

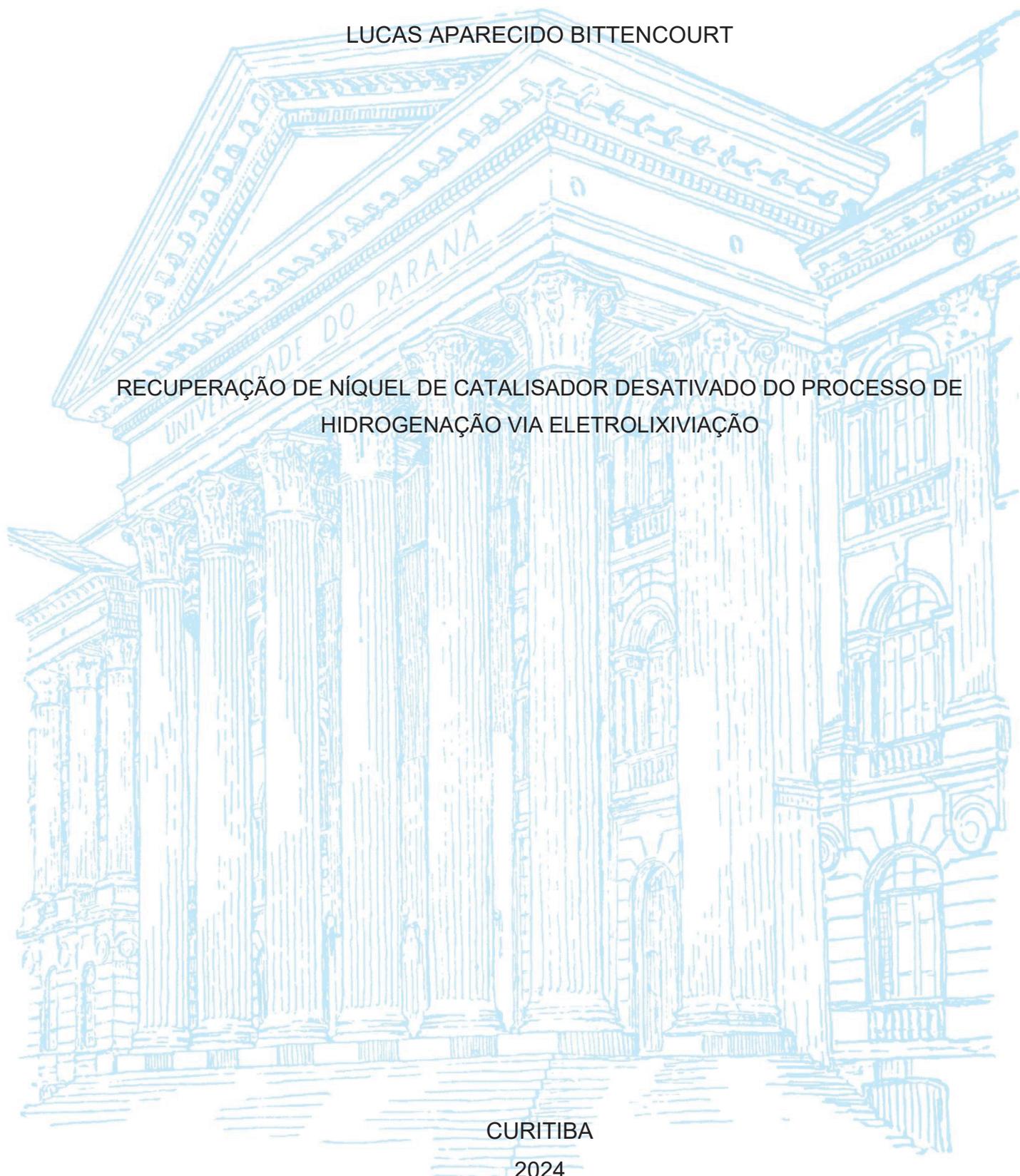
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS APARECIDO BITTENCOURT

RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL DE CATALISADOR DESATIVADO DO PROCESSO DE
HIDROGENAÇÃO VIA ELETROLIXIVIAÇÃO

CURITIBA

2024



LUCAS APARECIDO BITTENCOURT

RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL DE CATALISADOR DESATIVADO DO PROCESSO DE
HIDROGENAÇÃO VIA ELETROLIXIVIAÇÃO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Coorientadora: Dra. Carolina Mocelin Gomes Pires

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Bittencourt Lucas Aparecido

Recuperação de níquel de catalisador desativado do processo de hidrogenação via eletrolixiviação / Lucas Aparecido Bittencourt. - Curitiba, 2024.

1 recurso on-line: PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.
Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte.
Coorientadora: Dra. Carolina Mocelin Gomes Pires.

1. Catalisadores de níquel. 2. Hidrogenação. 3. Ácido sulfúrico.
4. Íons – Remoção. I. Ponte, Haroldo de Araújo. II. Pires, Carolina Mocelin Gomes. III Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. IV. Universidade Federal do Paraná.

Bibliotecária: Angela Pereira de Farias Mengatto CRB-9/1002



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 ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUCAS APARECIDO BITTENCOURT** intitulada: **RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL DE CATALISADOR DESATIVADO DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO VIA ELETROLIXIVIAÇÃO**, sob orientação do Prof. Dr. HAROLDO DE ARAÚJO PONTE, que após terem inquirido o aluno 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, 18 de Março de 2024.

Assinatura Eletrônica
21/03/2024 07:12:25.0
HAROLDO DE ARAÚJO PONTE
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
18/03/2024 18:13:30.0
DIOGO BERTA PITZ
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
28/03/2024 10:23:17.0
JEFERSON APARECIDO MORETO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SAO PAULO -USP SAO CARLOS)

Assinatura Eletrônica
02/04/2024 10:08:04.0
ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES ABRANTES
Avaliador Externo (CENTRO UNIVERSITÁRIO INTERNACIONAL)

Este trabalho é dedicado à minha noiva Ariane Aparecida de Lima que me deu todo o suporte necessário, para que pudesse realizar o sonho de ser doutor em engenharia mecânica.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pois “tudo posso Naquele que me fortalece.”

À minha amada família. Ao meu pai Marcos Bittencourt e minha mãe Maria Cleusa Kosx Bittencourt. Vocês nunca mediram esforços para realizar meus sonhos. Tudo o que pedi vocês sempre fizeram o possível para tornar real. Ao meu irmão Mateus Antônio Bittencourt, não importa a que distância, você sempre me deu apoio.

Ao meu orientador Prof. Dr Haroldo, por me receber como discente de doutorado no seu laboratório. Obrigado pela confiança no meu trabalho, pelo respeito, por me ensinar, pela compreensão e pelos sábios conselhos sempre que o procurei para conversar.

A minha coorientadora, Dr (a). Carolina Mocelin, também pela confiança, pela paciência e por prontamente me ajudar sempre que a procurei.

Muito obrigado aos membros do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) pelo suporte. Seus ensinamentos foram muitos e certamente contribuíram positivamente para a minha formação.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A tarefa não é tanto ver
aquilo que ninguém viu, mas
pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo
mundo vê”.

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Os catalisadores provenientes do processo de hidrogenação de óleos e gorduras são frequentemente desativados após uso prolongado, contendo contaminantes como ácidos graxos livres e metais utilizados. Esses resíduos industriais podem representar sérios problemas ambientais se não forem adequadamente tratados. Além disso, ao serem descartados, esses materiais muitas vezes carregam consigo espécies de valor econômico, como o níquel. Com o objetivo de tratar esses resíduos e recuperar o níquel dos catalisadores desativados, a técnica de eletrolixiviação surge como uma opção viável. Esta técnica visa extrair as espécies na forma iônica, aplicando um gradiente de potencial elétrico entre eletrodos inseridos na massa. Sob a influência desse campo elétrico, os cátions migram em direção ao cátodo, enquanto os ânions se deslocam para o ânodo. Avaliando o efeito do campo elétrico e da temperatura na recuperação do níquel a partir de catalisadores desativados do processo de hidrogenação de óleos e gorduras, utilizando a técnica de eletrolixiviação. Foram realizados testes preliminares para determinar a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito e a temperatura de calcinação das amostras (400 °C e 500 °C). Em seguida, foram realizados dois planejamentos experimentais fatoriais 2k para avaliar os efeitos das variáveis campo elétrico e temperatura na eficiência de eletrolixiviação. Durante o desenvolvimento do estudo, foram empregadas técnicas analíticas para caracterização e quantificação do níquel. Os resultados indicaram que, para ambos os planejamentos, a melhor condição foi utilizando ácido sulfúrico a 1 mol L⁻¹ como eletrólito, campo elétrico de 1,0 V cm⁻¹ e temperatura de 45 °C, durante 48 horas de tratamento. As eficiências de extração foram de 41,1% e 43,5% para os ensaios com catalisadores calcinados a 400 °C e 500 °C, respectivamente, apenas para eletrolixiviação. Os consumos energéticos foram de 24,9 W h e 14,2 W h para os mesmos, respectivamente. Esses resultados indicam que o efeito sinérgico entre temperatura e campo elétrico favoreceu a remoção do níquel dos catalisadores, permitindo a extração de espécies utilizando uma técnica menos poluente do que o processo de lixiviação convencional.

Palavras-chave: Remoção de íons; eletrólise; planejamento fatorial; pré-tratamento; eletrólito de ácido sulfúrico.

ABSTRACT

Catalysts derived from the hydrogenation process of oils and fats are often deactivated after prolonged use, containing contaminants such as free fatty acids and utilized metals. These industrial residues can pose serious environmental problems if not adequately treated. Additionally, when disposed of, these materials often carry with them species of economic value, such as nickel. With the aim of treating these residues and recovering nickel from deactivated catalysts, the electroleaching technique emerges as a viable option. This technique aims to extract species in ionic form by applying an electric potential gradient between electrodes inserted into the mass. Under the influence of this electric field, cations migrate towards the cathode, while anions move towards the anode. Evaluating the effect of the electric field and temperature on nickel recovery from deactivated catalysts of the hydrogenation process of oils and fats using the electroleaching technique. Preliminary tests were conducted to determine the concentration of sulfuric acid in the electrolyte and the calcination temperature of the samples (400°C and 500°C). Then, two 2k factorial experimental designs were carried out to evaluate the effects of the electric field and temperature variables on the efficiency of electroleaching. Analytical techniques were employed during the study for nickel characterization and quantification. The results indicated that, for both designs, the best condition was using 1 mol L⁻¹ sulfuric acid as the electrolyte, an electric field of 1.0 V cm⁻¹, and a temperature of 45°C for 48 hours of treatment. The extraction efficiencies were 41.1% and 43.5% for the assays with catalysts calcined at 400°C and 500°C, respectively, only for electroleaching. The energy consumptions were 24.9 Wh and 14.2 Wh for the same, respectively. These results indicate that the synergistic effect between temperature and electric field favored the removal of nickel from the catalysts, allowing the extraction of species using a less polluting technique than conventional leaching processes.

Keywords: Ion removal; Electrolysis; factorial planning; pre-treatment; sulfuric acid electrolyte.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REAÇÃO GENÉRICA DE HIDROGENAÇÃO.....	20
FIGURA 2 – PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS REFINADOS UTILIZANDO CATALISADORES DE NI.	21
FIGURA 3 - PERCENTUAL DAS ESPÉCIES PARA DIFERENTES VALORES DE PH EM SOLUÇÃO DE H ₂ SO ₄	28
FIGURA 4 - ESPECIAÇÃO DO NI EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO LIVRE (DO H ₂ SO ₄).	29
FIGURA 5 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA NI-H ₂ O A 25 °C.	30
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.	32
FIGURA 7- APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NOS ENSAIOS DE ELETROLIXIVIAÇÕES, NAS TEMPERATURAS DE 25 °C (a) e 45 °C (b).....	37
FIGURA 8 – CÉLULA ELETROCINÉTICA PARA ELETROLIXIVIAÇÃO.	38
FIGURA 9 - ELETRODOS UTILIZADOS NA ELETROLIXIVIAÇÃO.	39
FIGURA 10 - Catalisador desativado do processo de hidrogenação.	40
FIGURA 11 - CÉLULA ELETROCINÉTICA COM CATALISADOR DESATIVADO DE NI CALCINADO E ELETRÓLITO DE H ₂ SO ₄ CONCENTRAÇÃO DE 1 MOL L ⁻¹	42
FIGURA 12 - CATALISADOR DESATIVADO DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO CALCINADO.	43
FIGURA 13 - IMAGEM MEV DA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI ANTES DA CALCINAÇÃO.	49
FIGURA 14 - MAPA DE EDS DA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI ANTES DA CALCINAÇÃO.	49
FIGURA 15 – PADRÃO DE DRX DO CATALISADOR DE NI DESATIVADO REALIZADO ANTES DA CALCINAÇÃO.....	50
FIGURA 16 - CURVAS DE TGA (EM PRETO), DTA (EM AZUL) E FLUXO DE CALOR (EM VERMELHO) PARA O CATALISADOR DESATIVADO DE NI. ...	51
FIGURA 17 – IMAGENS DE MEV DAS SUPERFÍCIES DOS CATALISADORES DESATIVADOS DE NI APÓS CALCINADOS a 400 °C (a) e 500 °C (b).	53

FIGURA 18 - MAPAS DE EDS DAS SUPERFÍCIES DOS CATALISADORES DESATIVADOS DE NI APÓS CALCINADOS a 400 °C (a) e 500 °C (b).	53
FIGURA 19 – PADRÕES DE DRX OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS CDC400 E CDC500.	55
FIGURA 20 - CÉLULA ELETROQUÍMICA COM CDC400 E ELETRÓLITO DE H ₂ SO ₄ CONCENTRAÇÃO DE 1 MOL L ⁻¹ APÓS O TEMPO DE REPOUSO DE 48 H PARA 25 °C (A) E 16 H PARA 45 °C (B).	56
FIGURA 21 - EFICIÊNCIA DAS ELETROLIXIVIAÇÕES NA REMOÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ni ²⁺ COM CONCENTRAÇÃO DE H ₂ SO ₄ 0,5 MOL L ⁻¹ , 1 MOL L ⁻¹ E 1,5 MOL L ⁻¹ : 25 °C (A) E 45 °C (B). BRANCO DE 25 °C (C) E BRANCO DE 45 °C (D), OU SEJA, SEM ASSISTÊNCIA DE CAMPO ELÉTRICO.	58
FIGURA 22 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni ²⁺ DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO EM AMBAS AS CÂMARAS, ANÓDICA (CA) E CATÓDICA (CC) EM TEMPERATURA DE 25 °C. NAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ SO ₄ : 0,5 MOL L ⁻¹ (A), 1 MOL L ⁻¹ (B) E 1,5 MOL L ⁻¹ (C).	59
FIGURA 23 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni ²⁺ DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE 45 °C. NAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ SO ₄ : 0,5 MOL L ⁻¹ (A), 1 MOL L ⁻¹ (B) E 1,5 MOL L ⁻¹ (C).	61
FIGURA 24 - IMAGEM DO ELETRODO (A) E MEV (B) DO FILME DE ÓXIDO FORMADO NO ELETRODO CATÓDICO.	63
FIGURA 25 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS CAMPO ELÉTRICO (A) E TEMPERATURA (B) SOBRE A RESPOSTA EFICIÊNCIA DE ELETROLIXIVIAÇÃO Ni ⁺² PARA CDC400.	65
FIGURA 26 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS CAMPO ELÉTRICO (A) E TEMPERATURA (B) SOBRE A RESPOSTA EFICIÊNCIA DE ELETROLIXIVIAÇÃO Ni ⁺² PARA CDC500.	67
FIGURA 27 – EFICIÊNCIA DAS ELETROLIXIVIAÇÕES NA REMOÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ni ²⁺ A TEMPERATURA DE 25 °C: EL-1 E EL-3 E A TEMPERATURA DE 45°C: EL-2 E EL-4 CDC400 (A) E PARA CDC500 (B) COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ H ₂ SO ₄	69

FIGURA 28 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni ²⁺ DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE 25 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ , CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V cm ⁻¹ (a) e 1 V cm ⁻¹ (b) PARA CDC400.....	70
FIGURA 29 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni ²⁺ DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE 25 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ , CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B) PARA CDC500.	71
FIGURA 30 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni ²⁺ DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE 45 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ , CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B) PARA CDC400.....	72
FIGURA 31 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni ²⁺ DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE 45 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ , CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B) PARA CDC500.....	73
FIGURA 32 – PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES EM TEMPERATURA DE 25 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ , CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B) PARA CDC400.....	76
FIGURA 33 – PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES EM TEMPERATURA DE 25 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ , CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B) PARA CDC500.....	76
FIGURA 34 – PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES EM TEMPERATURA DE 45 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ , CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B) PARA CDC400.....	77
FIGURA 35 – PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES EM TEMPERATURA DE 45 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L ⁻¹ , CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B) PARA CDC500.....	77
FIGURA 36 - MUDANÇA DE COLORAÇÃO DO ELETRÓLITO DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO.....	78
FIGURA 37 – PERFIL DA CORRENTE ELÉTRICA DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO A 25 °C DO PLANEJAMENTO CDC400: 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B).	79

FIGURA 38 – PERFIL DA CORRENTE ELÉTRICA DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO A 25 °C DO PLANEJAMENTO CDC500: 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B).	80
FIGURA 39 – PERFIL DA CORRENTE ELÉTRICA DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO A 45 °C DO PLANEJAMENTO CDC400: 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B).	80
FIGURA 40 – PERFIL DA CORRENTE ELÉTRICA DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO A 45 °C DO PLANEJAMENTO CDC500: 0,5 V CM ⁻¹ (A) E 1 V CM ⁻¹ (B).	81
FIGURA 41 - CONSUMO ENERGÉTICO DOS PLANEJAMENTOS DE ELETROLIXIVIAÇÃO: CDC400 (A) E CDC500 (B).....	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COR CORRESPONDENTE A DETERMINADOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS DE NI.	27
TABELA 2 - REAÇÕES QUÍMICAS DE EQUILÍBRIO.	28
TABELA 3 - POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DOS ELEMENTOS NI.	33
TABELA 4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE ELETROLIXIVIAÇÃO.	44
TABELA 5 – PLANEJAMENTO FATORIAL COM AS VARIÁVEIS CODIFICADAS E FÍSICAS.	46
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI PELAS TÉCNICAS DE FRX E EDS.	48
TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI APÓS CALCINADO A 400°C PELAS TÉCNICAS DE FRX, FAAS E EDS. ...	52
TABELA 8 - ESPECTRO DA QUANTIFICAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO DE NI FORMADO NO ELETRODO CATÓDICO.	63
TABELA 9 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A REMOÇÃO DE ÍONS DE NI ⁺² DO CDC400 USANDO O DELINEAMENTO FATORIAL 2 ²	64
TABELA 10 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A REMOÇÃO DE ÍONS DE NI ⁺² USANDO O DELINEAMENTO FATORIAL 2 ²	67
TABELA 11 – REMOÇÃO DOS ÍONS DE NI SEM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO PARA TEMPERATURA DE 25 °C E 45 °C COM H ₂ SO ₄ A 1 MOL L ⁻¹	68
TABELA 12 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS ÍONS DE NI PARA CDC400 E CDC500 POR FAAS.	74

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

Ag - Prata

Al - Alumínio

ANOVA - Análise da Variância

B - Bismuto

BaMoO₄ - Molibdato De Bário

CA - Câmara Anódica

CC - Câmara Catódica

C_{CA} - Concentração Câmara Anódica

C_{CC} - Concentração Câmara Catódica

CCMN - Centro De Ciência Molecular E Nanotecnologia

CD - Catalisador Desativado

CDC400 - Catalisador Desativado Calcinado 400°C

CDC500 - Catalisador Desativado Calcinado 500°C

Cl - Cloro

DRX - Difração de Raios X

DTA - Derivada De Termogravimétrica

EDS - Espectroscopia De Dispersão De Energia

EL - Eletrolixivação

FAAS - Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama

FCC - Craqueamento Catalítico Fluidizado

Fe - Ferro

FRX - Fluorescência de Raios X

GEA - Grupo de Eletroquímica Aplicada

H⁺ - Hidrogênio

H₂C₂O₄ - Ácido Oxálico

H₂O - Água

H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico

HCl - Ácido Clorídrico

HNO₃ - Ácido Nítrico

HSO₄ - Sulfato De Hidrogênio

La - Lantânio

LACE - Lixiviação Assistida por Campo Elétrico

LTA - Laboratório de Tecnologia Ambiental
MACE - Mineração Assistida por Campo Elétrico
MEV - Microscopia Eletrônica De Varredura
MgO - Oxido De Magnésio
Mo - Molibdênio
MoO₃ - Trióxido De Molibdênio
Mpa - Mega Pascal
Ni - Níquel
Ni(CN)₅³⁻ - Tetracianoniquelato (II)
Ni(CO)₄ - Tetracarbonilníquel
Ni(H₂O)₆²⁺ - Hexaquaquíquel (II)
Ni(NH₃)₆²⁺ - Hexaaminoníquel (II)
Ni(SO₄)₂²⁻ - Sulfato De Níquel
(Ni₂(CO)₆)⁻² - Ni Carbonil
Ni²⁺ - Níquel II
NiC₂O₄ - Oxalato De Níquel
(NiCl₄)²⁻ - Tetracloroníquelato
NiF₆³⁻ - Hexafluoroniquelato (III)
NiO - Oxido De Níquel
NiO₃ - Oxido De Níquel III
NiSO₄ - Sulfato De Níquel (II)
OH⁻ - Hidroxila
P. F - Perda ao Fogo
P₂O₅ - Pentóxido De Fósforo
Pgmecc - Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Mecânica
pH - Potencial Hidrogeniônico
PMMA - Polimetil-Metacrilato
Ppm - Parte Por Milhão
PVC - Policloreto De Vinil
Rpm - Rotação por minuto
S - Enxofre
S₂O₃²⁻ - Tiosulfato
SO₄²⁻ - Sulfato
TGA - Análise De Termogravimétrica

Ti -Titânio

TiO - Oxido De Titânio

UNICENTRO - Universidade Estadual Do Centro Oeste

V - Vanádio

V₂O₅ - Pentóxido De Vanádio

V_{CA} - Volume Câmara Anódica

V_{CC} - Volume Câmara Catódica

LISTA DE SÍMBOLOS

® - Marca registrada

ω - Ômega Minúsculo

% - Porcentagem

± - Aproximação

° - Grau

°C - Graus Celsius

cm⁻¹ - Centímetro

cm² - Centímetro Quadrado

g - Grama

h - Hora

I - Corrente Elétrica

k - Kilo

L - Litro

m - Metro

m² - Metro Quadrado

min - Minuto

mL - Mililitro

s - Segundo

V – Volts

V - volume

W – Watts

Wh – Watts hora

θ - Teta

μ - Micro

σ – Sigma

ξ - Eficiência de eletrolixiviação

α_i - Efeito do i-ésimo nível do fator A

β_j - Efeito do j-ésimo nível do fator B

γ_{ij} - Efeito de interação da ij-ésima combinação das variáveis A e B

ϵ_{ij} - Erro experimental associado a ij-ésima unidade experimental

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 HIPÓTESE	18
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Objetivo geral	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	19
1.3 LAYOUT DO TRABALHO	19
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 HIDROGENAÇÃO	20
2.2 CATALISADOR	21
2.3 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR DESATIVADO	23
2.4 NÍQUEL	26
2.4.1 Complexos de níquel em meio sulfúrico.....	27
2.5 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA	31
2.6 ELETORREMEDIAÇÃO EM CATALISADORES DESATIVADOS.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 MATERIAIS PARA EXPERIMENTOS DE ELETROLIXIVIAÇÃO	36
3.2 CÉLULA ELETROCINÉTICA	38
3.3 ELETRÓLITO	39
3.4 CATALISADOR DESATIVADO	40
3.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	40
3.6 TESTES PRELIMINARES	40
3.6.1 Caracterização do catalisador desativado.....	40
3.6.2 Teste de permeabilidade	41
3.7 REMOÇÃO DA GORDURA.....	42
3.7.1 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial.....	42
3.7.2 Calcinação do catalisador desativado	42
3.8 TESTES DE ELETROLIXIVIAÇÃO PRELIMINARES.....	43
3.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	44
3.10 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DO ELETRÓLITO	46
3.11 EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO.....	46
3.12 CONSUMO ENERGÉTICO	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

4.1 ENSAIOS PREMILINARES DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI.....	48
4.1.1 Caracterização do catalisador desativado	48
4.1.2 Análise termogravimétrica	51
4.1.3 Caracterização do catalisador desativado calcinado.....	52
4.2 TESTE PRELIMINAR DE ELETROLIXIAÇÃO	56
4.2.1 Permeabilidade	56
4.3 TESTE PRELIMINAR DE ELETROLIXIVIAÇÃO	58
4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	64
4.5 ELETROLIXIVIAÇÕES.....	68
4.5.1 Experimento branco	68
4.5.1 Experimento Campo elétrico	69
4.6 PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES	74
4.7 CORRENTE ELÉTRICA DO PROCESSO DE ELETROLIXIVIAÇÃO	79
4.8 CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE ELETROMINERAÇÃO.....	81
5 CONCLUSÃO	83
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
6 REFERÊNCIAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

A indústria de gorduras e óleos no Brasil tem crescido rapidamente ao longo dos anos impulsionada pelo processamento de óleo de soja atingindo uma produção média de 202.337 t/dia (ABIOVE, 2022). No entanto, uma grande quantidade de resíduos é gerada durante o processo. A hidrogenação é uma das etapas do processo químico de produção de margarina, que consiste na saturação das ligações duplas das cadeias de ácidos graxos insaturados através da adição de átomos de hidrogênio (COENEN, 1976), modificando as características físico-químicas do óleo e aumentando sua estabilidade contra oxidação e decomposição (CHOO et al., 2001). Este processo é realizado através da aplicação de catalisadores metálicos, onde o níquel (Ni) é o agente ativo para a ocorrência da reação de hidrogenação (YADAV; SHARMA 2019; RAZAVIAN et al., 2020).

Embora os catalisadores de Ni sejam economicamente viáveis e altamente ativos, a desativação ocorre devido ao envenenamento dos sítios ativos, resultando na redução das atividades catalíticas após uso excessivo (IDRIS et al., 2010; BARTZAS et al., 2021). O catalisador de Ni gasto, proveniente da hidrogenação de gorduras e óleos, constitui uma matriz composta por catalisador exaurido e material orgânico, como ácidos graxos livres, óleo vegetal e outros subprodutos resultantes de hidrogenação não completada (ESMAEILI; RAHIMPOUR 2017). Com o tempo, esse material torna-se uma preocupação ambiental devido ao seu teor de Ni e óleo (AKCII et al., 2015). Além disso, o descarte desses resíduos sem tratamento prévio é proibido pela Lei 12.305/10, que estabelece a política nacional de resíduo sólidos.

Por outro lado, o catalisador desativado geralmente contém níveis elevados e recuperáveis de Ni e outros elementos que podem ser mais concentrados do que nos minérios dos quais foram derivados (JÖDICKE et al., 1999). A recuperação destes metais se torna atraente em termos de redução da poluição ambiental, e para atender às necessidades de metal do mercado. Pois é uma importante fonte secundária de metais valiosos (ARSLANOĞLU; YARAŞ, 2019; TOSHTAY et al., 2021).

Tendo em vista, a preocupação ambiental para descarte do catalisador desativado e a recuperação do metal Ni devido valor agregado. O presente trabalho é motivado pela busca de uma técnica de extração de elementos metálicos com o objetivo de reduzir o impacto ambiental, e a recuperação do metal valioso de uma fonte secundária.

Técnicas de recuperação de Ni em resíduos sólidos de processos industriais têm sido estudadas ao longo dos anos, tais como: extração de metais por ácidos lixiviantes ácidos ou alcalinos, hidrometalurgia, pirometalurgia, troca iônica e remediação eletrocinética (IDRIS et al., 2010; SHEIK et al., 2010; SHEIK et al., 2013; ESMAEILI; RAHIMPOUR, 2017; PIRES et al., 2019; PRADHAN et al., 2020; MAIDEL et al., 2019). Dentre essas técnicas, de remediação eletrocinética se destaca pela utilização de baixas concentrações de ácidos e baixas temperaturas de operação. Esta técnica também é conhecida como lixiviação assistida por campo elétrico (LACE) ou Eletrolixiviação (EL). Embora a técnica seja amplamente utilizada para remoção de contaminantes do solo (PIRES et al., 2021), a LACE também tem se mostrado promissora para remoção de elementos metálicos de catalisadores desativados.

EL, é uma técnica eletrocinética aplicada na remoção de espécies metálicas iônicas de solos (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; PIRES et al., 2022). Portanto, a técnica consiste na aplicação de um gradiente de potencial elétrico entre eletrodos, para a mobilização das espécies iônicas (ACAR et al., 1995). Os eletrodos inseridos na massa (solo), conectados a uma fonte de alimentação, geram o campo elétrico necessário para a transferência de massa (espécies metálicas). A presença de umidade na massa com uma solução condutora é essencial para o transporte de das espécies no meio poroso. Sob a influência do campo elétrico, os ânions se deslocam para o ânodo, enquanto os cátions migram para o cátodo, promovendo a separação das espécies (ACAR et al., 1990; PIRES et al., 2019).

A ação do campo elétrico manifesta alguns fenômenos eletrocinéticos (LÓPEZ-VIZCAÍNO et al., 2019; RISCO et al., 2016). A eletrosmose refere-se ao fluxo de um volume e movimentação de cargas quando uma diferença de potencial elétrico em direção ao cátodo. Na eletroforese é ocorre o movimento de partículas carregadas, ou sistemas coloidais, em direção a seus eletrodos correspondentes. A eletromigração ou migração, ocorre pelo movimento de espécies iônicas para seus respectivos eletrodos (MOHAMADI; SAEEDI; MOLLAHOSSEINI, 2019; ORTIZ-SOTO et al., 2019; PIRES et al., 2021).

A técnica EL já foi utilizada para extração de metais na forma iônica de solos contendo terra rara, reciclagem de lantânio a partir de catalisador de craqueamento catalítico fluidizado gasto, remoção de vanádio de catalisador usado na fabricação de ácido sulfúrico (H_2SO_4), projeto de reator eletrocinético para recuperação de vanádio de catalisadores de craqueamento catalítico fluidizado e remoção ácida de metais de

resíduos de catalisador de craqueamento catalítico fluidizado por remediação eletrocinética (Pires et al., 2022; MAIDEL et al., 2019; MANGINI et al., 2020; DA CRUZ DENIZ 2015; VALT et al., 2015).

Apesar da técnica LACE ser empregada na recuperação de metais de solos contaminados e catalisador desativado oriundos de petróleo, ainda há uma diversidade de materiais que podem ser estudados, incluindo catalisador de Ni desativado proveniente da hidrogenação de óleos vegetais. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito do campo elétrico e temperatura na recuperação do elemento Ni a partir de catalisadores desativados do processo de hidrogenação de óleos e gorduras aplicando a técnica de eletrolixiviação.

1.1 HIPÓTESE

Considerando um processo de eletrolixiviação, tem-se como hipótese a aplicação de campo elétrico com baixa temperatura que pode atuar de forma sinérgica ao processo de lixiviação de Ni em catalisadores de hidrogenação de óleos e gorduras reduzindo a necessidade de altas concentrações de ácidos e temperatura para remoção.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem a finalidade de contribuir para o avanço das técnicas eletrocinéticas como ferramentas de extração de espécies metálicas do catalisador desativado do processo de hidrogenação de óleos e gorduras.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar o efeito sinérgico da aplicação de campo elétrico e temperatura na cinética de solubilização de íons Ni^{2+} do catalisador desativado de hidrogenação empregando a técnica de eletrolixiviação.

1.2.2 Objetivos específicos

Com o intuito de atender o objetivo geral, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar o efeito de diferentes concentrações de H_2SO_4 em temperatura de 25°C e 45°C ;
- Realizar um planejamento fatorial completo do tipo 2^k para avaliar o efeito das variáveis temperatura e intensidade de campo elétrico na recuperação de Ni;
- Calcular o consumo energético do processo de eletrolixiviação de Ni.

1.3 LAYOUT DO TRABALHO

Este trabalho inclui, a seguir, mais quatro capítulos. O Capítulo 2 é dedicado à revisão bibliográfica, abordando o estado da arte da pesquisa, fundamentação teórica, conceitos e técnicas relacionadas ao tema de pesquisa do presente trabalho.

No capítulo 3, são apresentados os materiais e métodos para o desenvolvimento da eletrolixiviação, abordando método de preparo da técnica eletrolixiviação, análises químicas e planejamento fatorial 2^2 . No capítulo 4 são apresentados os resultados das eletrolixiviações realizadas, a análise planejamento fatorial 2^2 , e as discussões. O capítulo 5 apresenta as principais conclusões do presente estudo. Assim, finalizando o trabalho.

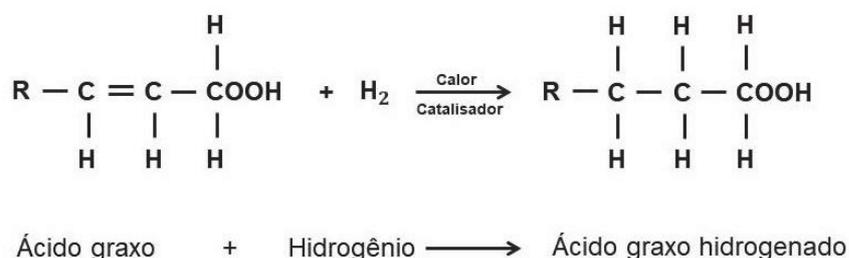
2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica, conceitos e técnicas relacionadas ao tema de pesquisa do presente trabalho.

2.1 HIDROGENAÇÃO

A hidrogenação é um processo químico que envolve a saturação de grupos funcionais insaturados pela incorporação de átomos de hidrogênio. As fontes primárias de hidrogênio empregadas incluem o hidrogênio (H₂) e os hidretos metálicos (ZHAO et al., 2018). Na Figura 1, esta é apresentada a reação genérica de hidrogenação de uma ligação dupla entre átomos de carbono.

FIGURA 1 – REAÇÃO GENÉRICA DE HIDROGENAÇÃO.



FONTE: O autor (2024).

No entanto, o uso de hidrogênio molecular exige sempre o uso de catalisadores, porque, apesar da reação ser favorecida, sem a sua presença a hidrogenação somente ocorre em condições muito drásticas de temperatura e pressão. Esta aparente contradição é o resultado da cinética da reação, por não serem compatíveis às simetrias dos orbitais do hidrogênio molecular e do orbital do grupo insaturado. Para que a reação ocorra é necessária uma alta energia de ativação (DING et al., 2019).

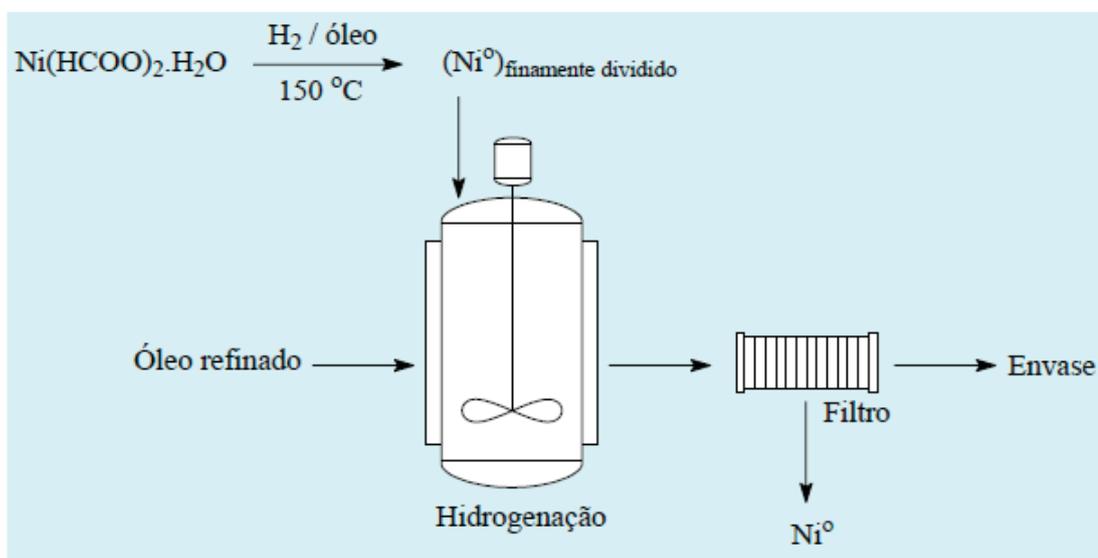
Entretanto, a utilização de hidrogênio molecular exige o emprego de catalisadores, uma vez que, apesar da reação ser termodinamicamente favorável, a hidrogenação apenas ocorre em condições extremamente rigorosas de temperatura e pressão (JOVANOVIĆ et al., 2000). Essa aparente contradição surge devido à cinética da reação, uma vez que as simetrias dos orbitais do hidrogênio molecular não

são compatíveis com os orbitais do grupo insaturado. Portanto, para viabilizar a reação, é necessário uma alta energia de ativação (ZHAO et al., 2018).

A hidrogenação é difundida em diversas indústrias, com os mais diversos fins, como por exemplo: estabilização de combustíveis; aumento do ponto de fusão de materiais graxos e produção de margarinas, bem como a obtenção de intermediários quirais em síntese de fármacos (PINHO; SUAREZ, 2013).

A hidrogenação convencional do óleo vegetal é realizada em uma autoclave de batelada agitada sobre um catalisador à base de Ni a uma temperatura de 110 °C -190 °C sob 0,21 mPa - 0,48 mPa de pressão de hidrogênio, resultando na formação considerável de ácidos graxos trans (TOSHTAY et al., 2021). Na Figura 2 é apresentado o processo de hidrogenação de óleos refinados utilizando catalisadores de Ni.

FIGURA 2 – PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS REFINADOS UTILIZANDO CATALISADORES DE NI.



FONTE: PINHO, SUAREZ (2013).

2.2 CATALISADOR

O catalisador acelera a velocidade da reação química ou modifica o caminho dela e é ciclicamente regenerado no processo catalítico. Um fato bem conhecido é a perda da atividade catalítica do catalisador no decorrer do tempo (STANKOVIĆ et al., 2009).

Quando o catalisador é utilizado para reações de hidrogenação é o elemento crítico, pois a velocidade da reação depende de sua atividade. Segundo Hastert (1992), a eficiência global de um catalisador de hidrogenação é avaliada em critérios como a atividade, filtrabilidade, uniformidade, conveniência, segurança ambiental, disponibilidade e preço.

Os catalisadores metálicos apresentam melhor atividade, seletividade e estabilidade, devido ao tamanho dos poros que atuam adsorvendo os reagentes sobre a sua superfície (DROZDOWSKI; ZAJAC, 1977). A atividade do catalisador é medida e estudada pelo efeito sobre a velocidade de reação, pois modifica a constante de velocidade, presente na lei cinética da reação, devido à diminuição da energia de ativação (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

A seletividade é a tendência de o catalisador favorecer uma determinada reação em detrimento de outras reações secundárias. Em algumas reações, a seletividade do catalisador decresce com o aumento da área superficial, pois possui mais centros ativos para ocorrer tais reações. A estabilidade química, térmica e física de um catalisador determina o seu tempo de vida nos reatores industriais (CHOO et al, 2001).

Um dos elementos metálicos preferidos industrialmente para catalisadores é o Ni, devido ao seu valor de mercado quando comparado a outros metais como a platina e propriedades físicas, como volume e comprimento de poro, tamanho de partícula, área de superfície total e tamanho de cristalito de Ni. Estes fatores desempenham um papel crucial na determinação da atividade e seletividade dos catalisadores (GEYER et al., 2011). Há outros catalisadores mais eficientes como paládio ou platina, porém, o seu preço elevado os torna inviáveis. O catalisador de Ni consiste basicamente de Ni inserido sobre um suporte poroso e inerte, como a sílica ou alumina.

Quando o catalisador já não apresenta um nível de atividade (catalisador desativado), esse é substituído ou regenerado. Este é um processo caro e que conduz à perda de produtividade e rendimento (IDRIS et al., 2010; ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015). Portanto, é interessante se explorar métodos alternativos à recuperação do elemento Ni do catalisador desativado. Sendo uma motivação para desenvolvimento do presente estudo.

2.3 RECUPERAÇÃO DO CATALISADOR DESATIVADO

A desativação de catalisadores é definida como a perda de atividade ou seletividade em função do tempo. Para os processos catalíticos industriais, a desativação causa uma preocupação contínua nas indústrias, visto que a substituição ou parada de uma unidade devido à perda de atividade catalítica gera prejuízo na produção. Assim como, problema na eliminação desse resíduo, devido ao seu conteúdo de metal e óleo que pode causar danos ambientais (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015). Além disso, o descarte desses resíduos sem tratamento prévio é proibido pela Lei 12.305/10, que institui a política nacional de resíduos sólidos.

A desativação do catalisador na hidrogenação pode ocorrer por envenenamento, esse ocorre quando existe forte adsorção de impurezas ou de moléculas distintas dos reagentes nos centros ativos (DROZDOWSKI; ZAJAC, 1977). A regeneração dos catalisadores desativados após muitos ciclos de uso não é possível por métodos regulares, sendo essencial desenvolver um processo de baixo custo para recuperar o Ni em forma útil, como oxalato e sulfeto de Ni dos catalisadores usados (SAHU; AGARWAL; PANDEY, 2005).

A recuperação de metal a partir dos catalisadores desativados se tornou um campo atraente para pesquisas. Com isto, novas tecnologias e métodos vem sendo desenvolvidos ao longo dos anos, sendo a técnica de lixiviação ácida o método mais estabelecido pela eficiência em recuperação do metal.

Os autores Ivascanu e Roman (1975), estudaram a recuperação de Ni de um catalisador gasto por lixiviação ácida recuperando 89% Ni, com solução de H_2SO_4 nas seguintes condições, solução de ácido 80%, tempo de reação de 50 min e temperatura de 70 °C. Loboiko et al., (1983) descobriram que a recuperação do Ni por lixiviação pode ser aumentada pela dissolução com concentração de ácido nítrico (HNO_3) de 60% – 70%, no período de 2 h a 3 h a 120 °C.

Al-Mansi e Abdel-Monem (2002) avaliaram a lixiviação de óxido de Ni (NiO) com H_2SO_4 , o Ni foi recuperado na forma de sulfato de Ni por cristalização direta e ao mesmo tempo foi demonstrada a possibilidade de reutilização do suporte de alumina. A conversão obtida de Ni foi de 99% usando uma proporção de 1:12 sólido/líquido, concentração de ácido em 50%, tamanho de partícula menor que 500 μm e tempo de 5 h com taxa de agitação constante de 800 rpm a 100 °C.

Os autores Abdel-Aal e Rashad (2004), avaliaram a cinética de lixiviação de catalisador de óxido de Ni gasto com H_2SO_4 . Verificaram que os efeitos do tamanho das partículas, concentração de H_2SO_4 e a temperatura de reação na taxa de extração de Ni. Os resultados obtidos mostram que a extração de cerca de 94% é alcançada usando tamanho de partícula de catalisador gasto de 200-270 mesh a uma temperatura de reação de 85 °C por 150 min de reação com concentração de H_2SO_4 de 50%. Os autores mantiveram a proporção sólido/líquido constante em 1:20 g/mL. Os resultados obtidos mostram que as temperaturas de reação estudadas têm um efeito notável na dissolução do NiO.

Idris et al., (2010) usaram H_2SO_4 e ácido clorídrico no processo de lixiviação para recuperar o Ni de um catalisador gasto em reações de hidrogenação de óleo de palma. Declararam que o H_2SO_4 é o melhor reagente para recuperação de Ni, em condições ideais do processo obtiveram uma taxa máxima de recuperação de Ni de 85%.

Esmaeili e Rahimpour (2017) regeneraram o catalisador de Ni gasto (Ni/diatomita) resultante do processo de hidrogenação de óleo comestível empregados tratamentos térmicos com lavagem de hidrogênio. A Regeneração alcançada foi com o número de malha de 200 mesh, tempo de 1 h com temperatura de 450 °C. Os autores afirmam que pelo método empregado nenhuma parte do catalisador de Ni gasto foi deixada no ambiente e nenhum reagente foi utilizado.

A cinética de lixiviação do catalisador desativado Mo-Co-Ni/ óxido de alumínio utilizando meio de ácido fórmico foi estudada por Arslanoğlu e Yaraş (2019). Para desenvolvimento do estudo, inicialmente foi efetuada a calcinação do catalisador desativado, em diferentes temperaturas e tempos, alcançando a extração máxima de metal a 500 °C após 90 min. A influência de parâmetros do sistema foi estudada, obtendo as maiores taxas de dissolução Mo 75,82%, Co 96,81%, Ni 93,44% e Al 19,46% em condições experimentais, tamanho de partícula 75 μm - 30 μm ; razão líquido/sólido 10 mL g^{-1} ; concentração de ácido fórmico 0,6 mol L^{-1} ; temperatura de lixiviação 80 °C; tempo de lixiviação 90 min e velocidade de agitação 300 rpm. A cinética de lixiviação revelou que a reação é controlada pela difusão do filme líquido, e concluíram que o procedimento desenvolvido pode ser aplicado para vários resíduos industriais, desde que tenham estrutura e composição semelhantes ao catalisador utilizado nesta pesquisa.

A recuperação de Mo, V e Ni de catalisador desativado proveniente da indústria do petróleo, utilizando lixiviação e extração com solvente foi estudada pelos pesquisadores Pradhan et al., (2020). A lixiviação com H_2SO_4 recuperou V e Ni em mais de 90%, porém Mo apenas 30%. O processo de extração e separação por solvente proporcionou a separação máxima de 99% de Mo e V do licor de lixiviação.

A intensificação e otimização da recuperação de Ni de catalisadores de hidrogenação desativados, foi investigada pelos pesquisadores Lim et al. (2021). Para intensificar o processo foi utilizada a irradiação ultrassônica via banho ultrassônico, visando verificar os efeitos positivos que essa técnica confere ao HNO_3 e H_2SO_4 . A sonicação resultou na extração acelerada de Ni, permitindo uma redução do tempo de 2 h na recuperação de 70% Ni. Além disso, também foi descoberto que o HNO_3 era um agente de lixiviação mais eficiente do que o H_2SO_4 , com melhoria de 20% na recuperação de Ni a 70 °C sob condições ultrassônicas. A otimização do processo foi executada pela adoção da metodologia de superfície de resposta, em que as condições ótimas modeladas foram amplitude do banho ultrassônico de 67%, temperatura de lixiviação de 60 °C, concentração de HNO_3 12,5% volume/volume (v/v) e densidade da polpa de 7,5%.

A extração seletiva de Ni, Mo e V dos catalisadores de hidroprocessamento pelo processo integrado de lixiviação amoniacal e separação seletiva, foi desenvolvida pelos pesquisadores Zhang et al., (2020). Neste trabalho, após calcinado a 400 °C, o Mo e o Ni foram extraídos seletivamente por licores amoniacaais com pH = 9, a eficiência de lixiviação foi de Ni 88,74% e Mo 97,92%. E V foi extraído seletivamente a partir dos resíduos por licores amoniacaais contendo 6% (v/v) de H_2O_2 a pH = 12 e a eficiência foi 97,13%. A separação seletiva de Ni no lixiviado foi alcançada por extração por solvente, o Mo no refinado de extração pode ser recuperado pelo método de precipitação, e o lixiviado contendo V foi tratado para obter o precursor de metavanadato de amônio seguido de calcinação. Com base no processo de tratamento, Ni, Mo e V foram recuperados como os compostos de metal correspondentes hidróxido de Ni (II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), molibdato de bário (BaMoO_4) e pentóxido de vanádio (V_2O_5), respectivamente.

A calcinação seguida de lixiviação com persulfato de sódio foi utilizada por Arslanoğlu e Yaraş (2021), para recuperar Mo, Co e Ni de catalisador desativado de hidrodesulfurização. O processo de calcinação foi realizado visando remover o carbono da estrutura do catalisador desativado e converter os óxidos de metal na

forma solúvel, que possibilitaram a recuperação de Mo 89,8%, Co 86,5% e Ni 81,2% da solução de lixiviação pelo método de precipitação.

A técnica de precipitação química após o processo de lixiviação de oxidação foi utilizada pelos pesquisadores He et al., (2016) para recuperar Mo e Ni de catalisadores de acrilonitrila desativados. Foi desenvolvido um processo de lixiviação-precipitação química com ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para recuperar metais como Mo, Ni, ferro (Fe) e bismuto (B). Os resultados indicaram boas eficiências de lixiviação para Mo e baixos valores para Ni devido à formação de complexos de oxalato de molibdênio solúveis e um oxalato de Ni (NiC_2O_4) precipitado, que foi separado por filtração. Sob as condições pré-determinadas de lixiviação 99,7% de Mo foi dissolvido na fase líquida e 98,4% de Ni permaneceu nos resíduos. Após purificação, 95% do Mo e 97% do Ni foram recuperados do catalisador desativado como trióxido de molibdênio (MoO_3) e oxalato de Ni II (NiC_2O_4) com purezas de 97,88% e 99,91%, respectivamente.

Os estudos citados se concentraram na investigação a partir de novos métodos, parâmetros experimentais e condições de reações, para recuperação do Ni, pois este é conhecido por ser um metal de valor econômico e importante para as atividades humanas e industriais (ARSLANOĞLU; YARAŞ, 2019). Devido ao alto preço, alta demanda e uma diminuição gradual dos recursos minerais primários para o Ni, é importante recuperar esses metais de fontes secundárias, particularmente os catalisadores desativados.

Com base na literatura consultada, dentre os eletrólitos analisados, optou-se pelo H_2SO_4 como eletrólito para a remoção do elemento Ni, que se destacou pela eficiência de remoção. Da mesma forma, a temperatura foi escolhida, pois tem efeito positivo na dissolução do NiO.

2.4 NÍQUEL

O Ni é um metal de transição do grupo VIII da tabela periódica seguinte ao Fe e Co, com ponto de fusão 1454,85 °C, peso atômico de 58,68 g mol⁻¹, e número atômico 28, possui resistência mecânica à corrosão e à oxidação.

O Ni é predominantemente obtido a partir de rochas sulfatadas e minérios lateríticos. Os sulfatos geralmente têm maior grau de Ni 1,5%–3,0% e são principalmente tratados usando técnicas convencionais pirometalúrgicas

(FARROKHPAY; FILIPPOV; FORNASIERO, 2019). Embora 55% do Ni seja produzido mundialmente a partir de minérios de sulfato, lateritas com menor teor (<1,5% Ni) e maior teor de umidade 17%–34% representam cerca de 60% dos depósitos globais de minério de Ni (BARTZAS; TSAKIRIDIS; KOMNITSAS, 2021).

Os óxidos de Ni mais comuns são o NiO que apresenta cor verde e o óxido de Ni (III) (Ni₂O₃) cor preta. O Ni em solução pode estar na forma iônica e na forma de complexos, os quais podem apresentar diferentes estados de oxidação, que podem variar de -1 a +4 (LIM et al., 2021)

Alguns compostos formados pelo Ni em seus estados de oxidação são: Ni carbonil (Ni₂(CO)₈), sulfato de Ni (Ni(SO₄)₂²⁻), tetracarbonilníquel (Ni(CO)₄), sulfato de Ni (II) (NiSO₄), dibromobis (trifenilfosfina) Ni (NiBr(PPh₃)₃), tetracloroníquelato ((NiCl₄)²⁻), tetracianoníquelato (II) Ni(CN)₅³⁻, hexaquaníquel (II) Ni(H₂O)₆²⁺, hexaaminoníquel (II) (Ni(NH₃)₆²⁺) e hexafluoroníquelato (III) (NiF₆³⁻) (IDRIS et al., 2010; SOUSA JUNIOR; NASCIMENTO; FERREIRA, 2011; LAATIKAINEN; SAINIO, 2019). Dependendo do tipo específico de ligante, os complexos apresentam determinada cor como pode ser observado no Tabela 1.

TABELA 1 - COR CORRESPONDENTE A DETERMINADOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO DOS COMPLEXOS DE NI.

Complexo no estado de oxidação	Cor
Ni(H ₂ O) ₆ ²⁺	Verde
NiO	Verde
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	Azul-violeta
Ni(HDMG) ₂	Vermelho
2Ni(OH) ₃	Preto

FONTE: O autor (2024).

2.4.1 Complexos de níquel em meio sulfúrico

Os autores Sousa Junior, Nascimento e Ferreira (2011) realizaram o estudo de modelo termodinâmico baseado em equações de equilíbrio, para formação de complexos de Ni em meio sulfúrico, e verificaram a formação de complexos de Ni durante o processo. As reações de equilíbrio que ocorreram durante o tempo de tratamento são mostradas na Tabela 2.

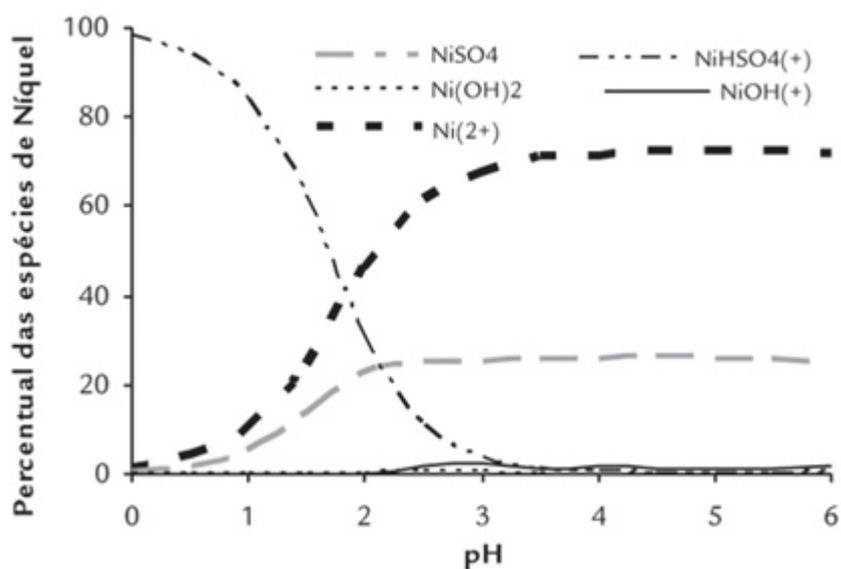
TABELA 2 - REAÇÕES QUÍMICAS DE EQUILÍBRIO.

Reação	Constante de Equilíbrio (K)
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	$9,85 \cdot 10^1$
$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4$	$1,92 \cdot 10^2$
$\text{Ni}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{NiSO}_4 + \text{H}^+$	$2,18 \cdot 10^2$
$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^+$	$1,26 \cdot 10^4$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$	$1,00 \cdot 10^9$

FONTE: Adaptado de Sousa Junior, Nascimento e Ferreira (2011).

A partir das reações de equilíbrio os autores calcularam o percentual das espécies para diferentes valores de pH para Ni (Figura 3). Após se iniciar com todos os coeficientes de atividades dos solutos iguais a um, as oito equações foram solucionadas, pelo método de Newton, utilizando-se a ferramenta Solver do software Excel. A força iônica foi obtida e os coeficientes de atividades dos solutos foram calculados pela equação de Davies. Assim, concluíram que para valores de pH até aproximadamente 1,8, há predominância da espécie NiHSO_4^+ , e pH = 2 ocorre a predominância da espécie Ni^{2+} que aumenta até atingir aproximadamente o pH = 3, ponto onde ocorre a estabilização da concentração (SOUSA JUNIOR; NASCIMENTO; FERREIRA, 2011).

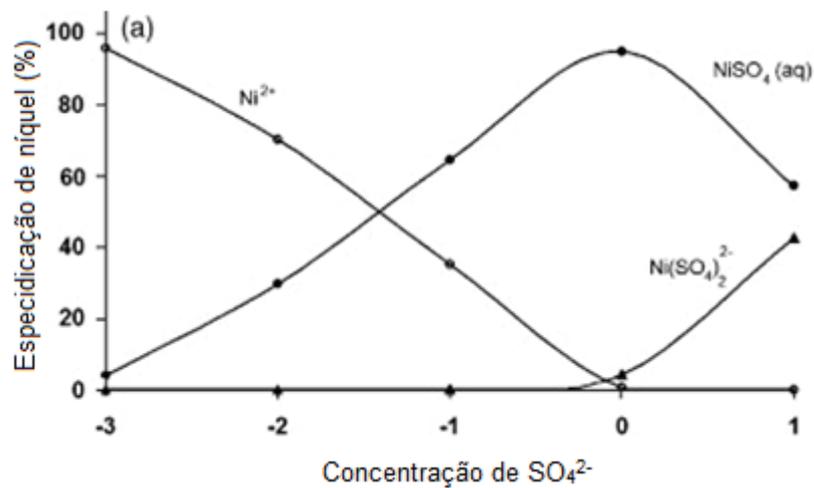
FIGURA 3 - PERCENTUAL DAS ESPÉCIES PARA DIFERENTES VALORES DE PH EM SOLUÇÃO DE H_2SO_4 .



FONTE: Adaptado de Sousa Junior, Nascimento e Ferreira (2011).

Os autores Idris et al., (2010) para complementarem a compreensão do estudo experimental, com catalisador desativado de Ni em H₂SO₄, realizaram um diagrama de especiação para o Ni afetado por mudanças nas concentrações aniônicas usando o software VMINTEQ 2.61, foi utilizado um modelo de equilíbrio químico para determinação de especiação de metais. Os valores da porcentagem das especiações contendo Ni, em concentração de H₂SO₄, são apresentados na Figura 4.

FIGURA 4 - ESPECIAÇÃO DO NI EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO LIVRE (DO H₂SO₄).



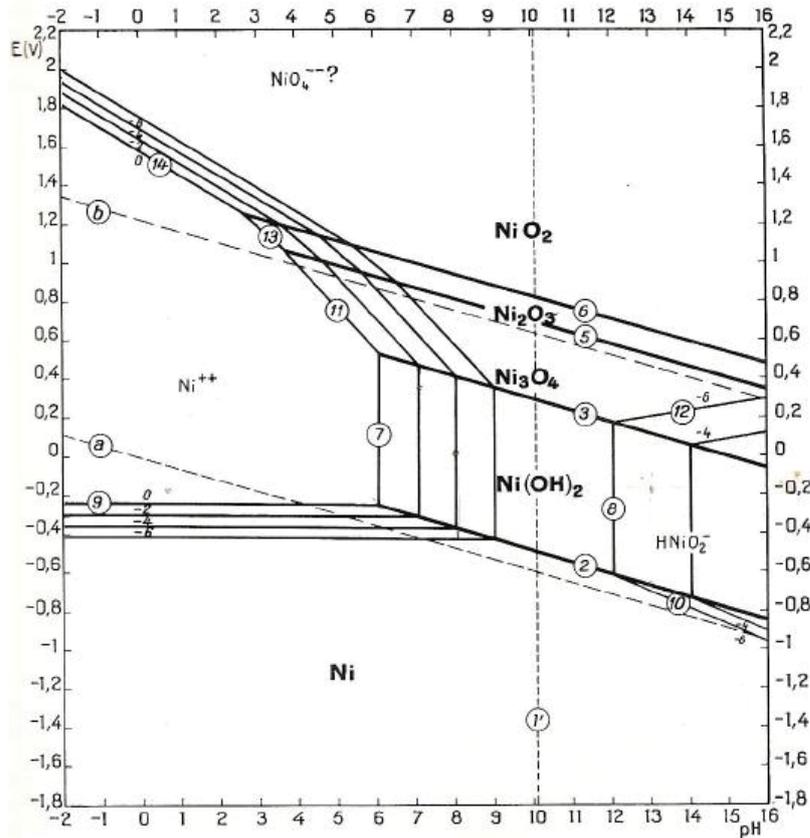
FONTE: Adaptado de Idris et al., (2010).

Conforme mostrado na Figura 3 as especiações simuladas de Ni plotadas são relativas às espécies totais de Ni em soluções ácidas separadas. O Ni pode formar complexos estáveis de NiSO₄, Ni(SO₄)₂²⁻ em concentrações de 1 mol ou superiores. Os autores observaram que no caso de baixas concentrações de sulfato (0,01–1 mol), o NiSO₄ pode ser formado em porcentagens relativamente altas (30–95%). Esta observação tem uma implicação significativa na recuperabilidade do Ni na forma de NiSO₄.

Pode-se avaliar também o comportamento do Ni em solução com base no diagrama de equilíbrio da espécie em função do potencial elétrico e do pH do meio, conhecido como Diagrama de Pourbaix do Ni (Figura 5). Este diagrama é uma representação gráfica de reações calculadas a partir da equação de Nernst,

permitindo prever entre outras coisas, se o metal tende a passar por processos de oxidação em decorrência do pH do meio.

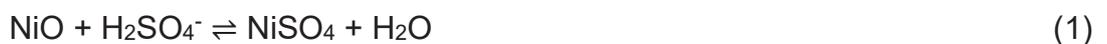
FIGURA 5 - DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O SISTEMA NI-H₂O A 25 °C.



FONTE: Pourbaix (1974).

De acordo com a Figura 5, é possível estimar que o Ni deixa a região de imunidade em uma faixa de potencial que varia entre -430 mV a 250 mV, em pH inferiores a 6, e apresenta corrosão por H⁺ em pH menores que 4. O uso destes diagramas permite prever as condições experimentais e os fatores que afetam os processos de extração de Ni.

Quando o Ni está presente na forma de óxido (NiO) em meio com H₂SO₄, de acordo com Al-Mansi e Abdel Monem (2002), a reação que ocorrerá será:



Abdel-Aal e Rashad (2004) comentam que a matriz (α -alumina) do catalisador não reage com H₂SO₄ e afirma que taxa de reação diminui com o tempo. Isto se deve

à diminuição da área superficial do reagente. A taxa de reação é dada para modelos baseados no controle por reação química na superfície da partícula (I); difusão através da camada de produto (II); e uma combinação de ambos (III). Com base nas pesquisas realizadas, é possível prever as reações que ocorrerão durante o experimento ao utilizar H_2SO_4 como eletrólito no catalisador de Ni desativado.

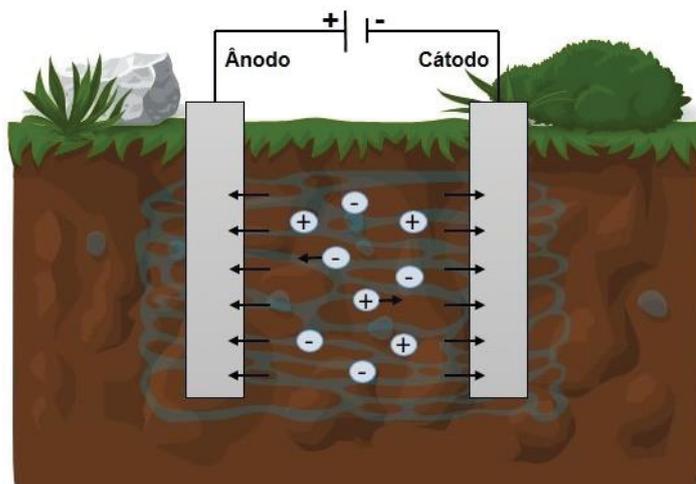
2.5 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

A remediação eletrocínética, também conhecida como eletrorremediação compreende um conjunto de fenômenos de condução de cargas elétricas, com objetivo de remoção de espécies contaminantes de solos (ACAR et al., 1995; SUZUKI et al., 2013), inicialmente era utilizada para remoção de solos, mas hoje é aplicada em diversos tipos de matriz. Esta técnica eletrocínética é passível de aplicação em qualquer meio poroso, isto é, remove contaminantes do tipo inorgânico, orgânico, pode estar adsorvido ou não sob superfícies sólidas, ou espécies carregadas e não carregadas em meio a uma solução (DENISOV et al., 1996).

De maneira geral, o processo de remediação eletrocínética envolve uma configuração experimental a entrada de eletrólito no sistema e sua subsequente saída, carregando consigo os contaminantes (PIRES et al., 2019). Os mecanismos predominantes de transporte para a remoção desses contaminantes nesse tipo de configuração experimental são a migração e a eletro-osmose (KAYA; YUKSELEN 2005).

Na Figura 6, é apresentado um esquema representativo da técnica de remediação eletrocínética. Nesse cenário, os eletrodos são conectados a uma fonte de alimentação para fornecer o campo elétrico necessário à transferência de massa. Para que o transporte de massa ocorra no meio poroso, é essencial que o solo contenha solução condutora, já que a mobilização das espécies acontece em um meio eletrolítico. Dessa forma, por meio da influência do campo elétrico, ânions migram para o ânodo e cátions para o cátodo, promovendo a separação das espécies. (ACAR et al., 1990; HAMED; ACAR; GALE, 1991; UPPALA et al., 1997; PIRES et al., 2022).

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA.

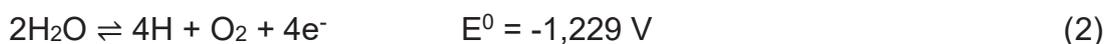


FONTE: O autor (2024).

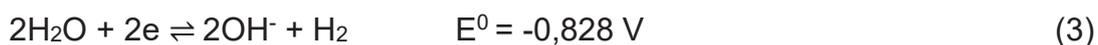
Com a ação do campo elétrico, ocorreram alguns fenômenos eletrocinéticos (LÓPEZ-VIZCAÍNO et al., 2019; RISCO et al., 2016). Sendo a eletroosmose o deslocamento da água (H_3O^+) presente no meio poroso em direção ao cátodo. A eletroforese refere-se ao movimento de partículas carregadas ou sistemas coloidais em direção aos seus respectivos eletrodos. A eletromigração ou migração, ocorre através do movimento de espécies iônicas em direção aos seus eletrodos correspondentes, sendo considerada o mecanismo preponderante para a transferência de massa em solos. (SAICHEK; REDDY, 2003; MOHAMADI; SAEEDI; MOLLAHOSSEINI, 2019; ORTIZ-SOTO et al., 2019; PIRES et al., 2019).

Além dos fenômenos de transporte, o efeito de campo elétrico pode induzir reações na superfície dos eletrodos, envolvendo a transferência de carga de elétrons (e^-). Na Remediação Eletrocinética, destaca-se as reações de eletrólise da água, que geram prótons H^+ no ânodo e hidroxilas OH^- no cátodo (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; ACAR et al., 1995; CAMESELLE, 2014):

A reação anódica por



e a reação catódica por



Os metais retirados da massa e transportados para as proximidades dos eletrodos tornam-se suscetíveis a reações de oxirredução na superfície, caso atinjam um potencial elétrico suficiente para o desenvolvimento da reação, evitando o equilíbrio. Esse potencial adicional é denominado sobrepotencial de reação e está sujeito à natureza da espécie, ao material do eletrodo e às condições do meio (MAIDEL, 2020). Entre os vários elementos em solução na EL para catalisador de Ni desativado, com base nas reações descritas no item anterior é possível identificar uma preferência pela redução dos íons de acordo com o potencial padrão, apresentado em ordem decrescente na Tabela 3.

TABELA 3 - POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DOS ELEMENTOS NI.

Reação	Potencial de redução (E ⁰)
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,678
$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0,48
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
$\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{NiSO}_4$	-0,286
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,490
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{NiO} + 2\text{OH}^-$	-0,72

Fonte: O autor (2024).

2.6 ELETORREMEDIAÇÃO EM CATALISADORES DESATIVADOS

O Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR) atua na área de eletrorremediação desde 2005, sendo o primeiro trabalho conduzido por Baptista (2005). O autor estudou a recuperação de catalisadores desativados de craqueamento catalítico fluidizado, avaliando o potencial de recuperação dos metais Ni e V pela técnica de remediação eletrocínica. O eletrólito utilizado foi H_2SO_4 nas concentrações de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. O campo elétrico aplicado na eletrorremediação foi de $0,5 \text{ V cm}^{-1}$ durante 96 h de tratamento. A melhor condição para extração foi com o uso de H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} , com eficiência 86% de remoção V e Ni.

Creplive (2008) pesquisou a remoção de V a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis. Aplicando campo elétrico com eletrólito de H_2SO_4

1 mol L⁻¹ a uma vazão de 100 mL h⁻¹ sob um potencial de 11 V durante 24 h e 48 h. Concluiu-se a partir dos resultados obtidos que o melhor tempo de tratamento foi 48 h.

Valt (2012) avaliou a capacidade de regeneração de catalisadores após processo de remediação eletrocinética. Visando a remoção do íon vanadila, foram comparados dois tipos de eletrólitos: H₂SO₄ a 1 mol L⁻¹ e citrato de sódio a 0,5 mol L⁻¹ a um potencial de 11 V durante 48 h, sob uma vazão constante de 100 mL h⁻¹ de eletrólito. Após a eletrorremediação foi possível a recuperação de 50% do íon vanadila utilizando H₂SO₄ e 30% com citrato de sódio.

A recuperação da superfície ativada do catalisador de FCC pelo tratamento eletrocinético para remoção de Ni e V foi estudado por Valt et al., (2015). No tratamento experimental o catalisador FCC foi inserido em reator cilíndrico, acoplado entre câmara catódica e anódica, com eletrodo de aço inoxidável comercial AISI 304 como ânodo e chumbo como cátodo. Durante 48 h, foi bombeada solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ e aplicado potencial elétrico de 11 V. A aplicação de campo possibilitou remoção de 30% para o V, 1,5% para o Ni. Essa remoção de metais causou desbloqueio dos poros do catalisador, recuperando 40% de sua superfície ativa.

Deniz (2015) utilizou como eletrólito o H₂SO₄, conforme Baptista (2005) e Valt (2012) e a metodologia de Creplive (2008), utilizou cátodo de chumbo (Pb) e ânodo de Ti/Ru-Ir. As variáveis estudadas foram concentração do eletrólito (0,5 mol L⁻¹, 0,75 mol L⁻¹ e 1,0 mol L⁻¹) e campo elétrico aplicado (0,25 V cm⁻¹, 0,40 V cm⁻¹ e 0,55 V cm⁻¹). Os resultados mostraram a maior remoção de V foi de 25,75%, com uma concentração de H₂SO₄ de 1,0 mol L⁻¹ e campo elétrico de 0,55 V cm⁻¹.

Godoi (2016) estudou a remoção de V por remediação eletrocinética comparando eletrólitos de H₂SO₄ e citrato trisódico a 0,5 mol L⁻¹. Foi testado o uso da câmara catódica simples e da câmara catódica dupla com membrana catiônica, aplicando diferentes potenciais para remoção. A melhor condição experimental em relação à eficiência energética foi sob o potencial de 5 V, utilizando câmara dupla e citrato trisódico.

Mangini (2020) avaliou a influência do campo elétrico na remoção de V dos catalisadores de pentóxido de V (V₂O₅) utilizando H₂SO₄ via eletrorremediação. Os resultados mostraram que a aplicação de potencial elétrico constante induz reações na superfície dos eletrodos que afetam a eficiência do processo de remediação. A melhor taxa de remoção de íons de V foi nas condições de 6,7 V cm⁻¹ durante 6 h em

concentração de H_2SO_4 de $0,015 \text{ mol L}^{-1}$, justificando-se estes parâmetros como melhores do ponto de vista financeiro.

A pesquisadora Maidel (2020) estudou a recuperação de La de catalisador desativado de FCC via lixiviação assistida por remediação eletrocinética. A pesquisadora constatou que o campo foi capaz de estimular os fenômenos de transporte de massa de natureza eletrocinética, obtendo uma remoção de 26% de La quando submetido ao potencial de 3,2 V em concentração de H_2SO_4 de 1 mol L^{-1} durante 48 h, viabilizando a técnica como alternativa de tratamento para o catalisador desativado de La.

Além do estudo de recuperação de metais pela técnica EL de catalisadores desativados, a pesquisas realizadas para remoção de terras raras de solos. Pires (2018) investigou a remoção de ítrio na forma iônica (Y^{3+}) de solo empregando a técnica MACE. Obtendo uma eficiência de extração de 48% da espécie, utilizando ácido acético a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito e uma intensidade de campo elétrico de $0,5 \text{ V cm}^{-1}$, durante 240 h de tratamento.

Pires et al. (2019) investigaram o impacto das variáveis campo elétrico e concentração de eletrólito na extração de Y^{3+} de solos arenosos por meio da técnica MACE. Realizaram um planejamento fatorial (2^2) com triplicata do ponto central, com variáveis campo elétrico e eletrólito de ácido acético. O desempenho mais eficaz obtido de remoção foi 42,6% de Y^{3+} , durante de 72 h de experimento, com ácido acético a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e campo elétrico de $0,55 \text{ V cm}^{-1}$.

Considerando as pesquisas apresentada, tem-se a motivação para o desenvolvimento do presente trabalho, empregando a técnica de EL para recuperação de íons de Ni de catalisadores desativado de hidrogenação e a redução do impacto ambiental.

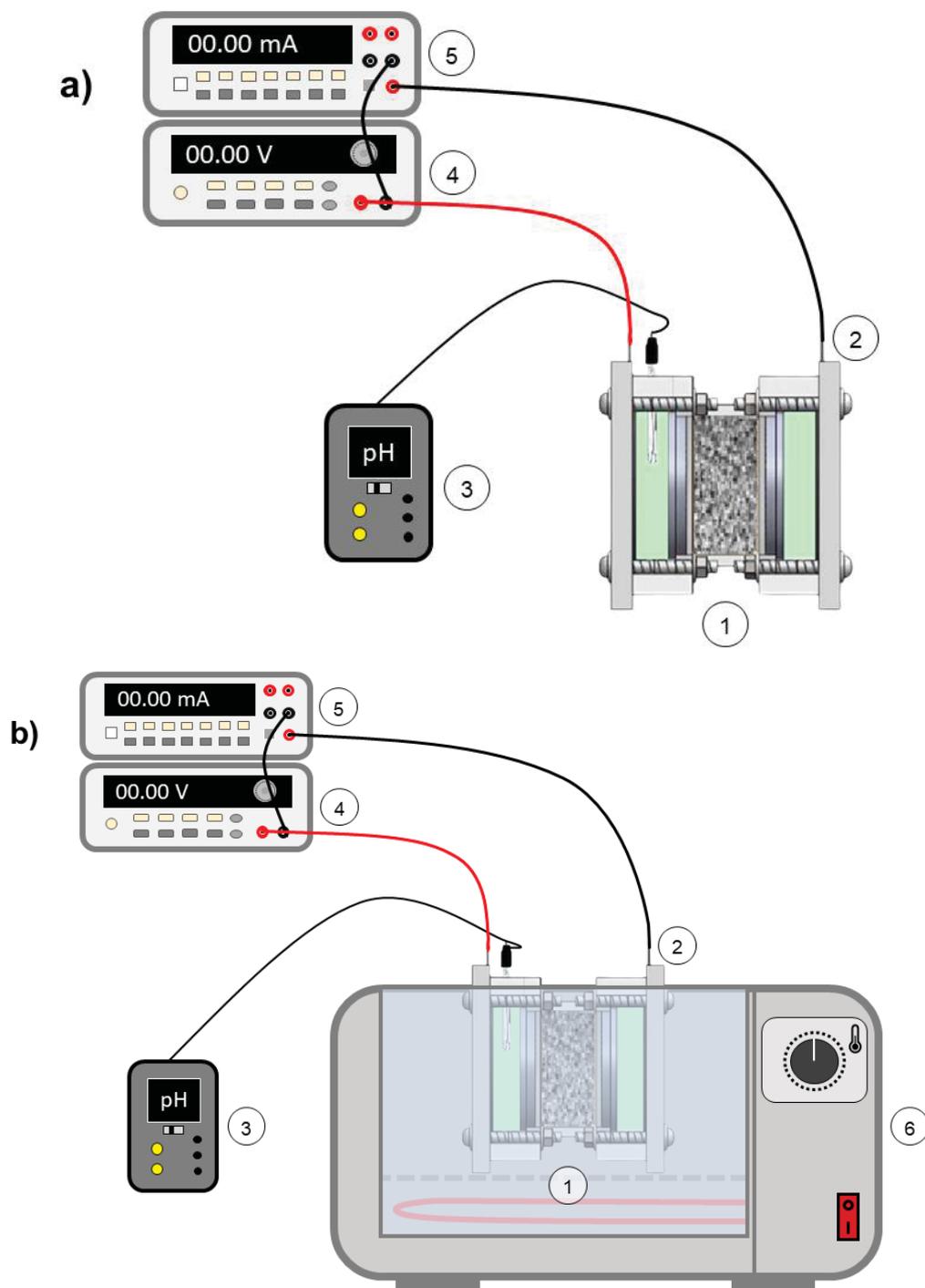
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo destina-se a apresentação da metodologia empregada para recuperação de catalisador de Ni, resultante do processo de hidrogenação de óleos e gorduras vegetais e com as funções catalíticas reduzidas. São abordadas as condições experimentais para as práticas aplicadas na eletrolixiviação e os métodos analíticos para caracterização do catalisador e do eletrólito.

3.1 MATERIAIS PARA EXPERIMENTOS DE ELETROLIXIVIAÇÃO

Os equipamentos utilizados para as eletrolixiviações foram: célula eletrocinética e os suportes para os eletrodos, fonte de alimentação (Agilent – modelo E3645A), multímetro (Agilent – modelo 34401A), pHmetro (Hanna Instruments – modelo HI1083), banho maria (Tecnal – modelo E-056) e bomba peristáltica (Milan® - BP600). A Figura 7 apresenta, de forma esquemática, os dois aparatos experimentais utilizados nos ensaios de eletrolixiviação.

FIGURA 7- APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO NOS ENSAIOS DE ELETROLIXIVIAÇÕES, NAS TEMPERATURAS DE 25 °C (a) e 45 °C (b).



LEGENDA: 1) célula eletrocinética, 2) eletrodos, 3) pHmetro, 4) fonte de alimentação, 5) multímetro, 6) banho maria.

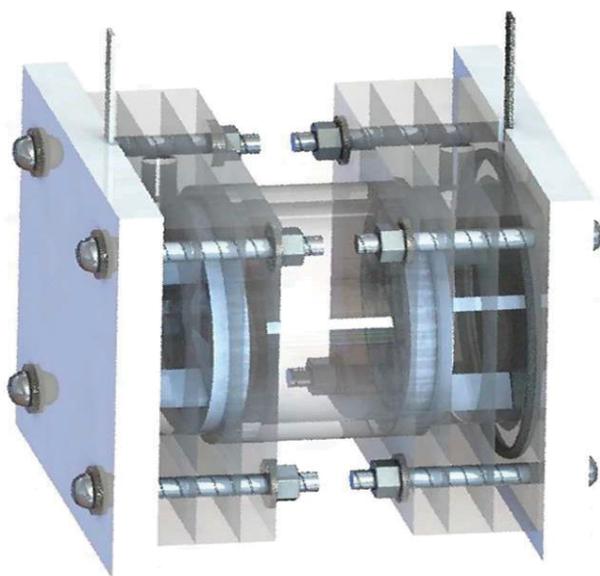
FONTE: O autor (2024).

Inicialmente foram realizados testes experimentais com temperatura de 25 °C (Figura 7a) e posteriormente procedeu-se ao estudo de 45 °C (Figura 7b), com objetivo de avaliar o efeito de temperatura no processo de eletrolixiviação.

3.2 CÉLULA ELETROCINÉTICA

A célula eletrocínética utilizada neste trabalho segue o modelo utilizado no trabalho de Pires et al., (2019). A Figura 8 ilustra a célula eletrocínética usada nas eletrolixiviações, o leito cilíndrico possui 4 cm de comprimento e 8 cm de diâmetro, em suas extremidades foram fixadas as câmaras anódica (CA) e catódica (CC) com dimensões externas de 12 cm x 12 cm x 3 cm, e volume interno de 150 cm³ cada, com orifício para coleta de alíquotas na parte superior. E eletrodos de 8 cm de diâmetro foram fixados em seus suportes nas extremidades das câmaras anódica e catódica. O material da célula é composto de polimetil-metacrilato (PMMA) e os suportes dos eletrodos por policloreto de vinil (polyvinyl chloride – PVC).

FIGURA 8 – CÉLULA ELETROCINÉTICA PARA ELETROLIXIVIAÇÃO.



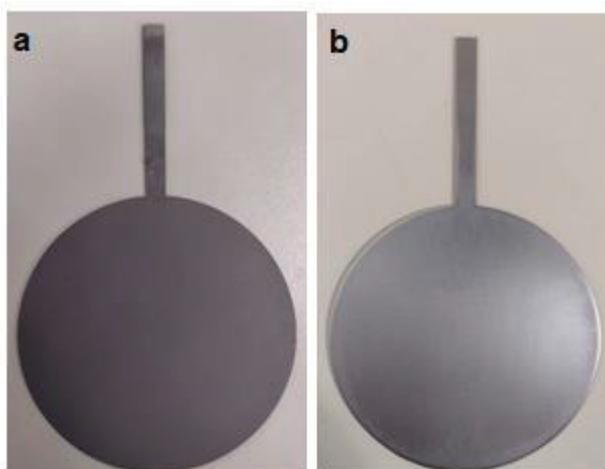
FONTE: Pires et al., (2020).

Entre o leito cilíndrico e as câmaras eletrolíticas foi fixado um filtro de poliéster (100 mesh – Macrokun), para impedir a passagem de material sólido, mas permitir o

fluxo da solução eletrolítica. Para vedação dos suportes de PVC com os eletrodos nas câmaras utilizou-se borracha de silicone.

Na Figura 9 são apresentados os eletrodos utilizados na célula eletrocinética, sendo o ânodo compostos por titânio grau dois recoberto com óxido titânio (Ti/TiO₂), e o cátodo de titânio grau dois lixado com lixa de granulometria 120, 240, 400, 600 e 1200 mesh.

FIGURA 9 - ELETRODOS UTILIZADOS NA ELETROLIXIVIAÇÃO.



LEGENDA: (a) Ânodo (Ti/TiO₂) e (b) cátodo da célula eletrocinética.
FONTE: O autor (2024)

Para o revestimento do filme de TiO no eletrodo anódico, foi empregado a metodologia de Maytorena-Sánchez et al (2021) com faixa de temperatura para o processo de oxidação térmica do titânio grau 2 de 500 °C durante 3 h. Com o objetivo de obter uma camada de óxido compacta e com boa adesão, para aplicação da EL. Para o eletrodo catódico foi realizado o polimento com lixas de mesh 120, 240, 400, 600 e 1200.

3.3 ELETRÓLITO

Neste trabalho, foi utilizado uma solução preparada com H₂SO₄ (98 % P.A. - ALPHA093) e água destilada, com concentração de 0,5 mol L⁻¹, 1 mol L⁻¹ e 1,5 mol L⁻¹.

3.4 CATALISADOR DESATIVADO

O material em estudo (Figura 10) consistem em um catalisador de Ni proveniente da hidrogenação de óleos e gorduras vegetais da indústria de alimentos com suas funções catalíticas reduzidas, denominado de catalisador desativado (CD).

FIGURA 10 - Catalisador desativado do processo de hidrogenação.



FONTE: O autor (2024).

3.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A metodologia proposta neste trabalho abrange 3 etapas, sendo a primeira etapa testes preliminares de permeabilidade e as demais etapas testes experimentais referentes ao planejamento fatorial 2^k , envolvendo as variáveis campo elétrico e temperatura.

3.6 TESTES PRELIMINARES

3.6.1 Caracterização do catalisador desativado

O catalisador desativado (CD) foi caracterizado pela técnica semi-quantitativa de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), realizada no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR).

A morfologia e microestruturas foram analisadas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (VEGA3 da TESCAN com detector VSE e filamento de tungstênio a 20 kV e WD de 10 e 15 mm com Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

acoplado realizado. No Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR), antes de iniciar o teste preliminar de permeabilidade.

Foi utilizada a difração de raio X (DRX), para identificar as fases cristalinas do elemento Ni presente no CD. Os padrões de DRX foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-7000 (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 20 mA. Foi utilizado um passo de $0,02^\circ$ em 1 s, na faixa de ângulo 2θ de 10-70.

3.6.2 Teste de permeabilidade

O teste de permeabilidade foi realizado para determinar o período necessário para preenchimento de todo o leito do reator com o eletrólito.

O teste de permeabilidade foi realizado no sistema ilustrado na Figura 7. Sendo inserido aproximadamente 60 g de CD no leito do reator, na sequência, foi fixado o filtro poliéster nas duas extremidades, então a célula foi fechada com os suportes de PVC contendo os eletrodos. Para dar início ao bombeamento do eletrólito nas concentrações de H_2SO_4 1 mol L^{-1} para o sistema.

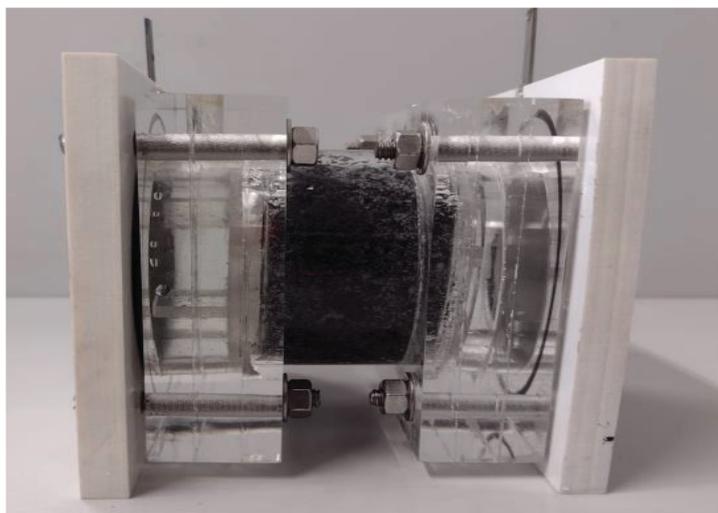
O bombeamento de eletrólito foi realizado utilizando uma bomba peristáltica conectada a duas câmaras pois o CD apresentou baixa permeabilidade, inviabilizando o envio da solução através de apenas uma câmara eletrolítica.

Após o preenchimento da célula eletrolítica, deixou-se o sistema em repouso por 1 h e procedeu-se novo bombeamento de eletrólito. Repetiu-se o processo de bombeamento do eletrólito até que não houvesse variação no nível da célula, de aproximadamente 315 mL.

Para verificar se todo o leito foi umedecido o reator foi aberto a cada 6h de repouso e averiguado a massa do CD. Assim que verificado foi retirado a amostra da célula e montado outro ensaio na mesma condição e aberto com 12h. Repetiu-se o processo até que todo o leito com a massa de catalisador desativado fosse permeado com o eletrólito. Após 48 h de repouso o eletrólito não permeou todo o leito, então optou-se pela técnica de calcinação para remover contaminantes que poderiam estar impedindo a permeabilidade.

O mesmo procedimento foi realizado após a calcinação do CD, utilizando as concentrações de H_2SO_4 de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, assim definindo o tempo de repouso necessário para permear todo o leito. A Figura 11 ilustra a o reator eletrocinético com CD de Ni calcinado e eletrólito de H_2SO_4 .

FIGURA 11 - CÉLULA ELETROQUÍMICA COM CATALISADOR DESATIVADO DE NI CALCINADO E ELETRÓLITO DE H₂SO₄ CONCENTRAÇÃO DE 1 MOL L⁻¹.



FONTE: O autor (2024).

3.7 REMOÇÃO DA GORDURA

3.7.1 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial

O objetivo desta análise foi verificar a perda da matéria orgânica do CD em função da temperatura. De modo a verificar melhor temperatura de calcinação.

As análises foram realizadas no equipamento (TGA/SDTA85 Mettler Toledo), com aquecimento 30 °C a 850 °C em atmosfera de nitrogênio (50 mL min), com uma rampa de temperatura de 10 °C min.

3.7.2 Calcinação do catalisador desativado

O processo de calcinação do CD para remoção de gordura em reservatório de aço inox 316 de 20 L, fechado hermeticamente na parte superior. O sistema possui sensor de temperatura na parte superior e saída de gases na tampa, mediante aplicação de vácuo. Todo o reservatório foi envolvido por uma capa de aço inox 316, formando uma região de troca térmica. Durante a operação o calor foi fornecido na parte inferior do tanque, recirculando na região de troca térmica.

Com o aquecimento, a matéria orgânica e água presentes no catalisador foram evaporadas e os vapores condensados em trocador de calor refrigerado com

água e instalado na saída dos gases. Após o resfriamento, a água foi separada da gordura por diferença de fases. A Figura 12 mostra o CD calcinado.

FIGURA 12 - CATALISADOR DESATIVADO DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO CALCINADO.



FONTE: O autor (2024).

Após calcinado o CD foi caracterizado pela técnica de FRX. O teor de Ni no material após a calcinação também foi determinado por espectrometria de absorção atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS) no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN - UNICENTRO). Para a quantificação do elemento Ni por FAAS a amostra foi submetida à digestão ácida úmida aberta, de acordo com o procedimento descrito por Machado; Alvares e Guimarães 2019. Após filtrado a amostra foi levada para análise de FAAS.

A morfologia e microestruturas foram analisadas através do MEV, e para caracterizar a distribuição dos elementos na superfície do CD calcinado utilizou-se o EDS. Foi realizado o DRX, para identificar as fases cristalinas do elemento Ni presente no catalisador desativado calcinado.

3.8 TESTES DE ELETROLIXIVIAÇÃO PRELIMINARES

A montagem do sistema de eletrolixiviação seguiu o procedimento adotado no teste de permeabilidade, sendo 3 testes de eletrolixiviação. Após o tempo de permeação de 48 h para 25 °C e 16 h para 45 °C. Os eletrodos foram conectados à fonte para fornecer o potencial elétrico para iniciar o teste de eletrolixiviação.

O tempo de tratamento foi de 192 h com potencial elétrico de 1 V cm⁻¹, com intervalo de coleta de 24 h nas câmaras anódica (CA) e catódica (CC) para quantificação dos íons de Ni²⁺ para temperatura de 25°C. A corrente elétrica e o pH da solução na CA e CC foi monitorado a cada tempo de coleta.

O tempo de tratamento foi de 48 h com potencial elétrico de 1 V cm⁻¹, com intervalo de coleta de 6 h nas câmaras anódica (CA) e catódica (CC) para quantificação dos íons de Ni²⁺ para temperatura de 45°C. A corrente elétrica e o pH da solução na CA e CC foi monitorado a cada tempo de coleta.

O primeiro teste foi preparado com solução de H₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹. O segundo teste foi com uma solução de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. O terceiro teste uma solução de eletrólito preparada com 1,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄. As condições experimentais dos testes de eletrolixiviação estão apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE ELETROLIXIVIAÇÃO.

Temperatura de 25 °C					
Teste	Eletrólito (mol L ⁻¹)	Repouso (h)	Campo elétrico (V cm ⁻¹)	Tempo de tratamento (h)	Intervalo entre coleta (h)
1	0,5	48	1	192	24
2	1	48	1	192	24
3	1,5	48	1	192	24
Temperatura de 45 °C					
Teste	Eletrólito (mol L ⁻¹)	Repouso (h)	Campo elétrico (V cm ⁻¹)	Tempo de tratamento (h)	Intervalo entre coleta (h)
1	0,5	16	1	48	6
2	1	16	1	48	6
3	1,5	16	1	48	6

FONTE: O autor (2024).

O tempo de tratamento assim como o intervalo entre as coletas foi definido de acordo com os resultados da análise de voltametria obtidos pelo polarografo ao decorrer do tratamento nas CA e CC.

3.9 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Após as observações nos testes de eletrolixiviação, foi definido o planejamento para conduzir os experimentos. Com o objetivo de verificar o efeito das variáveis de relevância campo elétrico (φ) e temperatura (T) na eletrolixiviação, foi utilizado o software R.

Para isso, foi realizado o delineamento experimental fatorial do tipo 2^k com $k = 2$. A escolha desse planejamento está associada à possibilidade de avaliar os efeitos individuais e de interação dos fatores de interesse. Além disso, tem-se a possibilidade de analisar todas as combinações entre os diferentes fatores e os seus níveis, resultando em uma varredura sistemática do espaço amostral (MONTGOMERY, 2017).

O modelo estatístico para o experimento fatorial 2^2 quando há n réplicas dos ensaios experimentais é dado por:

$$y_{ijl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_{ij} + \epsilon_{ijl} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde o termo μ representa a média geral dos experimentos, α_i é o efeito do i -ésimo nível do fator A, β_j é o efeito do j -ésimo nível do fator B, e γ_{ij} é o efeito de interação da ij -ésima combinação das variáveis A e B. y_{ijl} é a resposta observada da l -ésima ($l = 1, \dots, n$) repetição do i -ésimo ($i = 1, \dots, a$) nível do fator A e do j -ésimo ($j = 1, \dots, b$) nível do fator B. O erro aleatório corresponde ao termo ϵ_{ijl} . Para o caso do planejamento 2^2 com duplicatas dos eventos tem-se que $a = b = n = 2$. O número total de observações é dado por $N = abn$, resultando em 8 ensaios de eletrolixiviação (MONTGOMERY, 2017; MONTGOMERY, 2019).

Relacionando as variáveis A e B com o problema de eletrolixiviação proposto neste trabalho, a variável A corresponde a campo elétrico (φ) e a variável B a temperatura (T). A Tabela 5 apresenta as condições experimentais para os 2 planejamentos de eletrolixiviação realizadas em duplicata.

TABELA 5 – PLANEJAMENTO FATORIAL COM AS VARIÁVEIS CODIFICADAS E FÍSICAS.

Ensaio	Variáveis codificadas		Variáveis física	
	(T)	(φ)	T (°C)	φ (V cm ⁻¹)
EL-01	-1	-1	25	0,5
EL-02	+1	-1	45	0,5
EL-03	-1	+1	25	1,0
EL-04	+1	+1	45	1,0
EL-01	-1	-1	25	0,5
EL-02	+1	-1	45	0,5
EL-03	-1	+1	25	1,0
EL-04	+1	+1	45	1,0

FONTE: O autor (2024).

Para analisar a normalidade dos resíduos, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk (Shapiro e Wilk, 1965). Todas as análises estatísticas foram realizadas considerando o nível de significância de 0,05 ($\alpha = 5\%$).

3.10 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA QUANTIFICAÇÃO DO ELETRÓLITO

Para quantificação dos íons de Ni²⁺ das amostras coletadas durante o experimento. Foi o um Analisador Voltamétrico (Methrom® modelo 797 VA Computrace Control) com sistema de 3 eletrodos, modo multi-eletrodos, com eletrodo de referência Ag/AgCl, eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio e eletrodo auxiliar de platina.

As melhores condições obtidas no planejamento experimental foram realizadas a quantificação do elemento Ni por FAAS no Centro de Ciências Moleculares e Nanotecnologia (CCMN - UNICENTRO).

3.11 EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO

Para analisar o desempenho do processo foi calculada a eficiência do processo de eletrolixiviação (ξ). Tem-se que o domínio de análise da variável ξ abrange somente as câmaras CA e CC. Assim, a eficiência é definida como

$$\xi = \frac{(C_{CA} V_{CA} + C_{CC} V_{CC})}{(C_s m)} 100\% \quad (\text{Eq. 2})$$

onde C_{CA} e C_{CC} (g L^{-1}) é a concentração da espécie, respectivamente, na câmara anódica e catódica. V_{CA} (L) é o volume da câmara anódica, V_{CC} (L) é o volume da câmara catódica, C_s (g) da concentração inicial de Ni no catalisador, e m (g) é a massa de catalisador utilizada nos experimentos.

3.12 CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo energético do processo de eletrolixiviação (ζ), em W h, leva em consideração o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos (E), em V, e a corrente elétrica (i), em A, dissipada no processo. Assim, tem-se que

$$\zeta = \int_{t_0}^{t_f} E(t) i(t) dt. \quad (\text{Eq. 3})$$

Considerando que o processo eletrocinético foi conduzido sob um potencial constante, a Eq. (3) pode ser reescrita na forma:

$$\zeta = E \int_{t_0}^{t_f} i(t) dt. \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde t é o tempo de tratamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos físicos e químicos de eletrolixiviação, assim como as discussões a respeito dos resultados apresentados.

4.1 ENSAIOS PREMILINARES DO CATALISADOR DESATIVADO DE Ni

4.1.1 Caracterização do catalisador desativado

Antes de realizar o processo de eletrolixiviação, o catalisador foi caracterizado utilizando a técnica semi-quantitativa de fluorescência de raios-X (FRX) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS). Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 6, e expressos como porcentagem mássica dos óxidos mais estáveis de cada elemento, para análise de FRX e porcentagem superficial de cada elemento, para análise de EDS.

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI PELAS TÉCNICAS DE FRX E EDS.

FRX							
Espécie	NiO	SiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	P.F*
(%)	31,6	12,7	1,3	0,1	0,1	<0,1	55,35

EDS				
Elemento	C	O	Ni	Si
(%)	38,4	28,6	19	13,9

LEGENDA: *P.F. Perda ao Fogo e normalizado para 100% o resultado.

FONTE: O autor (2024).

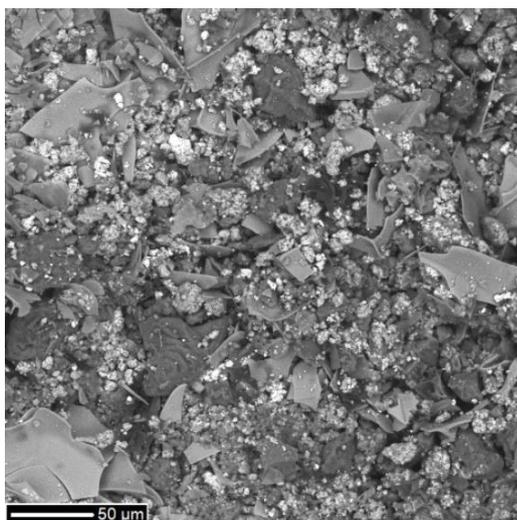
Após a identificação da porcentagem de NiO por meio da técnica de FRX. Realizou-se a quantificação do elemento Ni pela estequiometria, o que resultou em uma concentração aproximada de 23,8% de Ni no catalisador. A fase suporte (SiO₂) representa pouco menos de 3% da composição total do catalisador.

A perda ao fogo foi superior a 55%, evidenciando a presença de ácidos graxos livres e contaminantes remanescentes. Esses ácidos graxos e contaminantes podem

ter se acumulado ao longo do uso do catalisador na etapa de hidrogenação. A presença desses compostos, pode afetar a eficiência de eletrolixiviação, bem como na permeabilidade do eletrólito na célula eletrocinética.

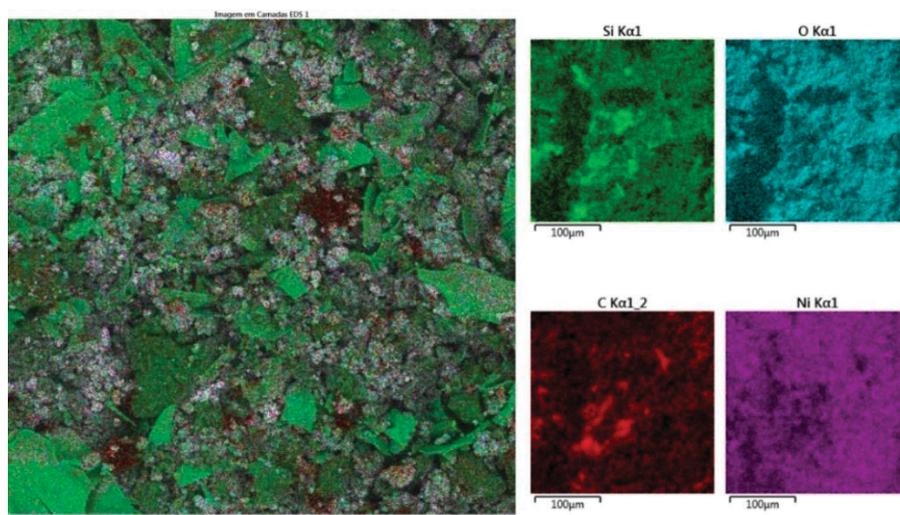
A morfologia da superfície obtida por MEV e o mapa EDS do CD são mostrados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

FIGURA 13 - IMAGEM MEV DA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI ANTES DA CALCINAÇÃO.



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 14 - MAPA DE EDS DA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI ANTES DA CALCINAÇÃO.



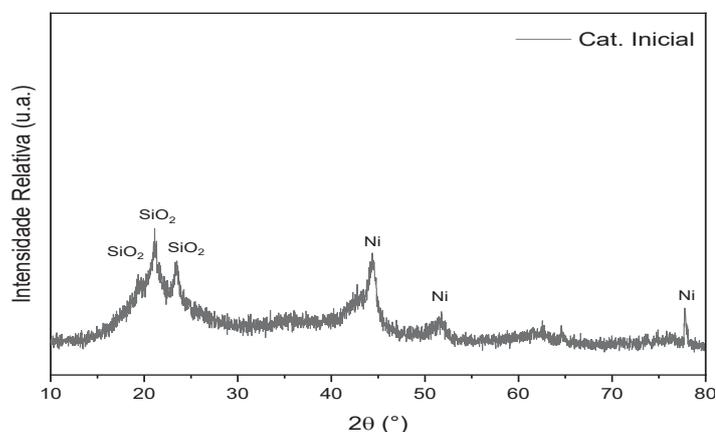
FONTE: O autor (2024).

Na Figura 13, é apresentada a micrografia obtida MEV com uma ampliação de 1000 vezes. Ao analisar a imagem, nota-se a presença de agregados de partículas com diferentes tamanhos na superfície do CD. Esses agregados são indicativos da presença de gordura vegetal na superfície do CD, que pode ter se acumulado ao longo do uso do catalisador na etapa de hidrogenação. A análise dos mapas EDS apresentado na Figura 14, é possível observar a presença do elemento C nos agregados, que é característico de compostos orgânicos, incluindo a gordura vegetal.

As partículas com formato lamelar observado na Figura 13 são característicos da estrutura da sílica, que se organiza em camadas finas e planas (DISKIN; CUNNINGHAM; ORMEROD, 1998; PUTRI et al., 2022). Ao analisar os mapas de EDS na Figura 14, pode-se notar uma distribuição uniforme do elemento Si nas partículas em forma de lâmina. Essa uniformidade indica que a sílica está bem distribuída na superfície das partículas. O tamanho médio das partículas lamelares determinado foi de 19,403 μm .

Na Figura 15 é apresentado o padrão de DRX que foi obtido para o CD antes da calcinação. O padrão de DRX foi comparado com os arquivos cristalográficos PDF 1-378 e PDF 87-712, e foi possível verificar a correspondência dos picos em torno de $2\theta = 22^\circ$, com a presença de sílica usada como suporte no catalisador. Não foi possível detectar nenhum outro pico de difração específico de SiO_2 . Foram identificados picos em 2θ nas posições de $44,38^\circ$, $52,72^\circ$ e $78,17^\circ$, os quais são característicos da presença de cristais de Ni metálico.

FIGURA 15 – PADRÃO DE DRX DO CATALISADOR DE NI DESATIVADO REALIZADO ANTES DA CALCINAÇÃO.



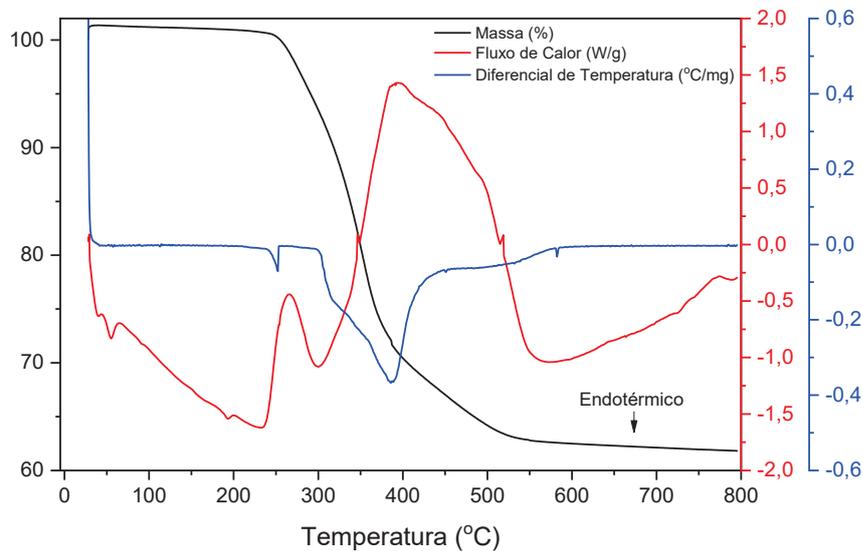
LEGENDA: (SiO_2 : referência PDF1-378; Ni: referência PDF 87-712).

FONTE: O autor (2024).

4.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) e a análise térmica diferencial (DTA) foram conduzidas com o objetivo de investigar a redução de massa durante o processo de queima, com a finalidade de observar a perda de massa associada à matéria orgânica presente na amostra. A curva da TGA foi obtida para registrar as mudanças de massa em função da temperatura, enquanto o cálculo da derivada da massa em relação ao tempo possibilitou a obtenção da curva da DTA. A curva da DTA favorece a visualização dos eventos térmicos observados na TGA (Figura 16).

FIGURA 16 - CURVAS DE TGA (EM PRETO), DTA (EM AZUL) E FLUXO DE CALOR (EM VERMELHO) PARA O CATALISADOR DESATIVADO DE NI.



FONTE: O autor (2024).

As curvas de TGA e DTA apresentadas na Figura 16 mostram um comportamento térmico com a presença de dois picos distintos endotérmico. O primeiro pico ocorre em torno de 255 °C, enquanto o segundo pico se inicia em 320 °C e finaliza em 410 °C. O primeiro pico é atribuído à redução de partículas maiores de NiO, que possuem uma natureza semelhante ao NiO puro (DISKIN; CUNNINGHAM; ORMEROD, 1998). O segundo pico está associado à decomposição do óleo vegetal presente na amostra, que ocorre em temperaturas entre 320 °C e 470 °C. Essa decomposição é frequentemente acompanhada pela carbonização, na qual ocorre a formação de resíduos carbonosos sólidos (FARIA et al., 2002).

4.1.3 Caracterização do catalisador desativado calcinado

Após a obtenção da curva TGA, o CD foi submetido a uma queima a 400 °C por um período de 3 h. Após essa etapa de queima, o CD foi caracterizado utilizando as técnicas de FRX, EDS e espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR DESATIVADO DE NI APÓS CALCINADO A 400°C PELAS TÉCNICAS DE FRX, FAAS E EDS.

FRX										
Espécie (%)	NiO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	P.F*
	31,6	21,0	1,9	1,9	0,7	0,7	0,6	0,6	<0,2	40,8
FAAS										
Elemento (ppm)	Ni									
	826,60									
EDS										
Elemento (%)	C	O	Ni	Si						
	38,4	28,3	19	13,9						

LEGENDA: *P.F. Perda ao Fogo e normalizado para 100% o resultado.

FONTE: O autor (2024).

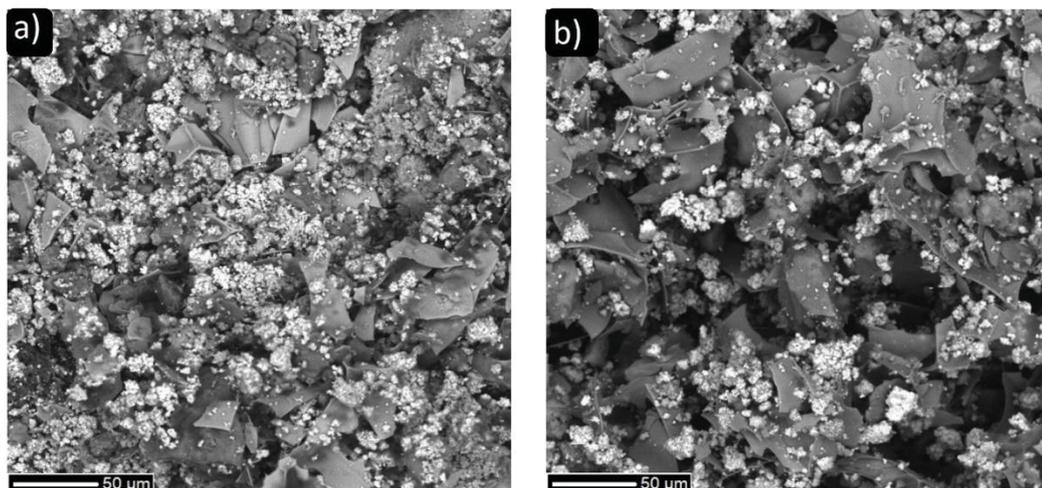
Após a identificação da porcentagem de NiO por meio da técnica de FRX. Realizou-se a quantificação do elemento Ni pela estequiometria, o que resultou em uma concentração aproximada de 23,8% de Ni no catalisador.

A perda ao fogo do catalisador foi determinada como sendo superior a 40%, o que indica a presença de ácidos graxos livres e contaminantes remanescentes. Esses compostos podem afetar negativamente a permeabilidade do eletrólito na célula eletrocinética, comprometendo a eficiência do processo.

Optou-se por realizar uma calcinação a 500 °C, visando a queima completa dos contaminantes. A calcinação a essa temperatura mais elevada é capaz de promover a decomposição dos ácidos graxos e a remoção dos contaminantes presentes no catalisador. Foram obtidos dois tipos de catalisadores desativados de Ni calcinado (CDC). O primeiro catalisador, denominado CDC400, passou por uma calcinação a 400 °C durante 3 h, enquanto o segundo catalisador, chamado CDC500, foi calcinado a 500 °C pelo mesmo período de tempo.

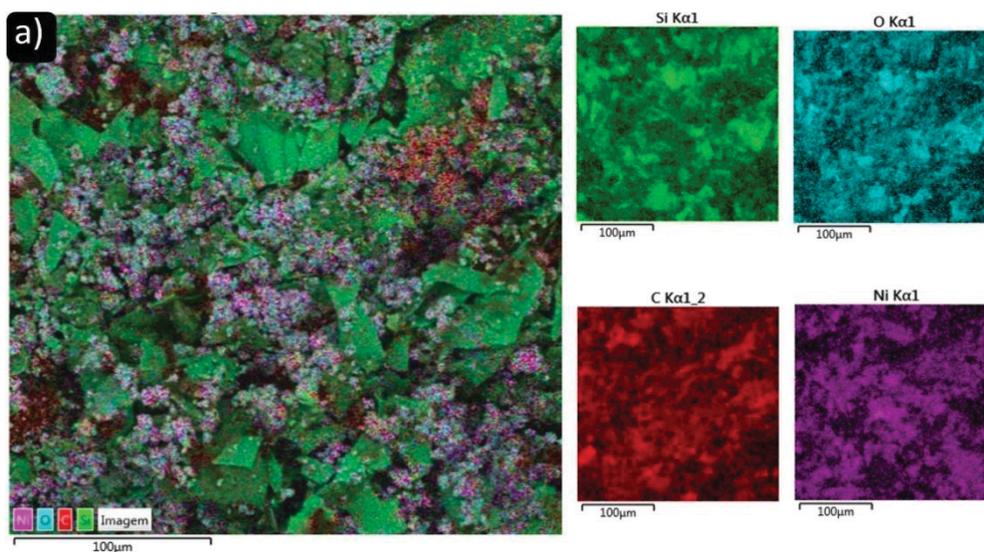
A morfologia da superfície do CDC400 e do CDC500 obtida por MEV com uma ampliação de 1000 vezes e o mapa EDS são mostrados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

FIGURA 17 – IMAGENS DE MEV DAS SUPERFÍCIES DOS CATALISADORES DESATIVADOS DE NI APÓS CALCINADOS a 400 °C (a) e 500 °C (b).



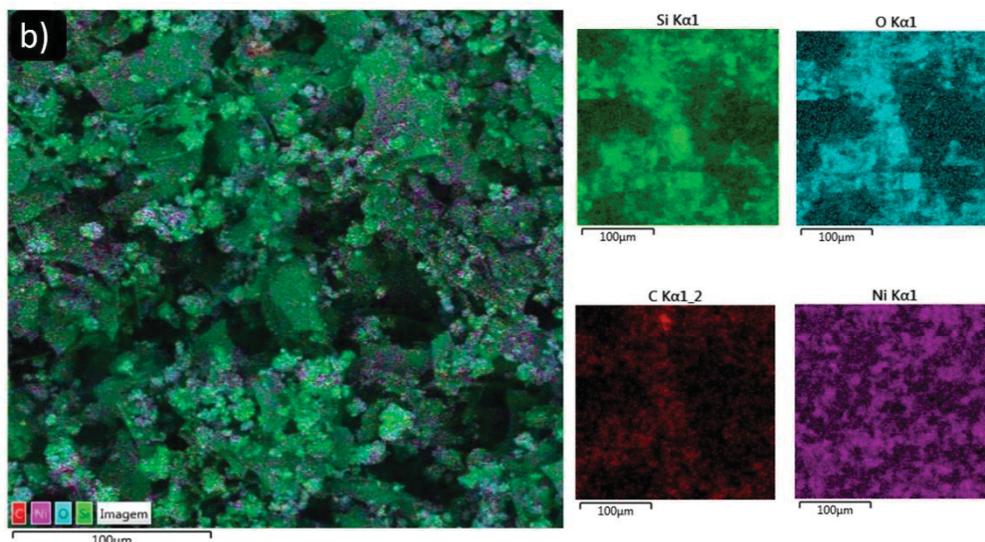
FONTE: O autor (2024).

FIGURA 18 - MAPAS DE EDS DAS SUPERFÍCIES DOS CATALISADORES DESATIVADOS DE NI APÓS CALCINADOS a 400 °C (a) e 500 °C (b).



FONTE:O autor (2024).

CONTINUAÇÃO DA FIGURA 18: MAPAS DE EDS DAS SUPERFÍCIES DOS CATALISADORES DESATIVADOS DE NI APÓS CALCINADOS A 400 °C (a) e 500 °C (b).



FONTE:O autor (2024).

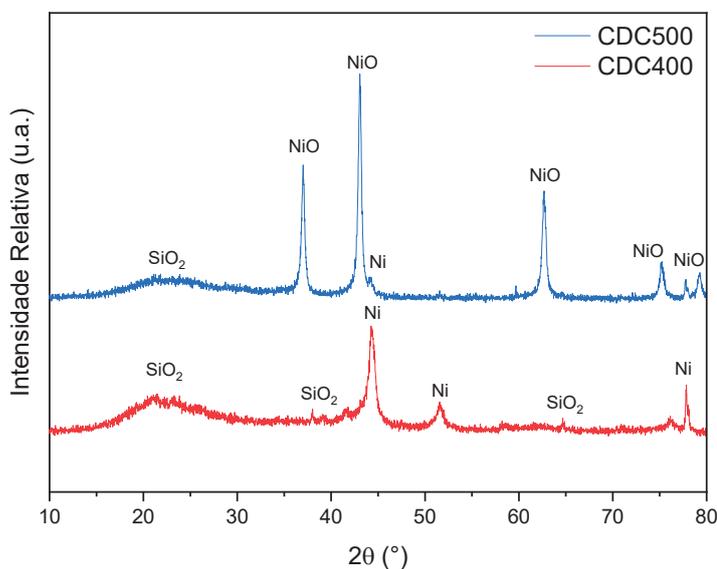
Ao analisar a imagem 17a, ainda é possível observar a presença de agregados de partículas com diferentes tamanhos na superfície do catalisador de Ni calcinado a 400 °C (CDC400). Esses agregados podem indicar a presença de resíduos ou materiais orgânicos remanescentes após a queima. Por outro lado, na imagem 17b, correspondente ao catalisador calcinado a 500 °C (CDC500), observa-se uma redução significativa desses agregados, indicando uma maior efetividade da queima na remoção dos compostos orgânicos.

A análise dos mapas de EDS apresentados na Figura 18a identifica na superfície do CDC400 a presença do elemento C nos agregados. A detecção de carbono é característica de compostos orgânicos, reforçando a presença desses materiais remanescentes na superfície do catalisador. Para a Figura 18b, referente ao CDC500, a presença de carbono diminui significativamente nos mapas de EDS, indicando uma queima total dos compostos orgânicos presentes no catalisador.

Os padrões de DRX das amostras CDC400 e CDC500 são mostrados na Figura 19. Ao comparar os resultados com os arquivos cristalográficos (PDF 1-378, PDF 65-6920 e PDF 87-712), foi observado que os picos em $2\theta = 22^\circ$ são característicos da sílica, usada como suporte no catalisador. Não foi possível detectar

nenhum outro pico de difração específico de SiO₂ para o CDC500. No padrão de DRX do CDC400 a mais dois picos correspondentes a sílica em 2θ = 38° e 65°.

FIGURA 19 – PADRÕES DE DRX OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS CDC400 E CDC500.



LEGENDA: (SiO₂: referência PDF1-378; NiO: referência PDF 65-6920; Ni: referência PDF 87- 712).

FONTE: O autor (2024).

Foram identificados para amostra CDC400 picos em 2θ nas posições de 44,38°, 52,72° e 78,17°, os quais são característicos da presença de cristais de Ni metálico.

Para a amostra CDC500, foram observados picos distintos em 2θ nas posições de 36°, 43°, 63°, 76° e 79°, os quais podem ser atribuídos à presença da fase de NiO. Esses picos de difração indicam a formação da fase cristalina de NiO no catalisador após a calcinação a 500 °C.

Nos padrões de DRX dos CDC400 e CDC500, foram registradas reflexões nítidas, indicando picos característicos do estado cristalino do catalisador (ZAFEIROPOULOS et al., 2022). Isso sugere que, antes da calcinação, o catalisador apresentava um estado mal cristalizado ou amorfo, o qual foi transformado em uma estrutura cristalina mais definida após a calcinação.

4.2 TESTE PRELIMINAR DE ELETROLIXIAÇÃO

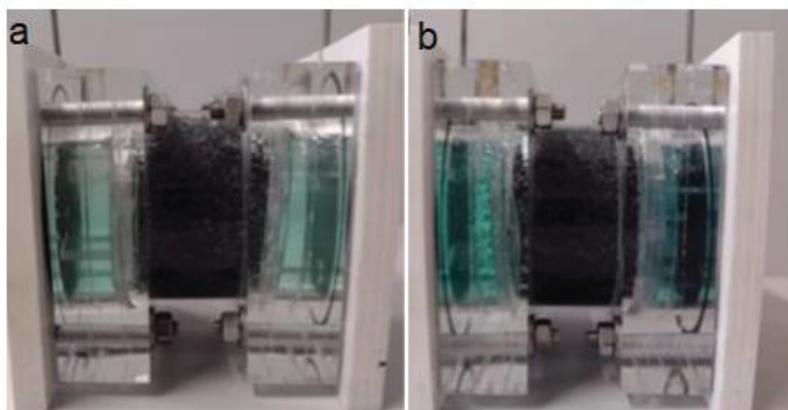
4.2.1 Permeabilidade

Para o catalisador de Ni desativado (CD) em contato com o eletrólito de H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) na célula eletrocinética, observou-se que não houve permeação do eletrólito até 48h. Isso pode ser atribuída à presença de gorduras, conforme mencionado no item 4.1.1, onde foi relatado que a presença de ácidos graxos livres e contaminantes remanescentes pode afetar a permeabilidade do eletrólito na célula eletrocinética.

A presença de gordura na superfície do CD pode gerar uma barreira física que dificulta a penetração do eletrólito no sistema. Com o objetivo de eliminar essa gordura e melhorar a permeabilidade do eletrólito, optou-se por realizar a remoção da gordura por meio do processo de calcinação, conforme discutido anteriormente. Para os demais ensaios preliminares foi utilizado o catalisador de Ni desativado calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (CDC400).

Na Figura 20, são apresentadas imagens da célula eletrocinética contendo o catalisador CDC400 em contato com o eletrólito de H_2SO_4 com concentração de 1 mol L^{-1} . Após um período de repouso de 48 h a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 20a) e de 16 h a uma temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 20b). O período de repouso para cada temperatura foi definido com base no tempo necessário para preencher completamente o leito da célula eletrocinética com o eletrólito.

FIGURA 20 - CÉLULA ELETROCINÉTICA COM CDC400 E ELETRÓLITO DE H_2SO_4 CONCENTRAÇÃO DE 1 mol L^{-1} APÓS O TEMPO DE REPOUSO DE 48 H PARA $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (A) E 16 H PARA $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (B).



FONTE: O autor (2024).

Após o tempo de repouso do CDC400 na solução de H₂SO₄, foi observada a cor verde nas câmaras eletrolíticas em todos os casos estudados. Segundo Randhawa et al. (2016), a cor verde pode ser atribuída à presença de íons Ni²⁺ no eletrólito. Além disso, os autores Al-Mansi e Abdel Monem, (2002), constataram que o óxido de Ni na presença de H₂SO₄ pode seguir as seguintes reações:



Outro fator que pode estar relacionado à coloração verde é a formação de um complexo catiônico, onde o Ni²⁺ pode estar solvatado, formando a espécie hexa-aquaNi (II), de acordo com (HABIB et al., 2021):



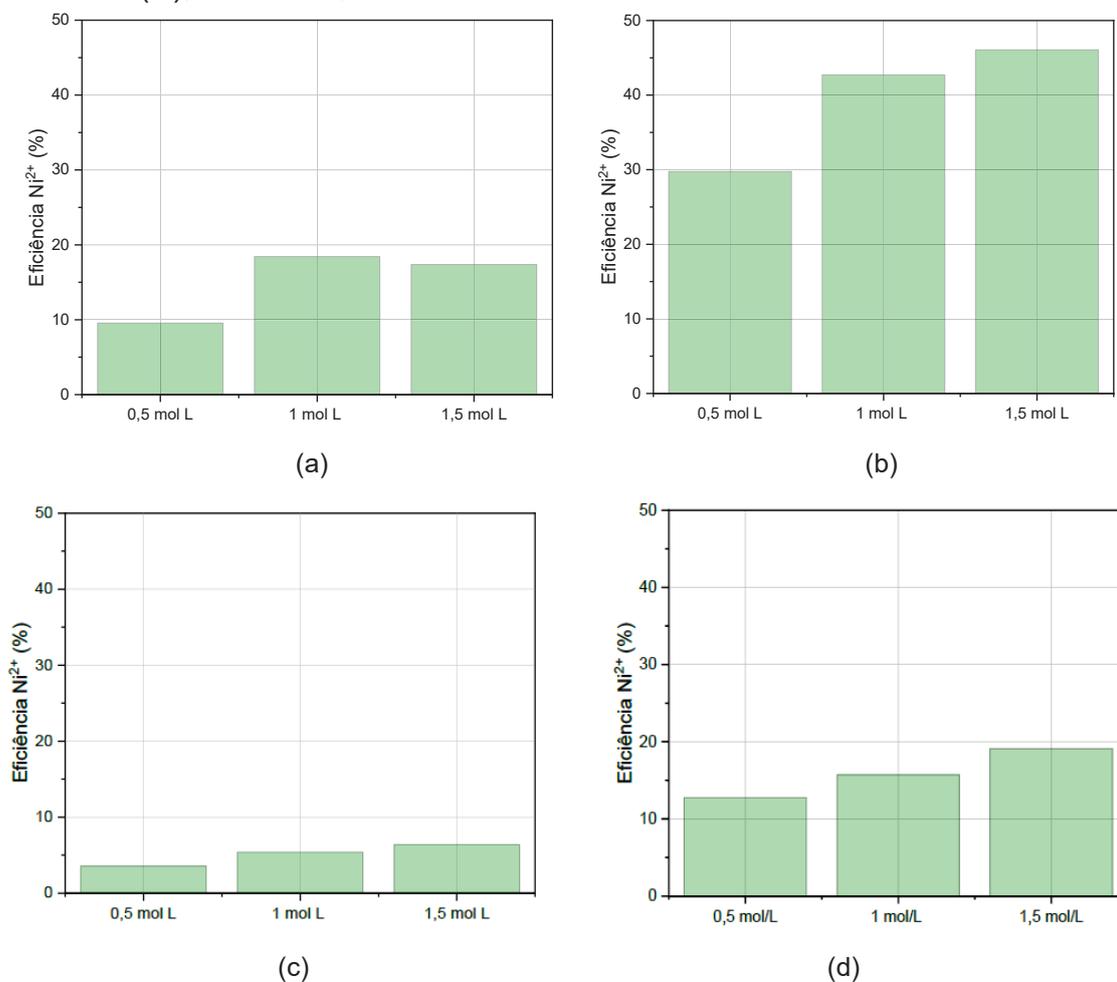
A presença do íon Ni²⁺ após o período de repouso do catalisador nas soluções de H₂SO₄ foi confirmada pelo método de quantificação de polarografia. Na sequência, foi calculada a massa removida de Ni para cada ensaio, ou seja, a remoção por lixiviação comum. O valor médio da massa obtida para o tempo de repouso de 48h foi de 0,0018 g e para o tempo de repouso de 16 h foi de 0,0028 g. Desta forma, subtrai o valor de lixiviação da massa inicial (m₀) de Ni no catalisador pela obtida no equipamento voltamétrico após o repouso. Assim, obtendo a massa de Ni a ser extraída por eletrolixiviação. Após esta etapa, foram iniciados os ensaios preliminares de eletrolixiviação com 3 tipos de concentrações de eletrólito.

O valor de 0,0028 g de Ni²⁺ para 16 h de lixiviação está associado à influência da temperatura a 45°C. Mesmo com um tempo menor, observa-se uma maior concentração de íons de Ni lixiviados em relação a 25°C que lixiviou por 48 h. Tanto o eletrólito quanto a massa no leito começam a 45°C no tempo 0.

4.3 TESTE PRELIMINAR DE ELETROLIXIVIAÇÃO

O teste preliminar de eletrolixiviação foi utilizando o CDC400. O experimento foi conduzido em condições de temperatura de 25 °C e 45 °C e diferentes concentrações de eletrólito de H₂SO₄ a 0,5 mol L⁻¹, 1 mol L⁻¹ e 1,5 mol L⁻¹ para cada temperatura e potencial elétrico de 1 V cm⁻¹ fixo. Os valores de eficiência do processo de eletrolixiviação após o tempo de tratamento são apresentados na Figura 21. Os quais foram obtidos a partir da Eq. (2).

FIGURA 21 - EFICIÊNCIA DAS ELETROLIXIVIAÇÕES NA REMOÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ni²⁺ COM CONCENTRAÇÃO DE H₂SO₄ 0,5 MOL L⁻¹, 1 MOL L⁻¹ E 1,5 MOL L⁻¹: 25 °C (A) E 45 °C (B). BRANCO DE 25 °C (C) E BRANCO DE 45 °C (D), OU SEJA, SEM ASSISTÊNCIA DE CAMPO ELÉTRICO.



FONTE: O autor (2024).

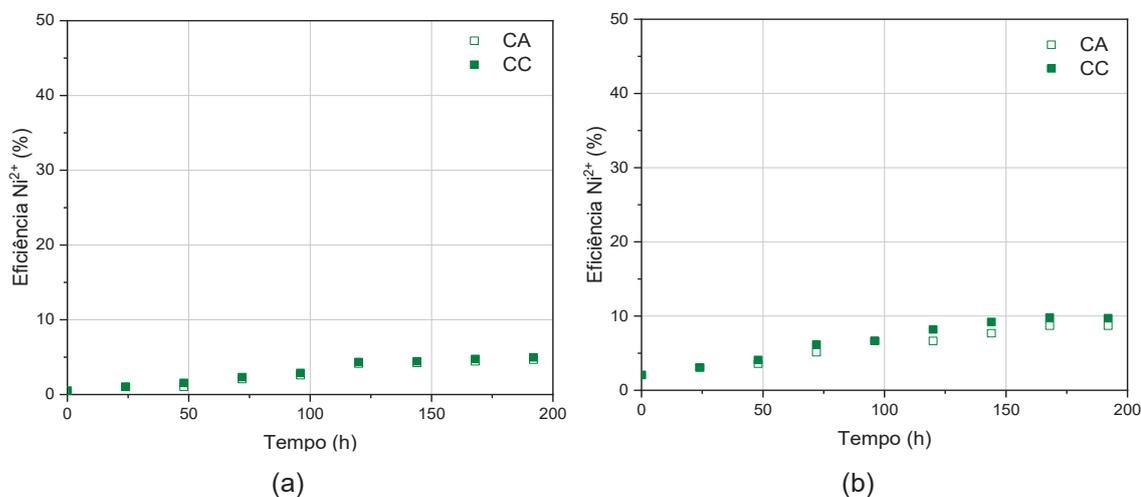
Pode-se verificar que a remoção das espécies foi diferente para cada temperatura (Figura 21). A 25 °C o processo de eletrolixiviação teve uma eficiência

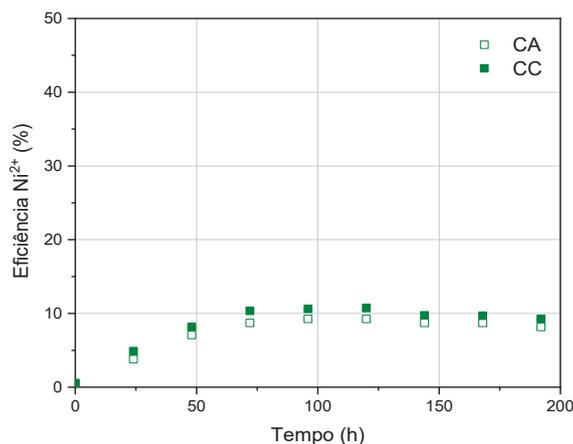
inferior a 19% de extração para as 3 concentrações de eletrólito testado. Já a 45 °C a eficiência foi próximo de 43%, constatando que a temperatura influencia no processo.

Na FIGURA 21, os experimentos Branco de 25 °C (c) e Branco de 45 °C (d) foram conduzidos sem a ação do campo elétrico nas 3 concentrações, a extração das espécies de Ni²⁺ foi próximo a 7% para FIGURA 21c e próximo a 20% na FIGURA 21d, verifica-se e a lixiviação apresentou baixa eficiência de remoção, com a influência da temperatura os valores aumentaram para todos os ensaios. Porém quando comprado com aplicação do campo elétrico nas mesmas condições FIGURA 21a e b, o valor foi próximo de 45%. Constatando a ocorrência da eletromigração em direção à câmaras eletrolíticas, e a influência do campo elétrico para extração da espécies de Ni.

Na Figura 22, é possível observar o perfil de remoção durante a eletrolixiviação para os 3 eletrólitos testados a 25 °C utilizando um campo elétrico de 1 V cm⁻¹. Para a Figura 22a a eletrolixiviação apresentou um perfil de remoção crescente até 120 h de tratamento. A mesma tendência foi observada no a Figura 22b, porém até 168 h de teste. Após esses períodos, em ambos os casos, a eficiência de remoção permaneceu constante até o final dos experimentos.

FIGURA 22 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES NI²⁺ DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO EM AMBAS AS CÂMARAS, ANÓDICA (CA) E CATÓDICA (CC) EM TEMPERATURA DE 25 °C. NAS CONCENTRAÇÕES DE H₂SO₄: 0,5 MOL L⁻¹ (A), 1 MOL L⁻¹ (B) E 1,5 MOL L⁻¹ (C).





(c)

FONTE: O autor (2024).

Para a Figura 22c, houve um aumento crescente até 96h de teste, após este período até o fim do experimento a eficiência de remoção diminuiu. Portanto, o eletrólito selecionado para a temperatura de 25 °C foi 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Esse eletrólito foi selecionado devido à observação de remoção crescente de espécies de Ni ao longo do experimento, apresentando uma eficiência de remoção semelhante à solução de 1,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄.

As concentrações obtidas para os perfis de eficiência de remoção de Ni⁺² para ambos os ensaios foi semelhante na CA. Este comportamento pode estar relacionado à formação de alguns dos complexos como NiSO₄, Ni(SO₄)₂²⁻ que pode ter sido transportado por eletromigração e lixiviação para a CA além de outra espécies de Ni.

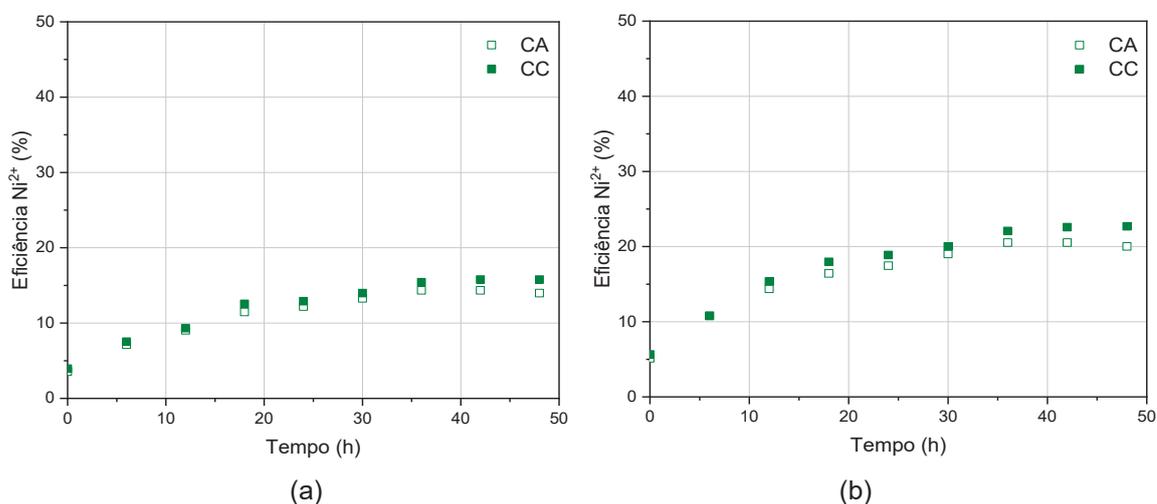
Os autores Idris et al. (2010) utilizaram a técnica de lixiviação com H₂SO₄ a 1 mol L⁻¹ em catalisadores gasto de Ni para recuperação do elemento Ni e constataram a formação de algumas espécies de NiSO₄ e Ni(SO₄)₂²⁻ durante os ensaios, sendo o NiSO₄ em maiores concentrações. Podendo assim, reforçar a constatação de que ocorreu eletromigração em direção à CA, assim como lixiviação ao longo do tempo de experimentos.

O perfil de remoção para a temperatura de 45 °C, aplicando um campo elétrico de 1 V cm⁻¹, utilizando H₂SO₄ com concentrações de 0,5 mol L⁻¹, 1 mol L⁻¹ e 1,5 mol L⁻¹ como eletrólito, pode ser visualizado na Figura 23.

A Figura 23b, apresentou perfil semelhante de remoção a Figura 22b, empregando 1 mol L⁻¹ H₂SO₄, comportamento esperado pois utilizou-se as mesmas condições de campo elétrico e eletrólito. Pode se observar que em menor tempo de

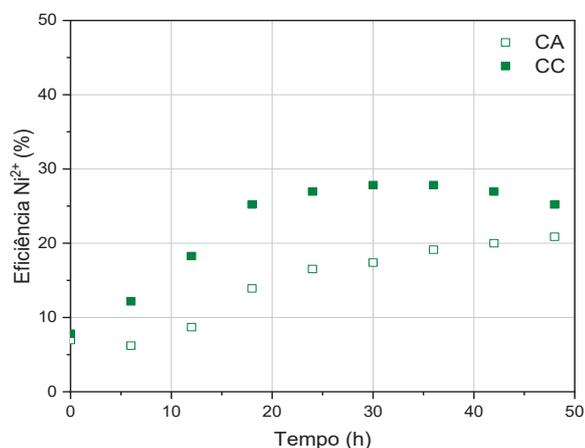
tratamento houve aumento da eficiência próximo a 43%. Podendo assim, afirma que a temperatura tem efeito positivo para remoção de espécies de Ni durante o tratamento. Os autores Abdel-Aal e Rashad (2004), investigaram a cinética de lixiviação de Ni de catalisador gasto em H₂SO₄, constatando que a temperatura exerce um efeito significativo na dissolução no meio, aumentando a eficiência na remoção de Ni. Corroborando com os resultados apresentados.

FIGURA 23 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni²⁺ DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE 45 °C. NAS CONCENTRAÇÕES DE H₂SO₄: 0,5 MOL L⁻¹ (A), 1 MOL L⁻¹ (B) E 1,5 MOL L⁻¹ (C).



FONTE: O autor (2024).

CONTINUAÇÃO DA FIGURA 23 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni^{2+} DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. NAS CONCENTRAÇÕES DE H_2SO_4 : $0,5\text{ mol L}^{-1}$ (A), 1 mol L^{-1} (B) E $1,5\text{ mol L}^{-1}$ (C).



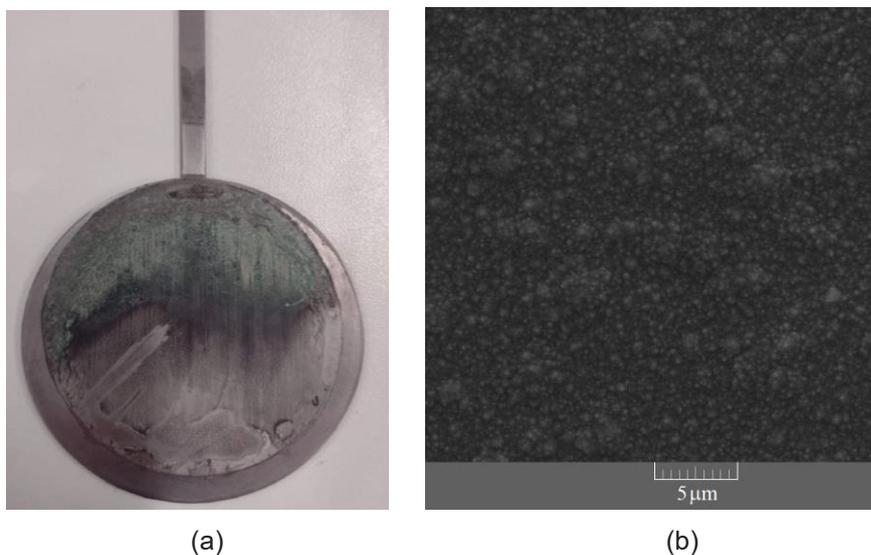
(c)

FONTE: O autor (2024).

Para a Figura 23c, o perfil de eficiência de remoção foi o esperado, houve mais remoção na CC em relação a CA. Constatado a efetividade do campo elétrico na migração dos íons, assim como o efeito da temperatura. Porém após 30 h de tratamento os valores de eficiência de remoção na CC diminuíram até o fim do experimento. Reduzir o tempo de tratamento para 30 h não torna ainda atrativa a utilização de uma concentração de $1,5\text{ mol L}^{-1}$, já que o objetivo é aplicar uma menor concentração de ácido sulfúrico. O comportamento é semelhante ao alcançar 48 horas de tratamento com 1 mol L^{-1} Figura 23b.

Após o experimento da Figura 23c, o eletrodo apresentou uma camada de óxido formada na superfície como mostrado na Figura 24. Para verificar o tipo de óxido formado foi realizado uma análise semiquantitativa de EDS da superfície do eletrodo (Tabela 8).

FIGURA 24 - IMAGEM DO ELETRODO (A) E MEV (B) DO FILME DE ÓXIDO FORMADO NO ELETRODO CATÓDICO.



FONTE: O autor (2024).

TABELA 8 - ESPECTRO DA QUANTIFICAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO DE NI FORMADO NO ELETRODO CATÓDICO.

Elemento	Ni	O	C	Fe	Mg	S	P	Si	Al
%	65,4	28,5	3,5	1,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1

FONTE: O autor (2024).

A porcentagem de Ni foi de 66% e oxigênio 28%, constatando que o filme de óxido formado é de íons de Ni^{2+} . Na solução os íons foram transferidos para a superfície do eletrodo na forma de óxido de Ni. Além disso, a presença desse filme reduz a efetividade do campo elétrico ao longo do tempo em decorrência do aumento da resistência do meio, uma vez que houve a deposição de um filme de baixa condutividade (PARK et al., 2015). A redução dos íons de Ni na CC após de 30 h de tratamento (Figura 23c) está relacionado a deposição dos íons de Ni na superfície do eletrodo.

Com base nos resultados obtidos para temperatura de 45 °C, o eletrólito em concentração de 1 mol L⁻¹ demonstrou melhor eficiência na remoção de espécies de Ni, sem ocorrência de deposição de íons no eletrodo. Diante desses resultados, optou-se por selecionar o eletrólito de 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ para dar continuidade ao trabalho.

Deniz (2015) e Maidel (2020) estudaram a aplicação de diferentes potenciais elétricos durante o processo de eletrorremediação de catalisador desativado da FCC. Observaram que essa variável exerce influência direta no percentual de remoção de íons metálicos. Nesse contexto, a utilização de planejamento experimental neste estudo será crucial para avaliar as condições ótimas de recuperação de espécies de Ni, considerando a influência das variáveis potencial elétrico e temperatura na eficiência de remoção como evidenciado pelos resultados obtidos.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na Tabela 9, é apresentado o planejamento experimental com as variáveis codificadas de relevância e a função resposta referente ao campo elétrico (ϕ) e temperatura (T) do processo de eletrolixiviação com CD400 (catalisador desativado de Ni calcinado a 400 °C). Os resultados da análise de variância, conduzida por meio do método ANOVA, estão mostrados na Tabela 9.

TABELA 9 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A REMOÇÃO DE ÍONS DE NI⁺² DO CDC400 USANDO O DELINEAMENTO FATORIAL 2².

Coeficiente	Efeito	Estimado	Intervalo de confiança		Valor -t	p-valor
			2,5%	97,5%		
μ	67,639	27,4902	26,801	28,177	128,021	> 0,0001
A	26,701	10,8519	10,574	11,121	45,25	>0,0001
B	5,686	2,3111	2,277	2,3687	9,56	>0,0001
Γ	1,110	0,4513	0,438	0,46	0,329	>0,0047
Erro padrão						0,4064
R ²						0,9947
Teste de Shapiro – Wilk						0,9907
ANOVA						
Fonte de variação		V	SQ	QM	F	p-valor
T		1	942,1	942,1	712,945	0,000117
ϕ		1	42,7	42,7	32,336	0,00472
T ϕ		1	1,6	1,6	1,233	0,32912
Resíduo		4	5,3	1,3		

LEGENDA: V = graus de liberdade; SQ = soma de quadrados médios; QM = quadrados médios

FONTE: O autor (2024).

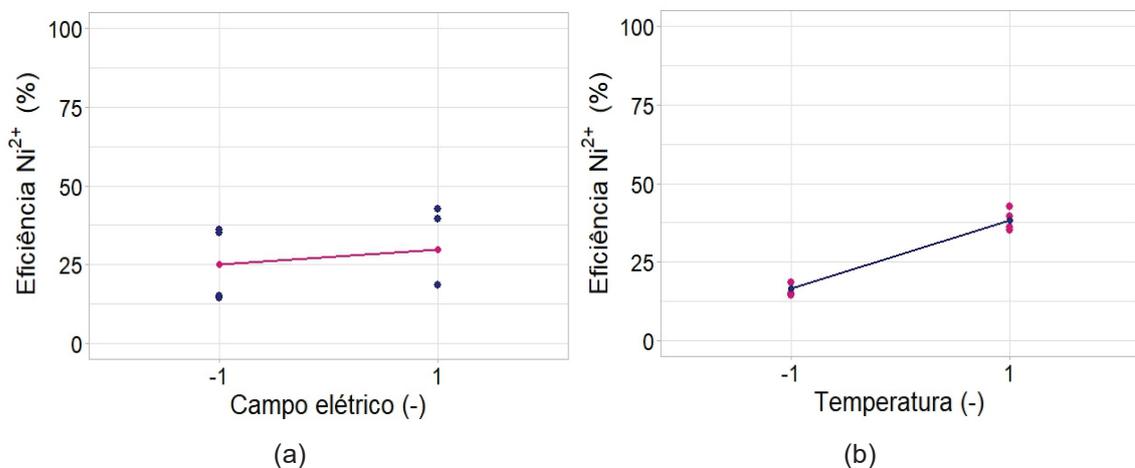
Após a análise estatística, o modelo de regressão para a eficiência de remoção do íon Ni^{2+} é:

$$\xi = 27,4902 + 10,8519T + 2,311\phi. \quad (\text{Eq.5})$$

Para avaliar a qualidade do modelo ajustado, foi obtido o coeficiente de correlação linear (R^2), o qual resultou em 0,9947 (Tabela 9), indicando uma precisão significativa na capacidade de previsão do modelo. Para verificar a normalidade dos resíduos, o teste de Shapiro-Wilk resultou em um p-valor $> 0,05$, indicando que os dados seguem uma distribuição normal $N(\sigma, \mu)$. Esse resultado confirma a adequação do planejamento experimental na avaliação dos efeitos das variáveis.

Por meio da análise estatística (Eq. 5), foi observado que os efeitos de campo elétrico e temperatura exercem influência (p-valor $< 0,05$) sobre a função resposta eficiência de remoção de Ni^{2+} . Foi observado também que todos os parâmetros apresentam valores positivos, indicando que o aumento dos fatores resulta no acréscimo da eficiência de remoção de Ni^{2+} , sendo a temperatura a variável com a influência mais predominantemente. Para melhor compreensão dos resultados, a Figura 25 apresenta o comportamento do efeito das variáveis principais.

FIGURA 25 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS CAMPO ELÉTRICO (A) E TEMPERATURA (B) SOBRE A RESPOSTA EFICIÊNCIA DE ELETROLIXIVIAÇÃO Ni^{2+} PARA CDC400.



FONTE: O autor (2024).

Ao analisar o efeito das variáveis campo elétrico e temperatura (Figura 20a e 20e), foi observada uma tendência crescente de remoção de Ni⁺² quando aumenta a temperatura. Para variável campo elétrico a um leve acréscimo quando aumenta o campo, o que resulta em pouca diferença de remoção de Ni⁺² por eletrolixiviação. Desta forma, a remoção de Ni⁺² é favorecido a resposta que aumenta a temperatura.

Os autores Ivascanu e Roman (1975), em sua pesquisa identificaram que a temperatura influência na recuperação de Ni de catalisador gasto utilizando H₂SO₄. Abdel-Aal e Rashad (2004), investigaram a cinética de lixiviação de Ni de catalisador gasto em H₂SO₄, e constataram que a temperatura tem efeito significativo na dissolução do NiO, resultando em maior eficiência de remoção de Ni. A partir dos cálculos dos efeitos (Tabela 9) das variáveis do presente trabalho, também foi possível concluir que a temperatura, tem influência significativa na recuperação dos íons de Ni⁺².

A variável temperatura testada neste trabalho, foi escolhida com base em trabalhos de Ivascanu e Roman (1975), Abdel-Aal e Rashad (2004), Idris et al. (2010) e Esmaeili e Rahimpour (2017). Eles observaram que a temperatura influência na dissolução do eletrólito no catalisador desativado, favorecendo a remoção de espécies de Ni. Já o campo elétrico, foi escolhido com base em trabalhos de Valt et al. (2015), Pires et al. (2021) e Maidel et al., (2019), que constataram que o campo elétrico apresentou influência na remoção de espécies metálicas em estudo. No presente trabalho, verificou-se que ambos as variáveis favoreceram a remoção de íons de Ni⁺², sendo a temperatura com maior influência.

A mesma análise foi realizada para o tratamento com CDC500 (catalisador desativado de Ni calcinado a 500 °C). Os resultados da análise estatística são apresentados na Tabela 10, e o modelo de regressão obtido foi:

$$\xi = 30,0648 + 9,8153T + 2,2533\varphi. \quad (\text{Eq. 6})$$

A análise dos efeitos (Tabela 10) apresentou comportamento similar ao do tratamento com CDC400. Portanto, o efeito da interação entre as variáveis campo elétrico e temperatura não influenciou na resposta eficiência de eletrolixiviação de Ni⁺² e a temperatura também apresentou a maior influência sobre a remoção. A Figura 26 apresenta o perfil dos efeitos dos fatores em análise.

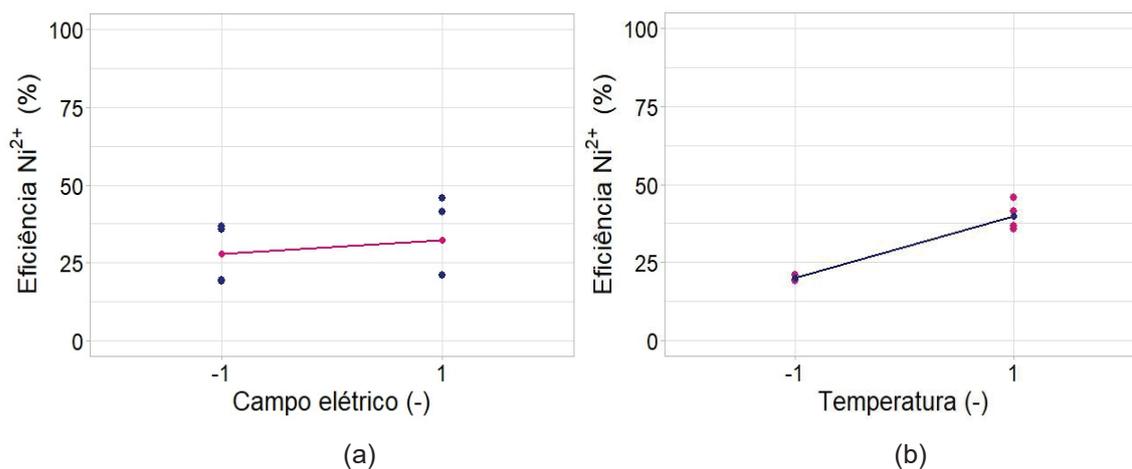
TABELA 10 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A REMOÇÃO DE ÍONS DE Ni^{+2} USANDO O DELINEAMENTO FATORIAL 2^2 .

Coeficiente	Efeito	Estimado	Intervalo de confiança		Valor -t	p-valor
			2,5%	97,5%		
μ	53,24	30,0648	29,3131	30,816	113,258	> 0,0001
A	17,38	9,8153	9,5699	10,060	37,8052	>0,0001
B	3,99	2,2533	2,1996	2,3124	6,7647	>0,0001
Γ	2,42	1,3666	1,332	1,400	3,918	>0,0163
Erro padrão						0,5267
R^2						0,9878
Teste de Shapiro – Wik						0,9787

ANOVA						
Fonte de variação	V	SQ	QM	F	p-valor	
T	1	770,7	770,7	302,134	0,000643	
Φ	1	40,6	40,6	15,924	0,0163	
T ϕ	1	14,9	14,9	5,857	0,0727	
Resíduo	4	10,2	2,6			

FONTE: O autor (2024).

FIGURA 26 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS CAMPO ELÉTRICO (A) E TEMPERATURA (B) SOBRE A RESPOSTA EFICIÊNCIA DE ELETROLIXIVIAÇÃO Ni^{+2} PARA CDC500.



FONTE: O autor (2024).

Ao analisar o efeito das variáveis campo elétrico e temperatura (Figura 26a e 26b), foi observado um comportamento semelhante à do tratamento com CDC400, com o aumento da temperatura aumenta de forma crescente de remoção de Ni^{+2} .

Diante do exposto, tem-se que a melhor configuração experimental para o processo de remoção de espécies de Ni⁺² pela técnica de eletrolixiviação para CDC400 e CDC500 é dada pela maior configuração de campo elétrico e temperatura, sendo a temperatura a variável preponderante no processo de eletrolixiviação das espécies de Ni⁺².

4.5 ELETROLIXIVIAÇÕES

4.5.1 Experimento branco

Na Tabela 11, é apresentado a remoção dos íons de Ni sem a assistência do campo elétrico para os planejamentos CDC400 e CDC500 experimento denominado Branco. Os ensaios foram realizados de forma semelhante aos experimentos de eletrolixiviação, com H₂SO₄ a 1 mol L⁻¹ como eletrólito, temperatura de 25 °C e 45 °C, mas sem acionamento de campo elétrico.

O experimento foi conduzido por 192 h para temperatura de 25 °C e 48 h para temperatura de 45°C, após os tempos de repouso no eletrólito. Considerando que o experimento Branco foi conduzido sem a ação do campo elétrico, tem-se que o resultado da remoção das espécies está associado à transferência de massa por difusão (PIRES et al., 2022) e lixiviação próximo as câmaras eletrolíticas.

A remoção das espécies de Ni foi próximo a 10% para 25 °C em ambos os planejamentos e próximo a 20% para 45 °C em ambos os planejamentos (Tabela 11). Ao comparar os resultados do experimento Branco com as eficiências das eletrolixiviações (Figura 27), verifica-se que a difusão das espécies e a lixiviação teve pouca contribuição para remoção. Com isso, pode-se admitir que ocorreu o transporte das espécies de Ni das eletrolixiviações por eletromigração.

TABELA 11 – REMOÇÃO DOS ÍONS DE NI SEM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO PARA TEMPERATURA DE 25 °C E 45 °C COM H₂SO₄ A 1 MOL L⁻¹.

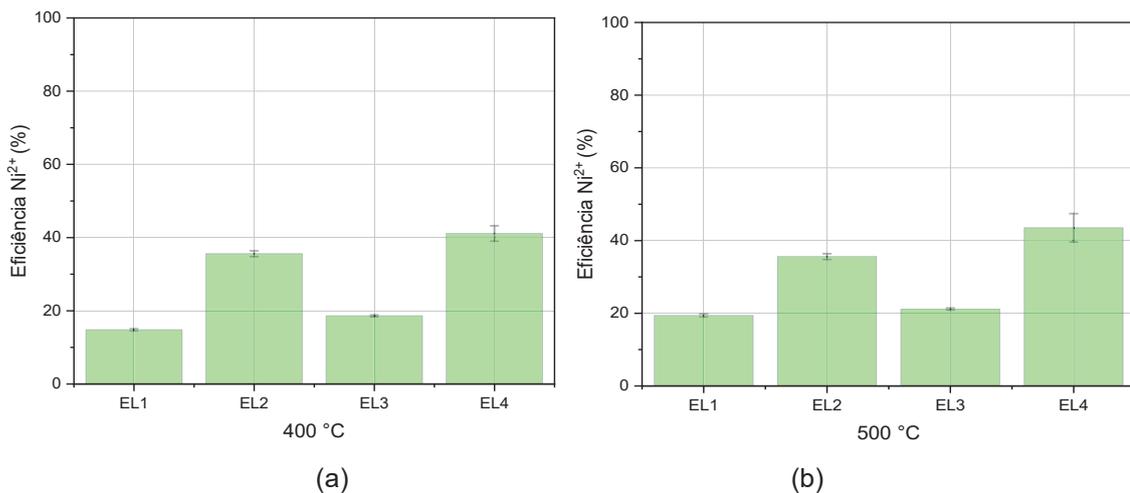
Remoção (%)	CDC400		CDC500	
	25°C	45°C	25°C	45°C
CA	4,80 ± 0,1	9,50 ± 0,02	4,92 ± 0,032	9,56 ± 0,01
CC	4,82 ± 0,11	9,50 ± 0,01	4,92 ± 0,02	9,57 ± 0,02

FONTE: O autor (2024).

4.5.1 Experimento Campo elétrico

Os experimentos de eletrolixiviação foram realizados de ordem aleatória e em duplicata, conforme planejamento experimental descrito na Tabela 5. Todos os resultados relacionados à eficiência de extração das espécies estão associados às câmaras anódica e catódica da célula eletrocinética. Os resultados das eficiências, após 192 h de experimento, são mostrados na Figura 27, sendo calculados com base na Eq. (2).

FIGURA 27 – EFICIÊNCIA DAS ELETROLIXIVIAÇÕES NA REMOÇÃO DAS ESPÉCIES DE Ni^{2+} A TEMPERATURA DE 25 °C: EL-1 E EL-3 E A TEMPERATURA DE 45°C: EL-2 E EL-4 CDC400 (A) E PARA CDC500 (B) COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L^{-1} H_2SO_4 .



FONTE: O autor (2024).

Para a figura 27a o ensaio EL-1 e EL-3 que foram conduzidos com campo elétrico de $0,5 \text{ V cm}^{-1}$ apresentam valores de eficiência a baixo de 20%, tanto para temperatura de 25 °C e 45 °C. Assim, evidenciando a eficácia do campo elétrico, pois quando aplicado 1 V cm^{-1} obteve uma eficiência próximo de 35% para ensaio EL-2 e próximo a 42% para ensaio EL-3, para temperatura de 25 °C e 45 °C respectivamente

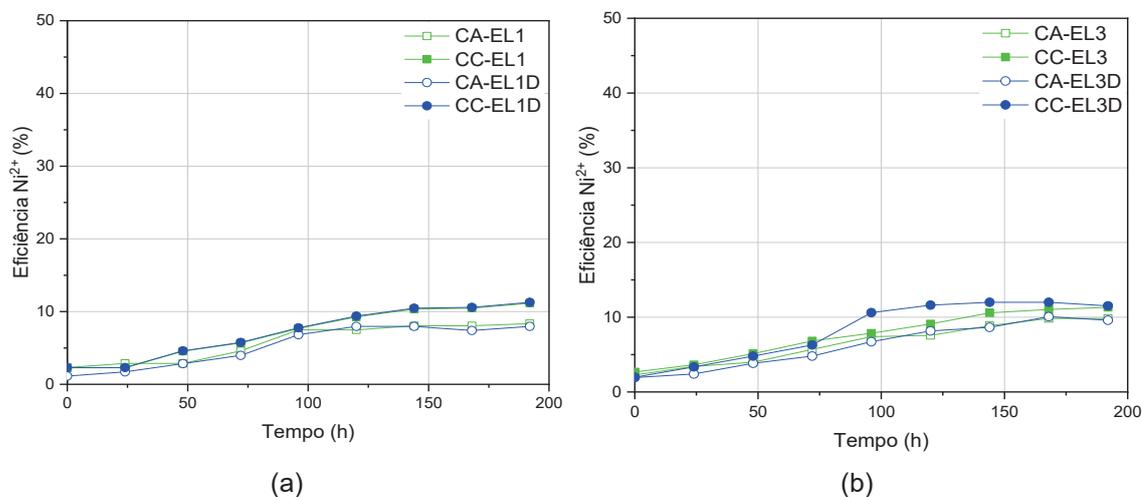
O comportamento semelhante é observado nos resultados de eficiência de remoção de espécies de Ni na Figura 27b para os testes de CDC500 (EL-1, EL-2, EL-3 e EL-4). Entretanto, a eficiência de extração foi superior, atingindo 19% para o ensaio EL-1, 21,1% para o ensaio EL-3, ambos com campo elétrico aplicado de $0,5 \text{ V cm}^{-1}$ na temperatura de 25 °C e 45 °C, respectivamente. O ensaio EL-2 teve uma

eficiência de 35,5%, enquanto o ensaio EL-4 alcançou 43,5%, ambos com campo elétrico aplicado de 1 V cm^{-1} em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Todos os ensaios realizados com eletrólito de $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Um fator importante que pode interferir diretamente na extração das espécies de Ni é a quantidade de materia organica presente no catalisador desativado oriundo da etapa de hidrogenação. Considerando que contaminantes do processo de hidrogenação como oleos e gorduras estejam distribuídos na superfície da partícula do catalisador, ocorrerá menor dessorção/solubilização, pois impedira/dificutara que o eletrólito entre em contato com as espécies metalicas. Fato que justifica a maior eficiencia de extração de especies de Ni quando calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

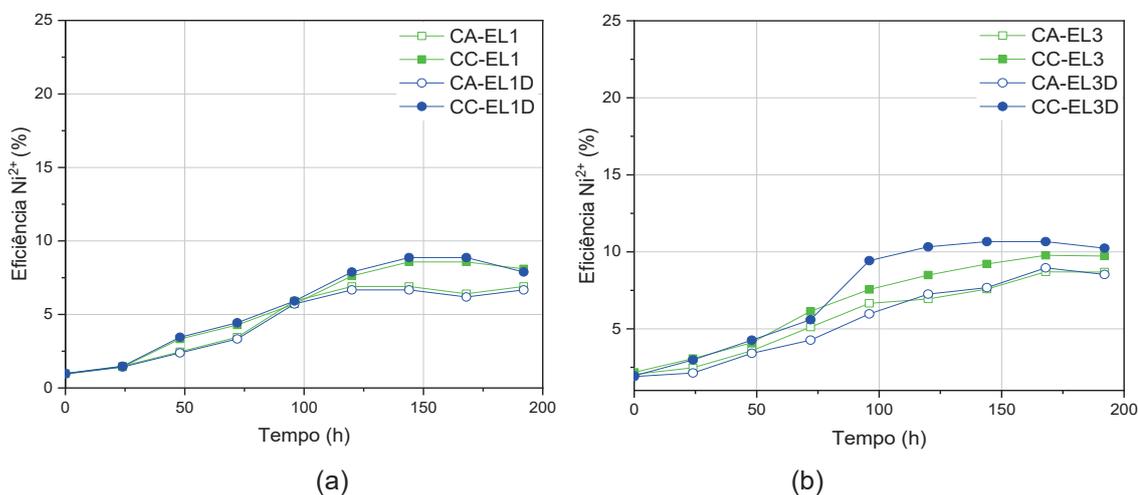
O perfil de eficiencia de extração de especie de Ni durante o tempo de tratamento para ensaio de eletrolixiviação conduzida nas condições de campo elétrico ($0,5 \text{ V cm}^{-1}$) e de temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) com concentração de eletrólito H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) denominada (EL-1). Ensaio de eletrolixiviação aplicando campo elétrico (1 V cm^{-1}) e de temperatura ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) com concentração de eletrólito H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) denominada (EL-3) com CDC400 estão apresentados na Figura 28, e para CDC500 na Figura 29.

FIGURA 28 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni^{2+} DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE $25 \text{ }^\circ\text{C}$ COM ELETRÓLITO DE 1 mol L^{-1} , CAMPO ELÉTRICO DE $0,5 \text{ V cm}^{-1}$ (a) E 1 V cm^{-1} (b) PARA CDC400.



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 29 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni^{2+} DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE $25\text{ }^\circ\text{C}$ COM ELETRÓLITO DE 1 mol L^{-1} , CAMPO ELÉTRICO DE $0,5\text{ V cm}^{-1}$ (A) E 1 V cm^{-1} (B) PARA CDC500.



FONTE: O autor (2024).

Como pode ser evidenciado na Figura 28 e Figura 29, houve aumento na eficiência de íons de Ni^{2+} na CA e CC em função do campo elétrico e tempo, como já comentado o aumento na CA está relacionado a reação do NiO com eletrólito durante a eletrolixiviação, formando complexos de NiOH^+ , Ni(OH)_2 , NiSO_4 , $\text{Ni(SO}_4)_2^{2-}$, NiHSO_4^+ , $\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$. Assim como Ni^{2+} , por ser em meio ácido a reação de eletrólise da água, a espécie insolúvel Ni(OH)_2 pode ser redissolvida, tornando o Ni^{2+} novamente disponível para remoção via eletromigração (RANDHAWA et al., 2016).

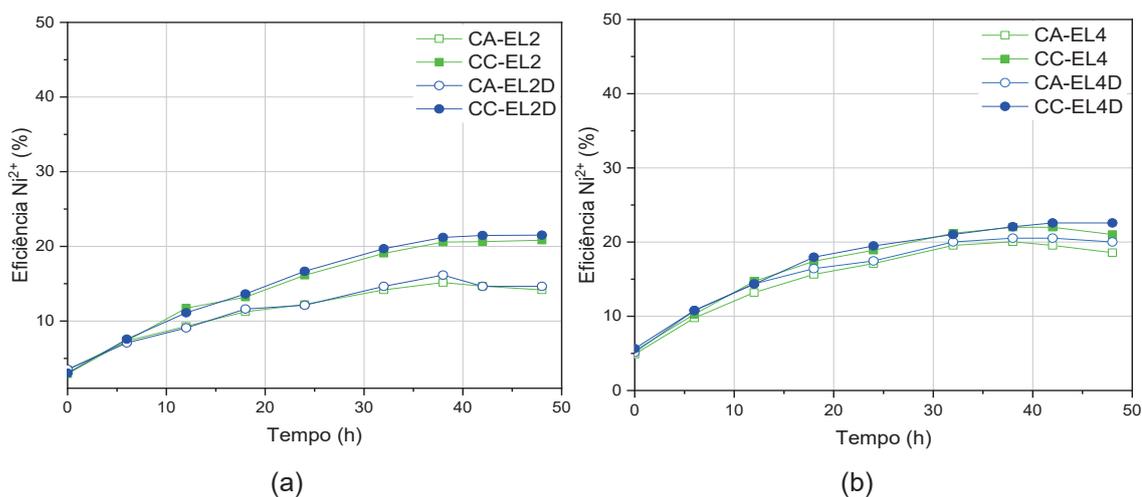
Ao comparar o experimento de EL-1 com de EL-3, verifica-se um aumento na eficiência de remoção das espécies, nas mesmas condições de eletrólito (1 mol L^{-1}) e temperatura ($25\text{ }^\circ\text{C}$) estudado no planejamento de CDC400 e CDC500. Este aumento está relacionado a maior efetividade do potencial. Verifica-se também que com CDC500 obteve melhores resultados de remoção em relação ao CDC400, resultado esperado já que o CDC500 pode ter removido os contaminantes remanescentes no catalisador. Outro fator pode estar relacionado é a forma como está o Ni em solução, como observado no gráfico de DRX o Ni está na forma Ni^{2+} quando calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, quanto calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, o Ni está na forma de NiO , pode ocorrer mais formações de complexos com a liberação de H^+ e OH^- durante a eletrólise.

O perfil de eficiência de extração de espécie de Ni durante o tempo de tratamento para ensaio de eletrolixiviação conduzida nas condições de campo elétrico

(0,5 V cm⁻¹) e de temperatura (45 °C) com eletrólito H₂SO₄ (1 mol L⁻¹) denominado (EL-2). E o ensaio de eletrolixiação aplicando campo elétrico (1 V cm⁻¹) e de temperatura (45 °C) com concentração de eletrólito H₂SO₄ (1 mol L⁻¹) denominada (EL-4) com CDC400 estão apresentados na Figura 30, e para CDC500 na Figura 31.

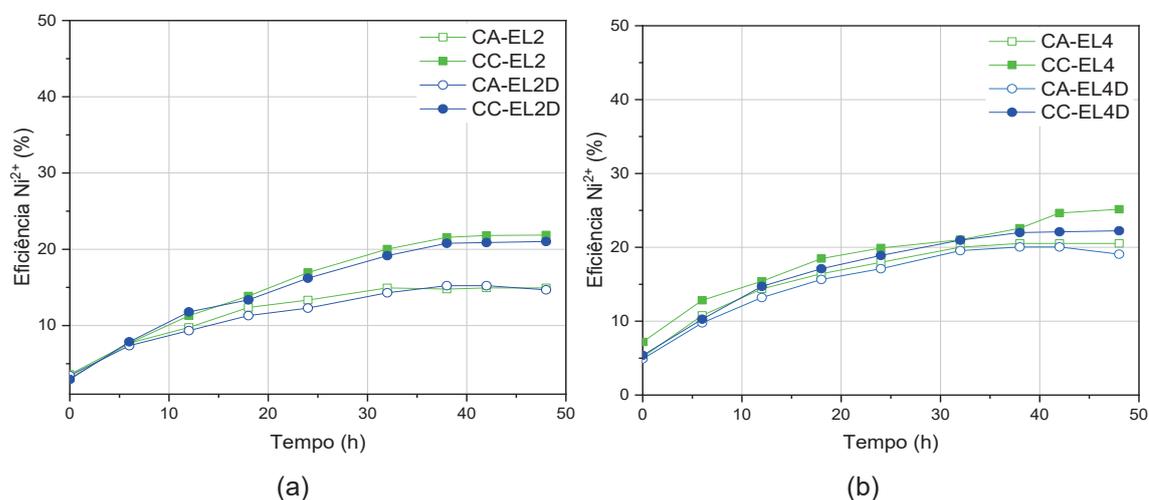
Eletrolixiação EL-4 foi conduzida empregando H₂SO₄ a 1 mol L⁻¹ e campo elétrico de 1 V cm⁻¹ com temperatura de 45°C. Esse experimento resultou na maior remoção de íons Ni, com valores próximo a 42% do íon Ni²⁺ para planejamento CDC400 (Figura 30), e de 43% do íon Ni²⁺ para planejamento CDC500 (Figura 31).

FIGURA 30 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni²⁺ DURANTE A ELETROLIXIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE 45 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L⁻¹, CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B) PARA CDC400.



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 31 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS ESPÉCIES Ni^{2+} DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO NAS CÂMARAS ANÓDICA E CATÓDICA EM TEMPERATURA DE $45\text{ }^\circ\text{C}$ COM ELETRÓLITO DE 1 mol L^{-1} , CAMPO ELÉTRICO DE $0,5\text{ V cm}^{-1}$ (A) E 1 V cm^{-1} (B) PARA CDC500.



FONTE: O autor (2024).

Para o experimento EL-4 em ambos os planejamentos CDC 400 e CDC500, foi constatado uma maior efetividade do campo elétrico na migração dos íons, assim como o efeito da temperatura que auxilia na dessorção e solubilização das espécies, reduzindo o tempo de tratamento (IDRIS et al., 2010). Como observado por Abdel-Aal e Rashad (2004), a temperatura tem efeito significativo na dissolução do NiO , resultando em maior eficiência de remoção de Ni . Após 42 h de tratamento para planejamentos CDC 400 e CDC500 o EL-4 atingiu o platô removendo 41 - 43% de Ni^{2+} . Esse comportamento indica que a eletrolixiviação já alcançou os valores máximos de remoção.

Para a EL-2 conduzido empregando H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} e campo elétrico de $0,5\text{ V cm}^{-1}$ com temperatura de $45\text{ }^\circ\text{C}$. Para ambos os planejamentos de CDC400 e CDC500 a eficiência de remoção foi próximo de 21%. Como discutido anteriormente a temperatura e o campo elétrico tiveram efeito significativo na remoção dos íons, assim como atingiu o platô de remoção a 42 h de tratamento.

Nas Figuras 32 e 33, observa-se uma semelhança no perfil de remoção, ou seja, tanto para os ensaios calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (CDC400), quanto para os calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (CDC500), não foram observadas alterações significativas no perfil de remoção.

Foi observado aumento na eficiência de íons de Ni²⁺ na CA e CC conforme o esperado para os ensaios EL-2 e EL-3. Como discutido anteriormente, isso se deve a formações de complexos como Ni(SO₄)₂²⁻. Os autores Idris et al 2010 realizaram modelagem para catalisador gasto de Ni de hidrogenação e H₂SO₄ para aplicar a técnica de lixiviação, e identificaram que o Ni poder formar complexos estáveis de NiSO₄ e Ni(SO₄)₂²⁻, em concentrações de 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ ou superior.

Além da análise de polarografia que envolve coleta de alíquotas de ambas as câmaras até o final dos ensaios para CDC500 e CDC400. Foi realizado quantificação do elemento Ni da massa presente no leito da célula eletrocinética por FAAS, os valores estão apresentados na tabela 12. Os valores observados para os ensaios tanto para CDC400 quanto para CDC500 pela técnica de FAAS foram similares aos obtidos por polarografia que envolve análise de eletrólito. Apesar do valor de remoção ser abaixo de 50%, a técnica de EL se mostra promissora já que no processo de tratamento utiliza ácido com baixa concentração ao contrário das técnicas convencional de lixiviação (IDRIS et al., 2010; SHEIK et al., 2013; ESMAEILI; RAHIMPOUR, 2017), gerando resíduo após o tratamento do catalisador desativado.

TABELA 12 – EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DOS ÍONS DE NI PARA CDC400 E CDC500 POR FAAS.

CDC400				
Elemento Ni	EL-1	EL-2	EL-3	EL-4
(%)	15,83	32,01	19,10	43,94
CDC500				
Elemento Ni	EL-1	EL-2	EL-3	EL-4
(%)	18,51	34,76	20,98	44,87

FONTE: O autor (2024).

4.6 pH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES

Durante os experimentos de eletrolixiviação o pH foi monitorado nas câmaras anódicas e catódicas. Foi observado um comportamento semelhante em todos os ensaios de ambos os planejamentos quando empregado mesmo campo elétrico (Figura 31, 32, 33 e 35). Para temperatura de 25 °C tanto para CDC400 e CDC500 o

pH a câmara anódica e catódica os valores de pH não apresentaram diferença significativa de valores, ficando próximos a 1,4.

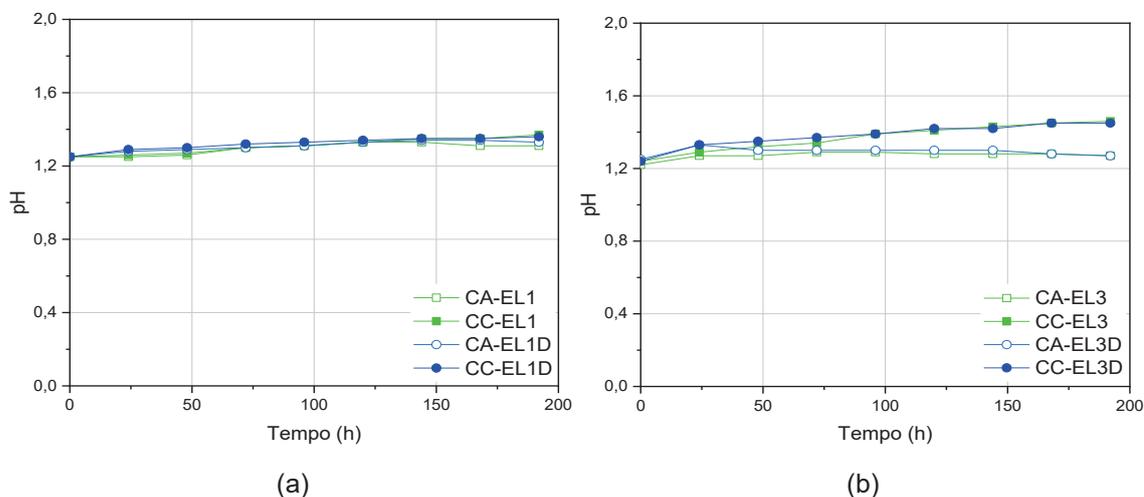
O pH da câmara anódica para ambos os planejamentos a 25 °C não apresentaram redução durante a reação de eletrolise. Esse resultado era esperado, uma vez que a reação de eletrólise da água foi baixa devido potencial elétrico aplicado (0,5 V cm⁻¹) ocorrendo menor geração de H⁺ (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). Outro fator que pode estar relacionado é o consumo do H⁺ para formar espécie de Ni²⁺, como demonstra a reação.



Já aplicando um potencial elétrico de 1 V cm⁻¹ (Figura 32b e 33b) a uma leve variação do pH na câmara catódica (CC), porém o aumento o pH foi gradual, com valores próximos a 1,5. No caso da CC, era esperado um aumento significativo do pH no decorrer do experimento, uma vez que a geração da hidroxila (OH⁻) como produto da reação de eletrólise no cátodo é responsável pelo aumento do pH. O valor baixo de OH⁻ se deve pelas reações baixas de hidrólise da água, assim como, as formações de complexos de hidróxidos como NiOH⁺. Segundo os autores Sousa Junior, Nascimento e Ferreira (2011) durante a extração de Ni em meio sulfúrico, evidenciaram a formação de complexos como NiOH⁺, como mostra a reação (10), reduzindo o aumento de pH durante o processo. Diante destas observações, pode-se afirmar que houve reação de hidrólise da água durante o experimento.

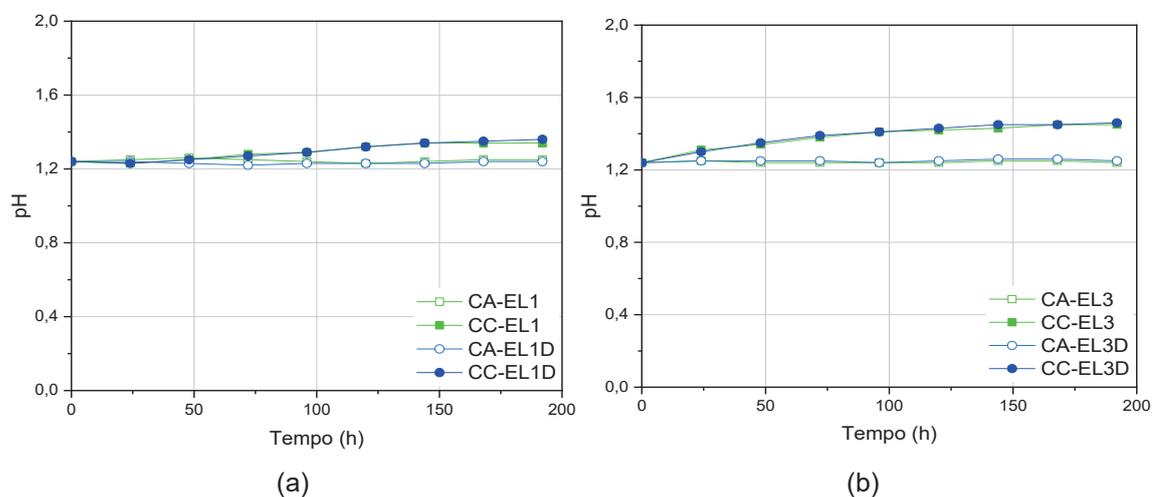


FIGURA 32 – PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES EM TEMPERATURA DE 25 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L⁻¹, CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B) PARA CDC400.



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 33 – PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES EM TEMPERATURA DE 25 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L⁻¹, CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B) PARA CDC500.

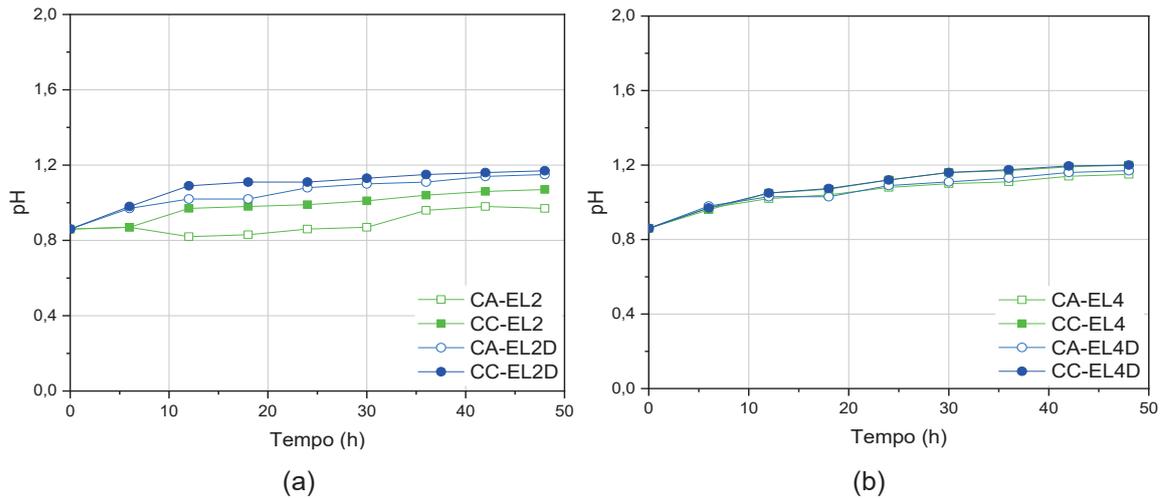


FONTE: O autor (2024).

O pH monitorado durante a eletrolixiviação para os experimentos de 45 °C para os planejamentos CDC400 e CDC500 estão apresentados na Figura 34 e 35, respectivamente. Observa-se uma semelhança nos resultados de perfil de pH, não foram observadas alterações significativas no pH. Com já discutido a reação de eletrólise da água ocorreu, porém com pouca formação de H⁺ na CA e OH⁻ na CC,

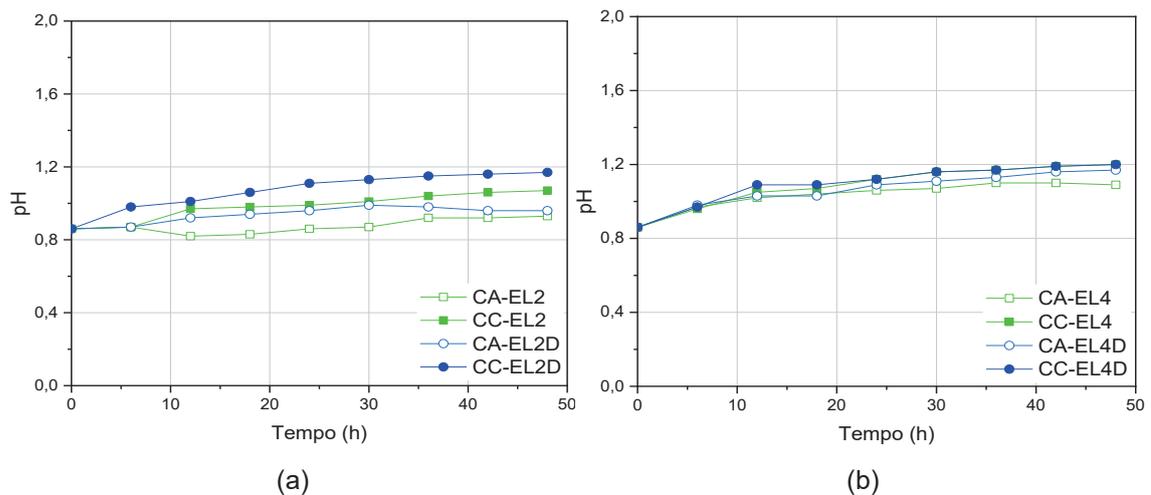
assim como, as formações de complexos que se ligam no hidrogênio e hidroxila durante o experimento reduzindo o aumento do pH na CC e controlando o pH na CA.

FIGURA 34 – PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES EM TEMPERATURA DE 45 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L⁻¹, CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B) PARA CDC400.



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 35 – PH DAS ELETROLIXIVIAÇÕES EM TEMPERATURA DE 45 °C COM ELETRÓLITO DE 1 MOL L⁻¹, CAMPO ELÉTRICO DE 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B) PARA CDC500.



FONTE: O autor (2024).

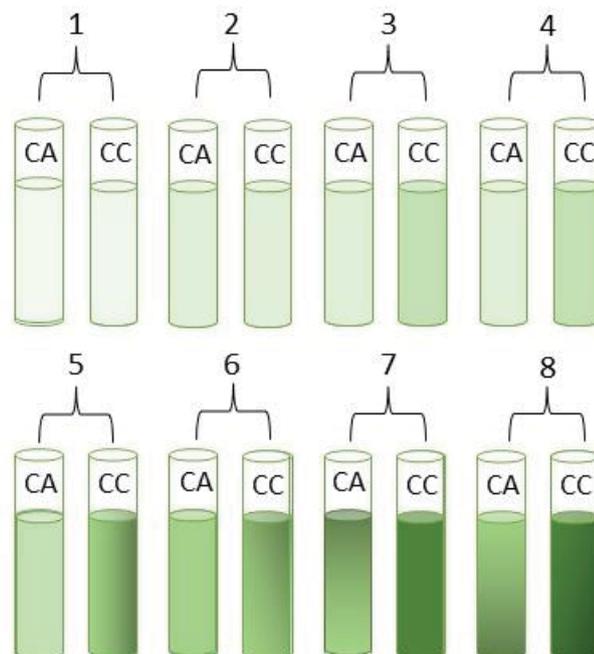
É importante destacar que os perfis de pH semelhante e estáveis podem ser justificados pela inibição de reações paralela na superfície dos eletrodos. Isto se deve pelo condicionamento do eletrodo para aumentar os sobrepotenciais de ocorrência,

contribuiu para desfavorecer a ocorrência de eletrólise da água (PIRES et al., 2019). Com o eletrodo condicionado pode-se inibir reações de precipitação e deposição de espécies de Ni pelo aumento do pH na região catódica. Além disso, reduz as reações de corrosão no eletrodo anódico.

Para cada análise de voltametria da concentração de íons de Ni e aferição do pH, coletou-se alíquotas de 1 mL na CA e CC obtendo 16 amostras para cada ensaio, com diferentes colorações, conforme indicado na Figura 36. O eletrólito inicial apresentou coloração verde clara e pH 0,81. Após o experimento, o pH se elevou gradualmente até o pH 1,11 para EL-4 de ambos os planejamentos, com coloração densa verde escura para CC e verde para CA.

Os autores Razavian, Fatemi e Najafabadi (2020), verificaram a formação de NiO e NiOH após a lixiviação com ácido sulfúrico a 4 Mol L⁻¹ durante 240 min em catalisadores desativados de Ni, ao final do experimento o lixiviado apresentou coloração verde. Para os ensaios de EL em estudo foi observado a mesma coloração do eletrólito. Segundo Faes et al (2009), o Ni no estado de NiO e NiOH apresenta a coloração verde e pode passar para verde escuro com tempo

FIGURA 36 - MUDANÇA DE COLORAÇÃO DO ELETRÓLITO DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO.

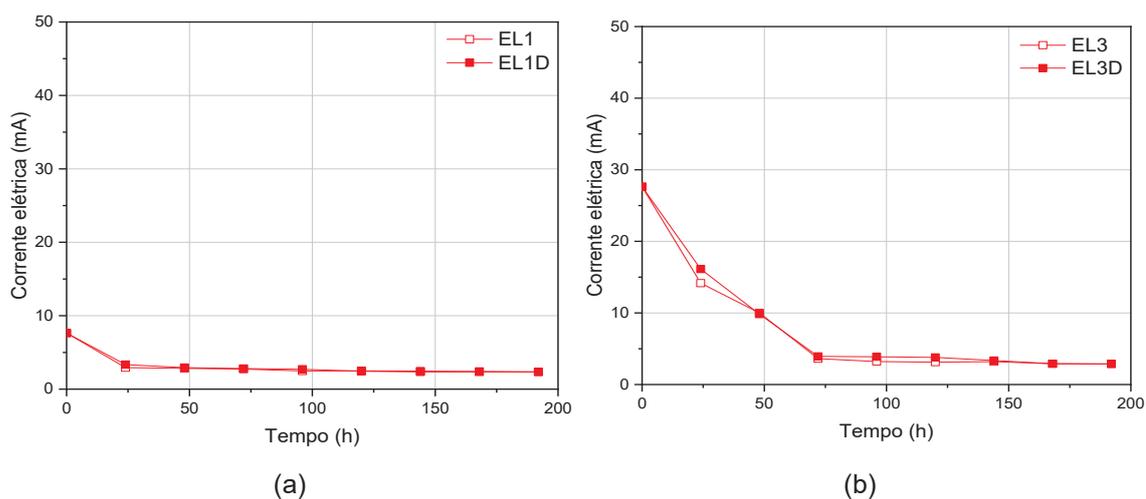


FONTE: O autor (2024).

4.7 CORRENTE ELÉTRICA DO PROCESSO DE ELETROLIXIVIAÇÃO

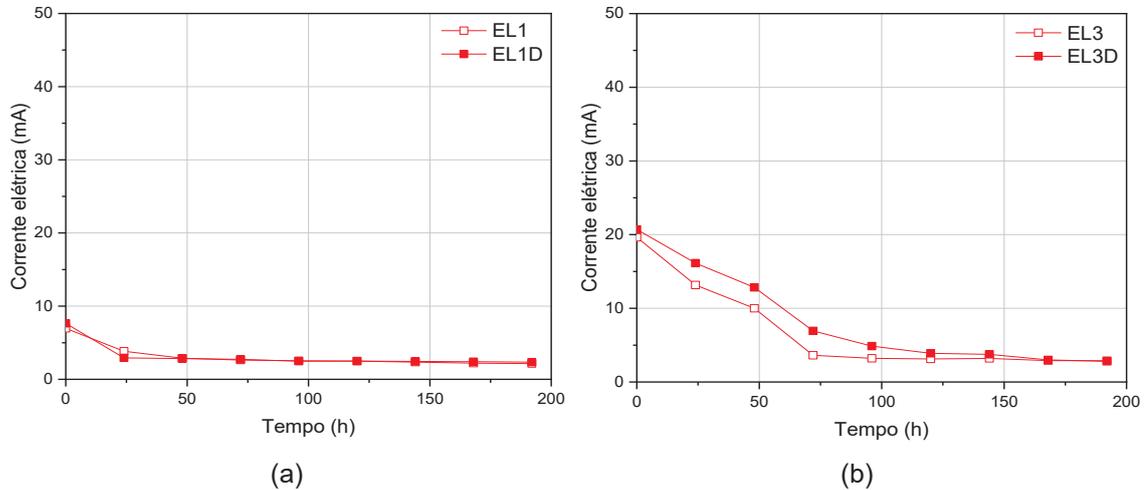
Para verificar a intensidade de corrente elétrica foi monitorada a cada tempo de coleta para todos os experimentos e os resultados podem ser observados na Figura 37, 38, 39, 40. Para todos os experimentos foi observado perfis decrescentes da corrente elétrica. Esses resultados demonstram indiretamente que as reações paralelas na superfície do eletrodo não foram significativas durante os experimentos, atingindo resultados com maior controle de estabilidade do sistema eletrocinético. (PIRES et al., 2021).

FIGURA 37 – PERFIL DA CORRENTE ELÉTRICA DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO A 25 °C DO PLANEJAMENTO CDC400: 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B).



FONTE: O autor (2024).

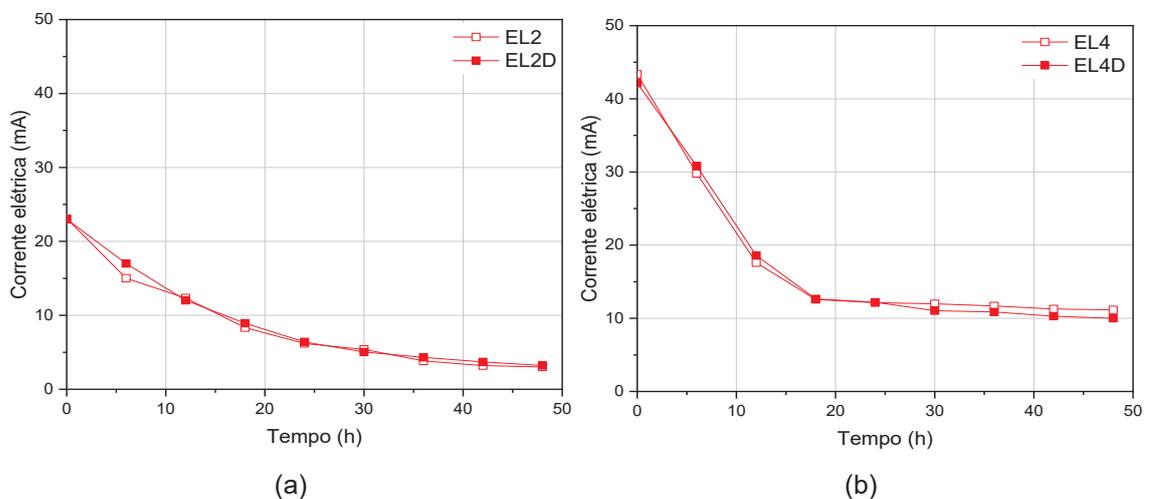
FIGURA 38 – PERFIL DA CORRENTE ELÉTRICA DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO A 25 °C DO PLANEJAMENTO CDC500: 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B).



FONTE: O autor (2024).

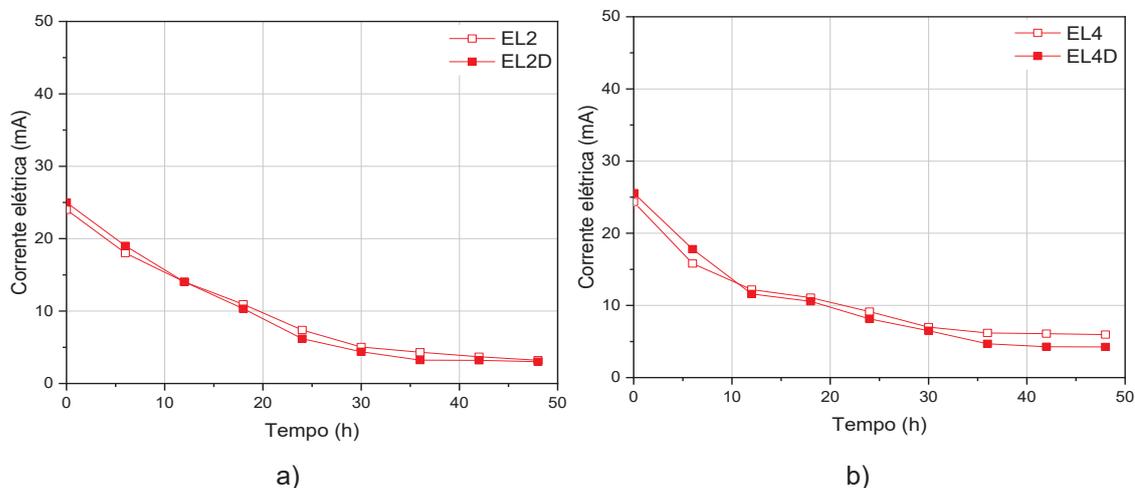
As EL-3 do CDC500 a 25 °C e EL-4 do CDC500 a 45 °C exibiram perfis de corrente elétrica crescentes (Figura 39b e Figura 40b). Embora os valores permaneçam baixos, aproximadamente 14,2 mA, a tendência crescente sugere o desenvolvimento de reações paralelamente na superfície dos eletrodos, como, por exemplo, processos corrosivos.

FIGURA 39 – PERFIL DA CORRENTE ELÉTRICA DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO A 45 °C DO PLANEJAMENTO CDC400: 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B).



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 40 – PERFIL DA CORRENTE ELÉTRICA DURANTE A ELETROLIXIVIAÇÃO A 45 °C DO PLANEJAMENTO CDC500: 0,5 V CM⁻¹ (A) E 1 V CM⁻¹ (B).



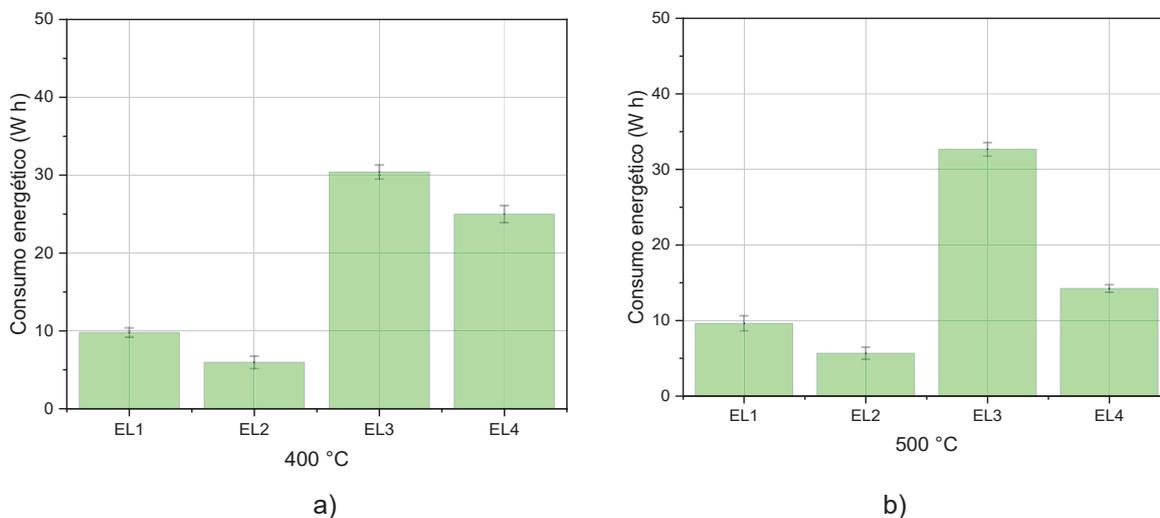
FONTE: O autor (2024).

De acordo com Maidel (2020) o comportamento apresentado nos resultados de corrente elétrica é um indicativo da atuação do campo elétrico na célula eletrocinética, o campo é reduzido em função do tempo, essa ocorrência é atribuída à corrente elétrica gerada pela pelas espécies específicas (íons) em resposta ao campo elétrico aplicado. Uma vez que a disponibilidade de íons no leito não é infinita, à medida que eles deixam o leito, a condutividade elétrica da solução diminui.

4.8 CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO DE ELETROMINERAÇÃO

O cálculo do consumo de energia dos experimentos foi obtido pela Eq. (4). Dessa forma, a Figura 41 apresenta o consumo de energia ao final de cada ensaio em relação à corrente elétrica.

FIGURA 41 - CONSUMO ENERGÉTICO DOS PLANEJAMENTOS DE ELETROLIXIVIAÇÃO: CDC400 (A) E CDC500 (B).



FONTE: O autor (2024).

Ao analisar os ensaios de eletrolixiviação verifica-se que o experimento que apresentou o menor consumo energético foi EL-2, resultando em 5,2 W h (Figura 41a) e 5,6 W h (Figura 41b). Além disso, esse ensaio também apresentou a segundo maior remoção de Ni^{2+} com 48 h de tratamento com campo elétrico de 1 V cm^{-1} . A EL-3 resultou no maior consumo energético de 30,4 W h (Figura 41a) e 32,6 W h (Figura 41b) esse resultado é atribuído ao tempo de tratamento de 192 h e potencial elétrico de 9 V.

O experimento EL-4 resultou no segundo maior consumo das eletrolixiviações, com 24,9 W h (Figura 41a) e 14,2 W h (Figura 41b) com tempo de 48 h de experimento potencial elétrico de 9 V. Esse comportamento está relacionado à maior capacidade de dissociação do ácido, o que resultou em uma maior liberação de íons para o meio (Pires et al., 2021). Sendo este ensaio com maior remoção de Ni^{2+} . De acordo com os resultados de consumo energético das eletrolixiviações apresentadas, foi observado que o aumento do tempo de tratamento resulta em maiores consumos energéticos. Assim como o aumento da temperatura.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram realizados dois planejamentos fatoriais do tipo 2^2 para avaliar o efeito das variáveis temperatura e campo elétrico na eficiência de remoção. O primeiro experimento fatorial foi com catalisador desativado calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, e o segundo com catalisador desativado calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Ambos os experimentos fatoriais foram realizados para remoção de espécies de Ni por meio da técnica de eletrolixiviação.

Para investigação do eletrólito empregado, foram realizados testes preliminares com $0,5\text{ mol L}^{-1}$, 1 mol L^{-1} e $1,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 no catalisador desativado de Ni calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios foram conduzidos sob um campo elétrico de $1,0\text{ V cm}^{-1}$, com temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $45\text{ }^\circ\text{C}$. Nesses experimentos o ensaio que apresentou a maior remoção de Ni^{2+} sem ocorrência de corrosão ou deposição óxido de Ni no eletrodo, foi com 1 mol L^{-1} para $25\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 mol L^{-1} para $45\text{ }^\circ\text{C}$.

Das variáveis em estudo, todos os casos analisados favoreceram significativamente a remoção de espécies de Ni. A temperatura de $45\text{ }^\circ\text{C}$ com campo elétrico de 1 V cm^{-1} para ambos os experimentos fatoriais apresentou a maior influência na remoção das espécies. Desta forma, comprova-se estatisticamente a hipótese, a qual considera que o campo elétrico e temperatura atuam sinergicamente com lixiviação na remoção dos íons de Ni via eletrolixiviação.

O ensaio que apresentou a melhor eficiência de remoção foi conduzido empregando $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }1\text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito e um campo elétrico de $1,0\text{ V cm}^{-1}$ com temperatura de $45\text{ }^\circ\text{C}$. Esse ensaio resultou na remoção de $42,9\%$ do íon Ni^{2+} com CDC500 e menor consumo energético $14,2\text{ W h}$ quando comprado com as mesmas condições experimentais do planejamento CDC400 com um consumo energético de $24,9\text{ W h}$. A lixiviação convencional apresenta remoção entre $70\text{-}90\%$ do elemento níquel, porém a geração de efluente pelo emprego de altas concentração de ácidos, assim como altas temperaturas de $60\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ torna-se o processo mais caro e necessitando de outras técnicas para tratamento. Assim se tornou interessante a aplicação da EL para recuperação de Ni^{2+} , evita uso de altas concentrações de ácidos e faz o uso de baixas temperaturas.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor desenvolvimento da pesquisa na área de eletrolixiviação em recuperação metais, algumas janelas devem ser preenchidas e outros fatores aperfeiçoados. Sendo alguns:

- Investigar diferentes tipos de formações de complexos que ocorre nas câmaras eletrolíticas durante o experimento, assim como, tamanho de partícula do catalisador desativado.
- Estudar o desempenho da remoção de Ni com outros eletrólitos, visando menor uso de ácido mineral.
- Estudar diferentes tipos de pré-tratamento para remoção dos contaminantes orgânicos presentes no catalisador desativado de hidrogenação para aplicar a técnica de eletrolixiviação.
- Avaliar diferentes tipos de reatores eletrocinéticos para eletrolixiviação.

6 REFERÊNCIAS

ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; PUTNAM, G. A.; HAMED, J.; WONG, R. L. Electrochemical processing of soils: theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection. *Journal of Environmental Science and Health. Part A: Environmental science and engineering and toxicology*, [s.l.], v. 25, n. 6, p. 687-714, 1990. Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/10934529009375590>

ACAR, Y. B; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation, *Environmental Science and Technology*, [s.l.], v. 27, n. 13, p. 2638–2647, 1993.

ACAR, Y. B. IBARRA, B.; CESANO, F.; MAO, Y.; HUDA, M. N. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 40, n. 2, p.117-137, fev. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00066-p](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894(94)00066-p).

ABIOVE, 2023. *Associação brasileira da indústria de óleo vegetal*. Rio de Janeiro, <https://abiove.org.br/estatisticas/>. Accessed 01 May 2023.

AKCIL, A.; VEGLIÒ, F.; FERELLA, F.; OKUDAN, MEDIHA DEMET; TUNCUK, AYSENUR. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management*, [S.L.], v. 45, p. 420-433, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>.

AL-MANSI, NM; MONEM, NM ABDEL. Recuperação de óxido de níquel do catalisador gasto. *Gerenciamento de resíduos*, v. 22, n. 1, pág. 85-90, 2002.

ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, v.5, p. 145-269, 2015.

SUZUKI, T.; MORIBE, M.; OKABE, Y.; NIINAE, M. A mechanistic study of arsenate removal from artificially contaminated clay soils by electrokinetic remediation. *Journal of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 254-255, p. 310-317, 2013. Elsevier BV. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.013>

ARSLANOĞLU, HASAN; YARAŞ, ALI. Recovery of molybdenum, cobalt and nickel from spent hydrodesulphurization catalyst through oxidizing roast followed by sodium persulfate leaching. **Sustainable Materials And Technologies**, [S.L.], v. 28, p. 00286, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00286>.

ARSLANOĞLU, HASAN; YARAŞ, ALI. Recovery of precious metals from spent Mo–Co–Ni/Al₂O₃ catalyst in organic acid medium: process optimization and kinetic studies. **Petroleum Science And Technology**, [S.L.], v. 37, n. 19, p. 2081-2093, 20 maio 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10916466.2019.1618867>.

BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética**. 2005. 131f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos materiais.

BARTZAS, GEORGIOS; TSAKIRIDIS, PETROS E.; KOMNITSAS, KOSTAS. Nickel industry: heavy metal(loid)s contamination - sources, environmental impacts and recent advances on waste valorization. **Current Opinion In Environmental Science & Health**, [S.L.], v. 21, p. 100253, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coesh.2021.100253>.

CAMESELLE, C, 2014, Electrokinetic transport in soil remediation, In Kreysa, G., Ota, Ki., Savinell, R.F. (eds) **Encyclopedia of applied electrochemistry**, pp. 725-731. Springer: New York. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5120>

CHOO, H.P; LIEW, K.Y; LIU, H.F; SENG, C.E. Hydrogenation of palm olein catalyzed by polymer stabilized Pt colloids. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.L.], v. 165, n. 1-2, p. 127-134, jan. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1169\(00\)00367-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1169(00)00367-8).

COENEN, J. W. E, 1976, Hydrogenation of Edible oils, **Journal of the American oil chemists' society**, Vol. 53, pp. 382-389, <http://dx.doi.org/10.1007/bf02605727>.

CREPLIVE, M. R. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. 2008. 105f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

DENISOV, G.; HICKS, R. E.; PROBSTEIN, R. F. On the kinetics of charged contaminant removal from soils using electric fields. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 178, n.1, p.309-323, 1996.

DENIZ, A. B. C. **Avaliação dos fenômenos de transporte para eletrorremediação de vanádio de catalisador de craqueamento catalítico de petróleo**. 2015. 89 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

DING, YANGYUE; ZHENG, HUANYU; CHENG, JIANJUN; XU, HUI; SUN, MEIXIN; YAN, GUOSEN. Platinum supported on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrochemical hydrogenation of soybean oils. **Solid State Sciences**, [S.L.], v. 92, p. 46-52, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2019.04.005>.

DISKIN, ANN M.; CUNNINGHAM, ROBERT H.; ORMEROD, R.MARK. The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 46, n. 2-3, p. 147-154, nov. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861\(98\)00336-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(98)00336-8).

DROZDOWSKI, Bronislaw; ZAJAC, Maria. Effect of concentration of some nickel catalyst poisons in oils on the course of hydrogenation. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 54, n. 12, p. 595-599, dez. 1977. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03027646>.

ESMAEILI, JAVAD; RAHIMPOUR, FARSHAD. Regeneration of spent nickel catalyst from hydrogenation process of edible oils: heat treatment with hydrogen injection. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 42, n. 38, p. 24197-24204, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.171>.

FARROKHPAY, SAEED; FILIPPOV, LEV; FORNASIERO, DANIEL. Pre-concentration of nickel in laterite ores using physical separation methods. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 141, p. 105892, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105892>.

FARIA, E. A., LELES, M. I. G., IONASHIRO, M., ZUPPA, T. O., ANTONIOSI FILHO, N. R. Thermal stability of vegetal oils and fats by TG/DTG and DTA. **Ecl. Quím.** (São Paulo), v.27, p., 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702002000100010>.

GEYER, REINHARD; HUNOLD, JÜRGEN; KECK, MICHAEL; KRAAK, PETER; PACHULSKI, AXEL; SCHÖDEL, RAINER. Methods for Determining the Metal Crystallite Size of Ni Supported Catalysts. **Chemie Ingenieur Technik**, [S.L.], v. 84, n. 1-2, p. 160-164, 20 dez. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201100101>.

GODOI, L. de. **Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC)**. 2016. 128 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos materiais.

HASTERT, R. C. Hidrogenação de Ácidos Graxos I. **Óleos & Grãos**, Mai/Jun, n.8, p.63-69, 1992.

HABIB, AHSAN; SERNIABAD, SALMA; KHAN, MOHAMMAD SHAMIM; ISLAM, ROKAYEA; CHAKRABORTY, MRITTIKA; NARGIS, AKLIMA; QUAYUM, MD EMRAN; ALAM, MD ASHRAFUL; RAPOZZI, VALENTINA; TABATA, MASAAKI. Formation of Nickel(II)Porphyrin and Its Interaction with DNA in Aqueous Medium. **Preprint**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 52-64, 22 jan. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.20944/preprints202101.0434.v1>.

HAMED, J.; ACAR, Y. B.; GALE, R. J. Pb(II) Removal from kaolinite by electrokinetics. **Journal of Geotechnical Engineering**, [s.l.], v. 117, n. 2, p. 241-271, 1991. **American Society of Civil Engineers**. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9410\(1991\)117:2\(241\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9410(1991)117:2(241)).

HE, LI-PO; SUN, SHU-YING; MU, YAN-YU; SONG, XING-FU; YU, JIAN-GUO. Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using L-Tartaric Acid as a Leachant. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 714-721, 18 nov. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02056>.

IDRIS, JUFERI; MUSA, MOHIBAH; YIN, CHUN-YANG; HAMID, KU HALIM KU. Recovery of nickel from spent catalyst from palm oil hydrogenation process using acidic solutions. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 16, n. 2, p. 251-255, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2010.01.044>.

IVASCANU, S.; ROMAN, O. Nickel recovery from spent catalyst. **Bul. Inst. Politeh. Iasi, Sect**, v. 2, n. 21, p. 47-51, 1975.

JÖDICKE, GERALD; ZENKLUSEN, OLIVER; WEIDENHAUPT, ANDRÉ; HUNGERBÜHLER, KONRAD. Developing environmentally-sound processes in the chemical industry: a case study on pharmaceutical intermediates. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 159-166, mar. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0959-6526\(98\)00075-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0959-6526(98)00075-4).

KAYA, A.; YUKSELEN, Y. Zeta potential of soils with surfactants and its relevance to electrokinetic remediation. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 120, n. 1-3, p. 119-126, 2005. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.023>.

LAATIKAINEN, MARKKU; SAINIO, TUOMO. Ion exchange in complexing media – Nickel removal from ammoniacal ammonium sulfate solutions. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 373, p. 831-839, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.128>.

LIM, MITCHELL S.W.; YANG, THOMAS C.K.; YAP, YEOW HONG; PAN, GUAN-TING; CHONG, SIEWHUI; TIONG, T. JOYCE. Intensification and optimisation of nickel recovery from spent hydrogenation catalysts via ultrasound-augmented

hydrometallurgy. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 105771, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105771>.

LOBOIKO, A. YA; PARK, SUMIN; OH, JAE T.; KIM, DO H. Recovering nickel from spent catalyst. **Otkrytiya, Izobret, Prom Obraztsy. Tovarnye Znaki**, v. 14, p. 33, 1983.

LÓPEZ-VIZCAÍNO, R.; SANTOS, E. V. DOS; YUSTRES, A.; RODRIGO, M. A.; NAVARRO, V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Calcite buffer effects in electrokinetic remediation of clopyralid-polluted soils. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 212, p. 376-387, 2019. Elsevier BV. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.034>.

JOVANOVIĆ, DUŠAN; ČUPIĆ, ŽELJKO; STANKOVIĆ, MIROSLAV; ROŽIĆ, LILJANA; MARKOVIĆ, BRANISLAV. The influence of the isomerization reactions on the soybean oil hydrogenation process. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.L.], v. 159, n. 2, p. 353-357, out. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1169\(00\)00154-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1381-1169(00)00154-0).RKOVIĆ, 2000.

MACHADO, CT, ALVES, HMA, & GUIMARÃES, TC DE F. (2019). Recuperação de metais a partir de resíduos de processos petroquímicos / Recuperação de metais provenientes de resíduos de catalisadores de processos petroquímicos. **Revista Brasileira de Ciência Aplicada**, 3 (3), 1612–1628. <https://doi.org/10.34115/basrv3n3-008>

MAIDEL, M.; PONTE, M. J. J. de S.; PONTE, H. de A. Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 251-257, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.001>.

MAIDEL, M. **Reciclagem de lantânio de catalisador desativado via lixiviação Assistida por remediação eletrocinética**. 2020. 136 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

MANGINI, L. F. K. **Estudo da influência de variáveis do processo de remediação eletrocinética na remoção de vanádio de catalisadores utilizados na produção de ácido sulfúrico**. 2021. 134f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos materiais.

MAYTORENA-SÁNCHEZ, A.; HERNÁNDEZ-TORRES, J.; LÓPEZ-HUERTA, F.; HERNÁNDEZ-CAMPOS, M.A.; ZAMORA-PEREDO, L.; PACIO-CASTILLO, M.; LAROSA, L.e. Serrano-De; GARCÍA-GONZÁLEZ, L.. Analysis of the hardness and tribological properties of grade 2 titanium using the thermal oxidation process at different temperatures. **Materials Letters**, [S.L.], v. 282, p. 128679, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128679>.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 9. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

MOHAMADI, S.; SAEEDI, M.; MOLLAHOSSEINI, A. Enhanced electrokinetic remediation of mixed contaminants from a high buffering soil by focusing on mobility risk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 7, n. 6, 103470, 2019. Elsevier BV. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103470>.

ORTIZ-SOTO, R.; LEAL, D.; GUTIERREZ, C.; ARACENA, A.; ROJO, A.; HANSEN, H. K. Electrokinetic remediation of manganese and zinc in copper mine tailings. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 365, p. 905-911, 2019. Elsevier BV. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.048>.

PARK, C., KIM, J., LEE, K., OH, S. K., KANG, H. J., PARK, N. S., 2015, Electronic, optical and electrical properties of nickel oxide thin films grown by rf magnetron sputtering, **Applied Science and Convergence Technology**, Vol. 24, n. 3, pp. 72-76. <http://dx.doi.org/10.5757/asct.2015.24.3.72>.

PIRES, C. M. G. **Extração de ítrio de solo arenoso via mineração assistida por campo elétrico**. 2018. 103 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

PIRES, C. M. G.; PONTE, H. A.; PEREIRA, J. T.; PONTE, M. J. J. S. Yttrium extraction from soils by electric field assisted mining applying the evolutionary operation technique. **Journal of Cleaner Production**, v.227, p.272-279, 2019.

PIRES, C. M. G.; PEREIRA, J. T.; RIBEIRO, A. B.; PONTE, H. A.; PONTE, M. J. J. S. Optimization of Electric Field Assisted Mining Process. **Applied to Rare Earths in Soils. Applied Sciences**, [s.l.] v. 11, n. 14, p. 6316, 2021. <https://doi.org/10.3390/app11146316>.

PIRES, C. M.G.; RIBEIRO, A. B.; MATEUS, E. P.; PONTE, H. A.; PONTE, M. J. J. S. Extraction of rare earth elements via electric field assisted mining applying deep eutectic solvents. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [s.l.] v. 26, p. 100638, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100638>.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z.. The Chemistry of Hydrogenation of Oils and Fats and their Applicability in Industry. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 47-62, 13 fev. 2013. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20130006>.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston : NACE, 2. ed. p.171, 1974.

PRADHAN, DEBABRATA; PATTANAIK, ARCHANA; SAMAL, D.P. KRISHNA; SUKLA, LALA BEHARI; KIM, DONG JIN. Recovery of Mo, V and Ni from spent catalyst using leaching and solvent extraction. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 30, p. 322-325, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.614>.

PUPPALA, S. K; CURL, ROBERT F.; SMALLEY, RICHARD E. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. **Journal of Hazardous**

Materials, [s.l.], v. 55, n. 1-3, p.203-220, ago. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894\(97\)00011-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894(97)00011-3).

PUTRI, QODRIA UTAMI; HASANUDIN, HASANUDIN; ASRI, WAN RYAN; MARA, ADY; MARYANA, RONI; GEA, SAHARMAN; WIJAYA, KARNA. Production of levulinic acid from glucose using nickel phosphate-silica catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, [S.L.], v. 136, n. 1, p. 287-309, 18 dez. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-022-02334-3>.

RANDHAWA, NAVNEET SINGH; GHARAMI, KALPATARU; KUMAR, MANOJ. Leaching kinetics of spent nickel–cadmium battery in sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 165, p. 191-198, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.011>.

RAZAVIAN, M., FATEMI, S., NAJAFABADI, A. T., 2020, Extração de hidróxido de níquel de alta pureza a partir do catalisador NiO/Al₂O₃ gasto: Estudo estatístico da lixiviação por lixiviante ácido sulfúrico e precipitação seletiva. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Vol. 8, n. 2, pp. 103660, 2020.

RISCO, C.; RODRIGO, S.; LÓPEZ-VIZCAÍNO, R.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; NAVARRO, V.; RODRIGO, M. A. Electrokinetic flushing with surrounding electrode arrangements for the remediation of soils that are polluted with 2,4-D: a case study in a pilot plant. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 545-546, p. 256-265, 2016. Elsevier BV. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.065>

SAHU, KAMALA K.; AGARWAL, ARCHANA; PANDEY, BANSHI D. Nickel recovery from spent nickel catalyst. **Waste Management & Research**, [S.L.], v. 23, n. 2, p. 148-154, abr. 2005. SAGE Publications. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242x05052334>.

SAICHEK, R. E. E REDDY, K. R. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. **Chemosphere**, [s. l.], v.51, p. 273-287, 2003.

SHEIK, A.R.; GHOSH, M.K.; SANJAY, K.; SUBBAIAH, T.; MISHRA, B.K. Dissolution kinetics of nickel from spent catalyst in nitric acid medium. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 44, n. 1, p. 34-39, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.itice.2012.08.003>.

SOUSA JUNIOR, CLENILSON DA SILVA; NASCIMENTO, MARISA; FERREIRA, IZABELLE LANNES SALGUEIRO. Modelamento da extração de níquel por D2EHPA em meio sulfúrico. **Rem: Revista Escola de Minas**, [S.L.], v. 64, n. 4, p. 447-452, dez. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672011000500009>.

SUZUKI, T.; MORIBE, M.; OKABE, Y.; NIINAE, M. A mechanistic study of arsenate removal from artificially contaminated clay soils by electrokinetic remediation. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 254-255, p. 310-317, 2013. Elsevier BV. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.013>

STANKOVIĆ, MIROSLAV; GABROVSKA, MARGARITA; KRSTIĆ, JUGOSLAV; TZVETKOV, PETER; SHOPSKA, MAYA; TSACHEVA, TSENKA; BANKOVIĆ, PREDRAG; EDREVA-KARDJIEVA, RUMEANA; JOVANOVIĆ, DUŠAN. Effect of silver modification on structure and catalytic performance of Ni-Mg/diatomite catalysts for edible oil hydrogenation. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.L.], v. 297, n. 1, p. 54-62, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.004>.

TOSHTAY, KAINAUBEK; AUYEZOV, ALI; KORKEMBAY, ZHANIBEK; TOKTASSYNOV, SOLTANKHAN; SEYTKHAN, AZAT; NURAKYSHEV, ARIKBAY. Partial hydrogenation of sunflower oil on platinum catalysts: influence of process conditions on the mass content of geometric isomers. **Molecular Catalysis**, [S.L.], v. 513, p. 111819, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111819>.

VALT, R. B. G. **Regeneração eletrocínética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo**. 2012. 119f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos materiais.

VALT, R. B. G.; DIÓGENES, A. N.; SANCHES, L. S.; KAMINARI, N. M. S.; PONTE, M. J. J. de S.; PONTE, H. de A. Acidic removal of metals from fluidized catalytic cracking catalyst waste assisted by electrokinetic treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n.02, p. 465-473, 2015. DOI. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150322s00003459>.

YADAV, M., SHARMA, R. K., 2019, Heterogenized nickel catalysts for various organic transformations. **Current Opinion in Green And Sustainable Chemistry**, Vol. 15, pp. 47-59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.08.010>.

ZHAO, YUE; REN, YUE; ZHANG, RUCHUN; ZHANG, LU; YU, DIANYU; JIANG, LIANZHOU; ELFALLEH, WALID. Preparation of hydrogenated soybean oil of high oleic oil with supported catalysts. **Food Bioscience**, [S.L.], v. 22, p. 91-98, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbio.2018.01.010>.

ZHANG, DI; LIU, YUNQING; HU, QIZHAO; KE, XINQUAN; YUAN, SHENGHUA; LIU, SHIJUN; JI, XIAOBO; HU, JIUGANG. Sustainable recovery of nickel, molybdenum, and vanadium from spent hydroprocessing catalysts by an integrated selective route. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 252, p. 119763, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119763>.

ZAFEIROPOULOS, JOHN; PETROPOULOS, GEORGE; KORDOULI, ELEANA; KORDULIS, CHRISTOS; LYCOURGHOTIS, ALEXIS; BOURIKAS, KYRIAKOS. Development of nickel catalysts supported on silica for green diesel production. **Catalysis Today**, [S.L.], p. 113952, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.013>.