3% referente apenas ao fluxo migracional. Logo, o fluxo migracional representou cerca 87% da remoção de vanádio, apresentando-se como o fluxo principal na remediação.

Sabendo que, quanto maior a concentração do ácido maior será a liberação de H^+ no sistema reacional, estes concorrem às mesmas linhas de campo que os íons vanádio, podendo reduzir a eficiência da remoção de íons vanádio, pode-se explicar o fato de que o teste 8 apresentou fluxo maior que os demais testes galvanostáticos ao longo de toda a remediação, mas que não se converteu em capacidade de remoção do contaminante. No teste 8 o campo foi mais favorecido devido à baixa concentração de eletrólito, contribuindo para o aumento do fluxo migracional.

5. CONCLUSÕES

Diante dos resultados dos testes de remediação sobre os fenômenos de transporte pode-se concluir que os fenômenos de eletroforese, eletrosmose, difusão e gradiente hidráulico apresentaram baixa influência sobre a quantidade de vanádio removido se comparado com o fluxo migracional. Logo, o fluxo migracional é o fenômeno que rege a remediação eletrocinética de catalisadores FCC para a remoção de vanádio nas condições apresentadas.

Do estudo dos métodos potenciostáticos e galvanostáticos concluiu-se que o potenciostático apresenta remoção de vanádio 30% superior ao galvanostático, mas este é economicamente mais viável pois apresenta custo energético muito inferior (aproximadamente 18 vezes). O teste 6 foi o que apresentou melhor custo benefício quanto a remoção (18,2%) e custo energético (0,32 US\$.t⁻¹).

No teste 1 a remoção de vanádio foi de 25,7% em 48 h de remediação, porém, se mudado as condições dos ensaios ao longo da remediação, como concentração do eletrólito e pH, a espécie de vanádio removido poderá ser mantida em valência 5⁺ com aumento do percentual de remoção.

Na análise do fluxo migracional, constatou-se que ele é mais pronunciado nas primeiras horas da remediação devido haver maior quantidade de contaminante a ser removido. Dentre os testes galvanostáticos, o teste 8 apresentou melhor resultado de fluxo migracional devido à menor concentração do eletrólito e menor acúmulo de cargas na superfície do eletrodo que concorreriam com as linhas de campo elétrico.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para os próximos trabalhos:

a) Ampliar o tempo de remediação dos ensaios em catalisadores de FCC para além de 72 h. Como alguns testes mostraram curvas ascendentes de remoção, supõe-se que com mais horas de ensaio o percentual de remoção aumente.

b) Durante o processo de remediação, alterar a concentração de eletrólito, e assim o pH do meio, para avaliar a remoção de outras espécies de vanádio;

c) Utilizar um sistema sustentável de remediação. Como os ensaios com baixa corrente demonstraram-se satisfatórios, a circulação de eletrólito e alimentação da fonte poderiam ser realizados utilizando outras formas de energia como a solar e eólica.

d) Implementar a utilização de sensores de campo elétrico ao longo do comprimento do reator para obter nova análise da contribuição dos fluxos durante a remediação.

REFERÊNCIAS

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation. **Environmental Science Technology**, v. 27, n. 13, 1993a.

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J. Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. **Waste management**, v. 13, p. 141-151, 1993b.

ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.; MARKS, R. E.; PUPPALA, S.; BRICKA, M.; PARKER, R. Electrokinetic remediation: basics and technology status. **Journal of hazardous materials**, v. 40, n.2, p.117-137, 1995.

ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. Electrokinetic Remediation. 2. Theoretical model. J. **Geotech-Asce**, v. 122, p.186-196, 1996.

AFONSO, J. C. **Processamento de catalisadores industriais**. Rio de Janeiro: Departamento de Química Analítica – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.

AFONSO, J. C.; AGUIAR, R. M.; SILVA, G. C. **O problema do descarte de catalisadores industriais de hidrotratamento**. **Boletim Técnico Petrobras**. Rio de Janeiro, v. (3/4), p.325– 333, julho/dezembro, 2003.

AGOSTINHO, S. M. J.; VILLAMIL, R. F. V. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.

AKCIL, A.; VEGLIÒ, F.; FERELLA, F.; OKUDAN, M. D.; TUNCUK, A. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Management**, v. 45, p. 420-433, 2015.

ALSHAWABKEH, A. N.; ACAR, Y. B. Removal of contaminants from soils by electrokinetics: a theoretical treatise. **Journal Environmental Science Healthy Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology**, v. 27, p. 1835-1861, 1992.

ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A.; BRICKA, R. M. Practical aspects of in situ electrokinetic remediation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, p. 27-35, 1999.

ALSHAWABKEH, A.N. Electrokinetic soil remediation: challenges and oportunitites. **Separation Science and Technology**, 44, p. 2171-2187, 2009.

AL-KHATTAF, S. The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 231, p. 293–306, 2002.

AMRATE, S.; AKRETCHE, D. E. Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils. **Chemosphere** **60**, p. 1376-1383, 2005.

ANDRADE, L.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 866-872, 2004.

ARRIBAS, B. N.; MELÍCIO, R.; TEIXEIRA, J. G.; MENDES, V. M. F. Vanadium redox flow battery storage system linked to the electric grid. **Renewable Energy and Power Quality Journal**, v. 14, 2016.

BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocínética**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**. 2.ed. Oxford: Clarendon, 1987.

BORGES, L.D. **Preparação, caracterização e atividade catalítica de zeólitas Y desaluminizadas: investigação das interações fluido-sólido**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás**. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

BUSCA, G., RIANI, P., GARBARINO, G., ZIEMACKI, G., GAMBINO, L., MONTANARI, E., MILLINI, R. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A, General**, 486, p. 176–186, 2014.

CARDOSO, L.C. **Petróleo do poço ao posto**. Rio de Janeiro: Quality mark, 2005.

CERQUEIRA, H. S.; CAEIRO, G.; COSTA, L.; RAMÔA, F. Deactivation of FCC catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 292, p.1-13, 2008.

CHEMICOOL. **Vanadium elements facts**. Disponível em: <<https://www.chemicool.com/elements/vanadium.html>>. Acesso em: 18 mai. 2019.

CHEN, H., TSENG, Y., HSU, K. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high performance mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, p. 657–664, 2004.

CHEN, Z.; WANG, XIAOJUN; GE, QILONG; GUO, GUANCHAO. Iron oxide red wastewater treatment and recycling of iron-containing sludge. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 558-566, 2015.

CHOI, Y. S.; LUI, R. A mathematical model for the electrokinetic remediation of contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 44, p. 61-75, 1995.

CLEARY, R. W. **Águas subterrâneas**. Princenton Groundwater Inc.: Clean Environment Brasil, p. 117, 1989. Disponível em: <<https://www.clean.com.br/cleary.pdf>. > Acesso em: 15 abr. 2019.

COELHO, H. M. G., SIMÕES, G. F., LANGE L. C., FERREIRA C. F. A. **Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Saturados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). PUC – RIO, Rio de Janeiro, 1987.

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

COEURET, F. **Introducción a la Ingeniería Electroquímica**. Reverte, Espanha, 1992.

CREPLIVE, M. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2008.

DENIZ, A. B. C. **Estudo de parâmetros de um projeto de reator eletrocínético para a recuperação de vanádio a partir de catalisadores provenientes da unidade de FCC**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2015.

DENIZ, A. B. C.; VALT, R. B.; KAMINARI, N. M. S.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A. Parameters of an electrokinetic reactor design for vanadium recovery from fluid catalytic cracking catalysts. **Separation and Purification Technology**, v. 193, p. 297-302, 2018.

DUAN, A.; LI, T.; NIU, H.; YANG, X.; WANG, Z.; ZHAO, Z.; JIANG, G.; LIU, J.; WEI, Y.; PAN, H. Synthesis of a novel zeolite W and application in the catalyst for FCC gasoline hydro-upgrading. **Catalysis Today**, v. 245, p.163–171, 2015.

EINSFELDT, M. **Dinâmica e estabilidade de um Conversor de Craqueamento Catalítico de Resíduo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

ESCOBAR, A. S.; PEREIRA, M. M.; CERQUEIRA, H., H. Effect of iron and calcium over USY coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, p. 61–67, 2008.

FALLA, F.S.; LARINI, C.; LE ROUX, G.A.C.; QUINA, F.H.; MORO, L.F.L.; NASCIMENTO, C.A.O. Characterization of crude petroleum by NIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, n.51. p.127-137, 2006.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DMETRIO, J. G. A. **Hidrogeologia: Conceitos e aplicações**. 3ª Edição Revisada e Ampliada. CPRM Serviço Geológico Nacional, p. 77-91, 2008;

GAVRILESCU, M.; PAVEL, L. V.; CRETESCU, I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163 (2-3), p. 475–510, 2009.

GUARACHO, V.V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2005.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. **Zeólitos – Um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GODOI, L. **Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC)**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2016.

GOODRIDGE, F.; SCOTT, K. **Process Engineering A Guide to the Design of Electrolytic Plant**. Plenum Press, New York, 1995.

GU, C.; NIE, X.; ZHANG, X.; DONG, Y.; ZHANG, X.; GU, Y.; SHAO, Y. Influence of supporting electrolytes on the electron transfer and ion transfer coupling processes at a liquid/liquid interface. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 805, p. 32-38, 2017.

HICKS, R. E.; TONDORF, S. Electrorestoration of metal-contaminated soils. **Environ Sci Technol**, v. 28, p. 2203-2210, 1994.

IANELLI, R.; MASI, M.; CECCARINI, A.; OSTUNI, M. B.; LAGEMAN, R.; MUNTON, A.; SPIGA, I. D.; POLETTINI, A.; MARINI, A.; POMI, R. Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. **Electrochimica Acta**, v. 181, p. 146-159, 2015.

IBRAHIMOV, B. **Open Innovation and application to Petroleum Industry**. IFAC-Papers Online, v. 5, p. 697-702, 2018.

IRYODA, K.I. **Estudo da influência da caulinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2008.

IVANCHINA, E.; IVASHKINA, E.; NAZAROVA, G. Mathematical modelling of catalytic cracking riser reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 329, p. 262-274, 2017.

JACOBS, R. A.; SENGUN, M. Z.; HICKS, R. E.; PROBSTEIN, R. F. Model and experiments on soil remediation by electric fields. **Journal Environmental Science Healthy Part A**, v. 29, p. 1933-1955, 1994.

JAVIER, R. M.; INGE, L. C. B.; WILLIAM, V. K.; DAVID, V. D. B.; JAAP, A. B.; EELCO, T. C. V.; BERT, E. W. Microspectroscopic insight into the deactivation process of individual cracking catalyst particles with basic sulfur components. **Applied Catalysis A: General**, v. 419-420, p. 84-94, 2012.

JEON, C.S.; YANG, J. S.; KIM, K. J.; BAEK, K. Electrokinetic removal of petroleum hydrocarbon from residual clayey soil following a washing process. **CLEAN-Soil Air Water**, v. 38, n. 2, p. 189-193, 2010.

KALIRAI, S.; BOESENBERG, U.; FALKENBERG, G.; MEIRER, F.; WECKHUUSEN, B. M.; X-ray Fluorescence Tomography of Aged Fluid-Catalytic Cracking Catalyst Particles Reveals Insight into Metal Deposition Processes. **ChemCatChem**, v. 7, p. 3674-3682, 2015.

KAMINARI, N. M. S. **Reatores de Leito Fluidizado: Um Estudo da Correlação para Remoção de Íons Cobre de Efluentes Líquidos para o Mecanismo de Transporte de Massa**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2006.

KIM, S. O.; KIM, J. J.; YUN, S. T.; KIM, K. W. Numerical and experimental studies on cadmium (II) transport in kaolinite clay under electrical fields. **Water Air Soil Pollut**, v. 150, p. 135-162, 2003.

KLEIN, C., DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. Porto Alegre: Bookman, 23^o ed, 2012.

LEONEL, R. F. **Estudo dos mecanismos de reativação de catalisadores FCC eletrorremediados**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2016.

LI, C. W.; REES, L. V. C, **Zeolites**, v. 6, p. 60-65, 1986.

LOBO, V. M. M.; **Portugaliae Electrochimica Acta** 1996,14, 27.

LUNA, Fernando. Modificação de zeólita para uso em catálise. **Química Nova**, Campos dos Goytacazes, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001.

MAIDEL, M. **Recuperação de terras raras provenientes de catalisador de equilíbrio de unidades de craqueamento catalítico através de precipitação seletiva**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2016.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

MASI, M.; CECCARINI, A.; IANNELLI, R. Multispecies reactive transport modelling of electrokinetic remediation of harbour sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 187-196, 2017a.

MASI, M.; CECCARINI, A.; IANNELLI, R. Model-based optimization of field-scale electrokinetic treatment of dredged sediments. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 87-97, 2017b.

MATHIEU, Y.; CORMA, A.; ECHARD, M.; BORIES, M. Single and combined Fluidized Catalytic Cracking (FCC) catalyst deactivation by iron and calcium metal-organic contaminants. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, p. 451-465, 2014.

MATTSON, E. D.; BOWMAN, R. S.; LINDGREN, E. R. Electrokinetic ion transport through unsaturated soil 1. Theory, model development and testing. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 54, p. 99-120, 2002.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 538-542, 2009.

MOULIJN, J.A.; VAN DIEPEN, A.E.; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it redictable? Whatto do? **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 3–16, 2001.

MULLIGAN, C. N., YONG, R. N., GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, p.193-207, 2001.

PANICHEV, N., MANDIWANA, K., MOEMA, D., MOLATLHEGI, R., NGOBENI, P. Distribution of vanadium(V) species between soil and plants in the vicinity of vanadium mine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 649–653, 2006.

PAZ-GARCIA, J. M., JOHANNESSON. B.; OTTOSEN, L. M.; RIBEIRO, A. B.; RODRÍGUEZ-MAROTO, J. M. Modeling of electrokinetic processes by finite element integration of the Nernst-Planck-Poisson system of equations. **Separation and Purification Technology**, v.79, p. 183-192, 2011.

PAZ-GARCIA, J. M., BAEK, K., ALSHAWABKEH, I. D., ALSHAWABKEH, A. N. A generalized model for transport of contaminants in soil by electric fields. **Journal of Environmental Science Healthy Part A**, v. 47, p. 308-318, 2012.

PEDRAZZOLI, C. D. **Remediação Eletrocinética de Chumbo em Resíduos Industriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PEDROSO, A. M. **Utilização de resíduo catalítico de uma unidade de craqueamento petroquímico para fabricação de blocos cerâmicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

PERGHER, S. B. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, v. 28, n. 5, 2005.

PIMENTA, R. D. M.; PEREIRA, M. M.; NASCIMENTO, U.; GORNE, J.; BERNADETE, E.; LAU, Y. L. Effect of vanadium contamination on H-ZSM-5 zeolite deactivation. **Catalysis Today**, 133 – 135, 805 – 808, 2008.

PINTO, F.V; ESCOBAR, A.S; OLIVEIRA, B.G; LAM, Y.L; CERQUEIRA, H.S; LOUIS, B; TESSONNIER, J.B.; SU, D.S; PEREIRA, M.M. The effect of alumina on FCC catalyst in the presence of nickel and vanadium. **Applied Catalysis A: General**, v. 388, p. 15–21, 2010.

PIRES, C. M. G. **Extração de ítrio de solo arenoso via mineração assistida por campo elétrico**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Mecânica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

PROBSTEIN, R. F.; HICKS, R. E. Removal of contaminants from soils by electric fields. *Science*, v. **260**, p. **498-503**, 1993.

PUPPALA, S. K.; ALSHAWABKEH, A. N.; ACAR, Y. B.; GALE, R. J. and BRICKA, M. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 55, p. 203-220, 1997.

RASO, C. C. M. **Estudo da remediação eletrocinética de cromo em solo contaminado por processos galvânicos**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Mecânica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

RAVICHANDER, N.; CHIRANJEEVI, T.; GOKAK, D. T.; VOOLAPALLI, R. K.; CHOUDARY, N. V. FCC catalyst and additive evaluation. **Catalysis Today**, v. 141, p. 115-119, 2009.

RÍOS, R. C. A. et al. A NaY zeolite synthesized from Colombian industrial coal by- products: Potential catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 61- 67, 2012.

REDDY, K. R., CAMESELLE, C. **Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils**, Sediments and Groundwater. 1^a ed. Wiley, 2009.

REZA, S. **Fluid catalytic cracking handbook**. 3^a ed. Elsevier, 2012.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook**. GULF: Houston, 3^a ed., 2012.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook**. GULF: Houston, 2^a ed., 2000.

SANCHES, L. S. **Remediação eletrocínética de solos contaminados com catalisador**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Mecânica, 2013. Relatório técnico-científico de projeto PNPd.

SANDOVAL-DÍAZ, L.E.; MARTÍNEZ-GIL, J.M.; TRUJILLO, C. A. 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**, v. 294, p. 89-98, 2012.

SANDOVAL-DÍAZ, L.E.; PALOMEQUE-FORERO, L., A.; TRUJILLO, C. A. Towards understanding sodium effect on USY zeolite. **Applied Catalysis A: General**, v. 393, p. 171–177, 2011.

SCHERER, Ediane Karine. Transformação do cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY: Rendimento e seletividade de hidrocarbonetos leves. 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

SHAFFER, F.; GOPALAN, B.; BREAUULT, R. W.; COCCO, R.; KARRI, S. B. R.; HAYS, R.; KNOWLTON, T. High speed imaging of particle flow fields in CFB riser. **Powder Technology**, v. 242, p. 86-99, 2013.

SHAPIRO, P.; PROBSTEIN, R. F. Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. **Environmental Science Technology**, v. 27, p. 283-291, 1993.

SHELDON, R. A. In: World Congress on Oxidation Catalysis, 1997, Amsterdam. **Anais...**Amsterdam: Elsevier, 1997.

SILVESTRE, A. H. O.; VIEIRA, E. B.; BARRETO, L. S. Importância das Zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (FCC). **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**. Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012.

SOUZA, N. L. A.; TKACH, I.; MORGADO JR., E.; KRAMBROCK, K. Vanadium poisoning of FCC catalysts: A quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 560, p. 206–214, 2018.

STOCKER, M., TANGSTAD, E., AAS, N., MYRSTAD, T. Quantitative determination of Ni e V in FCC catalysts monitored by ESR spectroscopy. **Catalysis Letters**, v. 69, p. 223-229, 2000.

SPUDEIT, D. A.; DOLZAN, M. D.; MICKE, G. A. Conceitos básicos em Eletroforese Capilar. **Scientia Chromatographica**, pf. 287-297, 2012.

SU, N., FANG, H., CHEN, Z., LIU, F. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 30, 1773–1783, 2000.

TANGSTAD, E., MYHRVOLD, E., M., MYRSTAD, T. A study on the effect of sodium chloride deposition on FCC catalyst in a cyclic deactivation unit. **Applied Catalysis A: General**, v. 193, p. 113–122, 2000.

TANGSTAD, E., MYRSTAD, T, SPJELKAVIK, A. I., STOCKER, M. Vanadium species and their effect on the catalytic behavior of an FCC catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 299, p. 243–249, 2006.

TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo. Editora: EDUSP, 1998.

TIDEY, A., 2015. **Breaking the Cycle? Cost Efficiency in Upstream Oil and Gas**. Disponível em: <<https://www.woodmac.com/blog/breaking-the-cycle-cost-efficiency-in-upstream-oil-and-gas/>> Acesso em: 11 ago. 2017.

TRIVEDI, P. A., PARMAR, P. R., PARIKH, P. A. Spent FCC catalyst: Potential anti-corrosive and anti-biofouling material. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1388-1396, 2014.

TSIGA, Z., EMES, M., SMITH, A. Critical success factors for projects in the petroleum industry. **Procedia Computer Science**, v. 121, p.224-231, 2017,

VALT, R. B. G. **Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo**. Dissertação (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2012.

VERMEIREN, W., GILSON, J. P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry. **Topics in Catalysis**, v. 52, p. 1131-1161, 2009.

VOGT, E. T. C., WECKHUYSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, p. 7342-7370, 2015.

XU, B.; ROTUNNO, F.; BORDIGA, S.; PRINS, R.; BOKHOVEN, J.A. Reversibility of structural collapse in zeolite Y: alkane cracking and characterization. **Journal of Catalysis**, n. 24, p. 66-73, 2006.

WALLENSTEIN, D.; FARMER, D.; KNOELL, J.; FOUGRET, C. M.; BRANDT, S. Progress in the deactivation of metals contaminated FCC catalysts by a novel catalyst metallation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 462 - 463, p. 91-99, 2013.

WILSON, D.J.; RODRÍGUEZ-MAROTO, J.M. & GÓMEZ-LAHOZ, C. Eletrokinetic Remediation. II Amphoteric Metals and Enhancement with a Weak Acid. **Separation Science and Technology**, v. 30, n.16, p.3111-3128, 1995.

YANG, S., CHEN, Y., LI, C. The interaction of vanadium and nickel in USY zeolite. **Zeolites**, v. 15, p. 77-82, 1995.

YEUNG, A. T., SCOTT, T. B., GOPINATH, S.; MENON, R. M.; HSU, C. Design, fabrication and assembly of an apparatus for electrokinetics remediation studies. **Geotechnical Testing Journal**, v. 20, p. 199-210, 1997.

YEUNG, A. T. Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation. **Separation and Purification Technology**, v. 79, 2011.

YU, J. W.; NERETNIEKS, I. Modelling os transport and reaction processes in a porous medium in na electrical field. **Chemical Engineering Science**, v. 51, p. 4355-4368, 1996.

ZHOU, X.; WEI, C.; LI, M.; QIU, S.; LI, X. Thermodynamics of vanadium–sulfur–water systems at 298 K. **Hydrometallurgy**, v. 106, p. 104–112, 2011.