

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA BROSKA DA CRUZ DENIZ

**ESTUDO DE PARÂMETROS DE UM PROJETO DE REATOR ELETROCINÉTICO
PARA A RECUPERAÇÃO DE VANÁDIO A PARTIR DE CATALISADORES
PROVENIENTES DA UNIDADE DE FCC**

CURITIBA

2015

AMANDA BROSKA DA CRUZ DENIZ

**ESTUDO DE PARÂMETROS DE UM PROJETO DE REATOR ELETROCINÉTICO
PARA A RECUPERAÇÃO DE VANÁDIO A PARTIR DE CATALISADORES
PROVENIENTES DA UNIDADE DE FCC**

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

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria José Jerônimo de Santana Ponte.

Coorientadora: Dr^a Renata Bachmann Guimarães Valt.

CURITIBA

2015

D395e

Deniz, Amanda Broska da Cruz

Estudo de parâmetros de um projeto de reator eletrocinético para a recuperação de vanádio a partir de catalisadores provenientes da unidade de FCC / Amanda Broska da Cruz Deniz. – Curitiba, 2015.

71f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2015.

Orientadora: Maria José Jerônimo de Santana Ponte -- Coorientadora: Renata Bachmann Guimarães Valt.

1. Catalisadores de vanadio. 2. Craqueamento catalítico. 3. Petróleo. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Maria José Jerônimo de Santana. III. Valt, Renata Bachmann Guimarães. IV. Título.

CDD: 660.2995

TERMO DE APROVAÇÃO

AMANDA BROSKA DA CRUZ DENIZ

ESTUDO DE PARÂMETROS DE UM PROJETO DE REATOR ELETROCINÉTICO
PARA A RECUPERAÇÃO DE VANÁDIO A PARTIR DE CATALISADORES
PROVENIENTES DA FCC

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestra em Engenharia Mecânica do Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Paraná, na área de concentração Fenômenos de Transporte e Mecânica dos Sólidos.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
UFRJ


Drª. Luciana Schmidlin Sanches
UFPR


Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
UFPR

Curitiba, 3 fevereiro de 2015.

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por ter me concedido saúde e determinação para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha família, por terem me encorajado em todas as horas.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Maria José J. de Santana Ponte e co-orientadora Dra. Renata Bachmann Guimarães Valt, pelo apoio, sugestões, dedicação e confiança, sem os quais este trabalho não seria viável.

Aos meus colegas do Laboratório de Eletroquímica Aplicada, em especial, a Dra. Nice Mika Sakamoto Kaminari por todo o auxílio prestado.

Ao Laboratório de Eletroquímica Aplicada (UFPR), onde foram realizadas todas as partes experimentais.

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

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

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

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

Agradeço a todos que não foram incluídos nesta lista, mas contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Os processos de refino de petróleo vêm sendo constantemente aprimorados com o objetivo de transformar frações pesadas do petróleo em frações mais leves e de maior valor agregado. Porém, devido a este avanço tecnológico, a indústria petroquímica tem gerado uma grande quantidade de resíduo. O resíduo que provém do processo de craqueamento catalítico de leito fluidizado é composto em sua íntegra pelo catalisador desativado que foi utilizado neste processo e que apresenta em sua composição química basicamente tetraedros de sílica e alumínio, terras raras, além de uma quantidade apreciável de níquel e vanádio oriundos do petróleo. Um dos principais contribuintes para a desativação do catalisador é o vanádio, pois este é ativo nas reações de desidrogenação, causando desta forma, o aumento na produção de coque. Desta forma, este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho da técnica de remediação eletrocinética para remoção de vanádio presente em catalisadores desativados utilizando um reator de leito fixo, promovendo assim, um aumento no ciclo de vida do catalisador. Neste trabalho foram avaliados parâmetros como concentração do eletrólito ácido sulfúrico e potencial aplicado, a fim de se determinar uma função resposta para o percentual de remoção do elemento de interesse. Em função da inexistência de modelos matemáticos que se adaptem ao sistema e de sua complexidade, optou-se pela utilização de técnicas estatísticas, o planejamento fatorial 2^k com ponto central, para a obtenção das respostas desejadas. O ajuste da função foi realizado pelo método dos mínimos quadrados, sendo a significância dos coeficientes avaliada pelo teste t de Student. A qualidade da correlação ajustada foi verificada por meio do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2), teste F e análise de resíduos. Maior eficiência de remoção de vanádio foi observada, de maneira geral, em experimentos com maior valor de potencial aplicado associado a uma maior concentração de eletrólito e conseqüentemente menor valor de pH ao longo do tempo, resultando em um aumento de corrente durante experimento. A melhor condição de operação neste trabalho foi obtida quando se trabalhou com uma concentração de ácido sulfúrico de 1 mol.L^{-1} e potencial de 11 V.

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

ABSTRACT

The oil refining processes have been constantly improved in order to transform heavy oil fractions into lighter fractions and higher added value. However, due to this technological advancement, the petrochemical industry has generated a lot of waste. The residue that comes from a fluidized bed catalytic cracking process consists in its entirety catalyst which has been deactivated by use in this process and which has in its chemical composition mainly tetrahedrons of silica and aluminum, rare earths as well as an appreciable amount of nickel and vanadium from oil. A major contributor to catalyst deactivation is vanadium, it is active in dehydrogenation reactions, thereby causing the increase in coke production. Thus, this study was aimed to evaluate the performance of the electrokinetic remediation technique for the removal of vanadium present in deactivated catalysts using a particulate bed reactor, thus promoting an increase in the catalyst life cycle. This study evaluated parameters such as concentration of the sulfuric acid electrolyte and applied potential in order to determine a response function to obtain the percentage of removal of the elements of interest. Because of the absence of mathematical models that adapt to the system and its complexity, we opted for the use of statistical techniques, the 2k factorial design with central point, to obtain the desired responses. The function of the adjustment was made by the method of least squares, and the significance of the coefficients assessed by Student's t test. The quality of the adjusted correlation was verified by the multiple correlation coefficient squared (R^2), F test and residual analysis. Higher vanadium removal percentage was observed, in general, in experiments with higher applied potential value associated with a higher concentration of electrolyte and hence lower pH over time resulting in an increased current during the experiment. The best operating conditions of this study was obtained when working with a sulfuric acid concentration of 1 mol.L^{-1} and 11 V potential.

Keywords: Catalyst. Fluidized bed catalytic cracking. Vanadium. Electrokinetic remediation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	- ESTRUTURA POROSA DA ZEÓLITA Y.	18
FIGURA 2	- ELETROOSMOSE E ELETROMIGRAÇÃO DE ÍONS.....	22
FIGURA 3	- REATOR ELETROQUÍMICO PREPARADO.	29
FIGURA 4	- VISTA DOS COMPONENTES DO REATOR ELETROQUÍMICO	30
FIGURA 5	- REPRESENTAÇÃO DO REATOR ELETROCINÉTICO	31
FIGURA 6	- DECOMPOSIÇÃO DO DESVIO EM RELAÇÃO À MÉDIA GLOBAL	40
FIGURA 7	- MUDANÇA DE COR NA CÂMARA CATÓDICA APÓS 20 HORAS DE REMEDIAÇÃO – EXPERIMENTO 3.....	47
FIGURA 8	- ELETRODO DE CHUMBO APÓS REMEDIAÇÃO.	48
FIGURA 9	- VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO (17)...	52
FIGURA 10	- DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO (17).....	53
FIGURA 11	- PERFIL DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXP. 4.....	56
FIGURA 12	- PERFIL DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXP. 5.....	57
FIGURA 13	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 1.	58
FIGURA 14	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 2.	58
FIGURA 15	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 3.	59
FIGURA 16	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 4.	59
FIGURA 17	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 5.	59
FIGURA 18	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 6.	60
FIGURA 19	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 7.	60
FIGURA 20	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 8.	60
FIGURA 21	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 9.	61
FIGURA 22	- MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 10.	61
FIGURA 23	- PERCENTUAL DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E POTENCIAL.	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA BÁSICA DO ECAT SEGUNDO A FÁBRICA DE CATALISADORES S.A.	16
TABELA 2 - VARIÁVEIS CODIFICADAS	37
TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA	38
TABELA 4 - TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA).....	42
TABELA 5 - CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO 1º E 2º LOTES ATRAVÉS DE FRX.....	45
TABELA 6 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO	46
TABELA 7 - RESULTADOS DE FRX PARA AS CORRIDAS EXPERIMENTAIS....	48
TABELA 8 - RESULTADOS DE PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO VANÁDIO	50
TABELA 9 - COEFICIENTES ESTIMADOS.....	51
TABELA 10 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO (17).....	52
TABELA 11 - VALORES DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXPERIMENTO 4.	55
TABELA 12 - VALORES DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXPERIMENTO 5.	56

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	-	Graus Celsius
C	-	Concentração do Íon (ppm)
F	-	Valor da Estatística F (Distribuição F de Snedecor)
FCC	-	Fluid Catalytic Cracking (Craqueamento Catalítico de Leito Fluidizado)
FRX	-	Fluorescência de Raios X
F_c	-	Valor da Estatística F Calculada
F_t	-	Valor da Estatística F Tabelada
H_0	-	Hipótese Nula
H_1	-	Hipótese Alternativa
k	-	Número de Fatores
MQ	-	Média Quadrática
MQ_{res}	-	Média Quadrática dos Resíduos
MQ_{mod}	-	Média Quadrática do Modelo
n	-	Número de Observações (Pontos Experimentais)
n_c	-	Número de Pontos Centrais (número onde as variáveis estão em seu valor intermediário)
p	-	Número de Parâmetros Estimados (no Modelo Ajustado)
R	-	Percentual de Remoção do Íon (%)
R^2	-	Coeficiente de Correlação Múltipla ao Quadrado
SQ	-	Soma Quadrática
SQ_{res}	-	Soma Quadrática dos Resíduos
SQ_{mod}	-	Soma Quadrática do Modelo
SQ_T	-	Soma Quadrática Total
t	-	Estatística t de Student
y	-	Média Global
V	-	Volt

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

Σ	-	Somatória
α	-	Nível de Significância do Teste de Hipótese
β	-	Vetor dos Parâmetros de dimensão $k+1$
β_i	-	Coefficiente da Variável X_i na Equação Empírica de Ajuste
β_{ii}	-	Coefficiente do Termo de Segunda Ordem na Equação de Ajuste
β_{ij}	-	Coefficiente do Termo Correspondente à Interação entre as variáveis
X_i e		X_j
ε	-	Vetor dos Erros de dimensão u
v	-	Número de Graus de Liberdade
σ^2	-	Variância da Distribuição de Probabilidade Normal

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	14
2.2	CATALISADOR	16
2.3	DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES	19
2.3.1	Ação do vanádio sobre o catalisador	20
2.4	REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA	21
2.4.1	Primeiras aplicações	24
2.4.2	Catalisadores desativados de FCC	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	29
3.1.1	Catalisador	29
3.1.2	Reator	29
3.1.3	Eletrólito	31
3.1.4	Eletrodos	31
3.1.5	Bomba dosadora	32
3.2	METODOLOGIA	32
3.2.1	Caracterização do catalisador	32
3.2.1	Montagem d experimento	32
3.2.3	Planejamento experimental	34
3.2.4	Variáveis	37
3.2.5	Análise Estatística	38
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	45
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO	45
4.2	ENSAIOS EXPERIMENTAIS	46
4.3	PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO ÍON VANÁDIO	48
4.3.1	Resultados obtidos	48
4.3.2	Ajuste da eficiência de remoção como função das variáveis	50
4.3.4	Análise do pH ao longo do tempo de remediação	54

4.3.5	Análise de medida de corrente ao longo do tempo de remediação.....	58
4.4	ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	62
5	CONCLUSÕES	64
	SUGESTÕES	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Os processos de refino de petróleo vêm sendo aprimorados com o objetivo de transformar frações pesadas do petróleo em frações mais leves e de maior valor agregado. Isto, pois o petróleo prospectado a ser processado apresenta frações mais pesadas. A preocupação constante com a otimização dos custos de produção, tem incentivado as indústrias de refino de petróleo a projetar unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC - *fluid catalytic cracking*) destinadas ao processamento de cargas com maiores participações de resíduos atmosféricos pesados. A inserção destas cargas no processo, entretanto, traz uma série de consequências, tais como o envenenamento do catalisador causado por metais presentes no petróleo (BAUGIS et al., 2001; ESCOBAR; PEREIRA; CERQUEIRA, 2008).

Os catalisadores usados nestes processos aceleram as reações químicas, promovendo a quebra e o rearranjo das moléculas de hidrocarboneto, de modo a gerar novas frações de produto. Após alguns ciclos de uso e regeneração, os metais presentes na corrente de hidrocarboneto, tais como ferro, cálcio, sódio e principalmente níquel e vanádio, se acumulam na superfície do catalisador e causam sua desativação irreversível por formação de coque (ESCOBAR; PEREIRA; CERQUEIRA, 2008; PIMENTA et al., 2008; PINTO et al., 2010). A cada dia, são utilizadas milhares de toneladas de catalisadores de craqueamento fluidizado de petróleo em diversas unidades de FCC no mundo inteiro, para o tratamento de óleo cada vez mais pesado, gerando grande quantidade de resíduo sólido contaminado com metais pesados e coque. A quantidade de catalisador novo necessária para que se mantenha a atividade corresponde a cerca de 1400 toneladas por dia para 350 unidades de FCC em todo o mundo, o que torna o processo de FCC o mercado mais importante para a indústria de produção de catalisadores (COSTA, 2009).

Este material é classificado como Classe I (resíduos perigosos) segundo a Resolução Nº 20, de 18 de junho de 1986, artigo 21, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo atualmente enviado para aterro ou indústria cimenteira (BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, 1986). Portanto, justifica-se a pesquisa em novas tecnologias que possibilitem o aumento no ciclo de vida do catalisador, de modo a evitar que se transformem em fonte de contaminação ambiental e humana.

Neste âmbito a técnica de remediação eletrocinética apresenta-se como uma alternativa para o tratamento do catalisador.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo do trabalho foi avaliar o desempenho da técnica de remediação eletrocinética para remoção de vanádio presente em catalisadores devido:

- Preocupação com os resíduos na indústria do petróleo e seu impacto ambiental;
- Aproveitamento de metais com alto valor agregado, sendo que o vanádio poderá ser concentrado e separado após a técnica da remediação;
- Reutilização do catalisador remediado no processo FCC ou sua utilização como alternativa no tratamento de efluentes. Desta maneira, agrega-se valor no catalisador (material nobre de alta tecnologia e alto preço de compra) considerado resíduo.

1.1.2 Objetivo Específico

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

- Estudo da influência das variáveis de trabalho, concentração de eletrólito e potencial aplicado na técnica de remediação, através do planejamento fatorial 2^k com ponto central;
- Determinação de uma função resposta para a eficiência de remoção do elemento de interesse.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por objetivo apresentar uma revisão bibliográfica do processo de craqueamento catalítico e do catalisador. É também apresentado a teoria de desativação de catalisadores bem como a teoria de remediação eletrocinética essencial ao desenvolvimento deste trabalho.

2.1 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

A indústria do petróleo é um dos setores que mais tem registrado avanços tecnológicos nos últimos tempos, envolvendo uma série de atividades complexas, abrangendo a passagem do produto por diversas unidades de separação, conversão e tratamento (CARDOSO, 2005).

O petróleo tem origem a partir da decomposição da matéria-orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após condições determinadas de ações bacterianas, temperatura e pressão se transformam em hidrocarbonetos (CARDOSO, 2005). É composto basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos (presente em maior quantidade) e outros compostos como nitrogênio, enxofre, oxigênio, sais e metais como níquel e vanádio (FALLA, 2006; CERQUEIRA et al., 2008).

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

Vários tipos de reatores de craqueamento catalítico estão em uso no mundo atualmente; mais comumente reatores de leito móvel e leito fluidizado. As unidades

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

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

Após alguns ciclos de uso e regeneração os metais presentes na corrente, principalmente níquel e vanádio, se acumulam na superfície do catalisador e causam sua desativação irreversível por formação de coque, sendo este processo denominado envenenamento. O catalisador suporta reconstituição algumas vezes durante o processo de craqueamento, porém quando está envenenado o seu rendimento já não é mais satisfatório para o processo e deve ser substituído. Deste modo, geram-se grandes quantidades de resíduos contaminados com metais (CERQUEIRA et al., 2008). Como consequência, o catalisador que participa eficazmente nas reações de craqueamento possui uma distribuição de idade, ou seja, é constituído de uma mistura de catalisador novo (baixa concentração de metal e alta atividade) e velho (alta concentração de metal e baixa atividade). Esta mistura em uma unidade de FCC é chamada catalisador de equilíbrio (E-cat)

(COSTA, 2009; CERQUEIRA et al., 2008).

No Brasil, o catalisador de equilíbrio possui a composição química básica apresentada na TABELA 1, de acordo com a Fábrica Carioca de Catalisadores S.A., principal fornecedor de catalisador da PETROBRAS S.A. e principal responsável pelo recolhimento e destinação do E-cat (FARIA, 2012).

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA BÁSICA DO ECAT SEGUNDO A FÁBRICA DE CATALISADORES S.A.

Nome Químico	% Peso / Peso 1 ⁽¹⁾
Óxido de Silício	25,0 a 60,0
Óxido de Alumínio	25,0 a 55,0
Vanádio	0,0 a 10,0
Óxidos de terras-raras	0,2 a 2,0
Níquel	0,0 a 1,5
Ferro	0,0 a 0,1
Cobre	0,0 a 0,1
Carbono	0,0 a 0,01
Antimônio	0,0 a 0,03

FONTE: FARIA (2012).

2.2 CATALISADOR

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

A maioria dos catalisadores utilizados no processo de FCC é composta de um aluminossilicato cristalino (uma zeólita), uma alumina, uma argila (usualmente caulim) e um ligante (geralmente um sol de sílica), apresentando-se sob a forma de microesferas com um tamanho médio de partícula da ordem dos 60 µm (AL-KHATTAF, 2002; COSTA, 2009).

¹ (% Peso / Peso 1) significa peso do composto por peso unitário de catalisador de equilíbrio.

As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (BOND, 1987; GUISET, 2004).

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

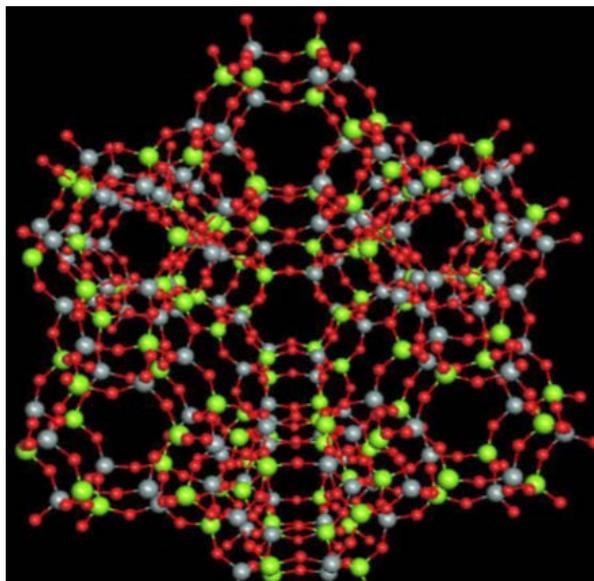
A maioria das reações de hidrocarbonetos são apenas catalisadas por centros protônicos (centros ácidos). A atividade dos centros depende de sua localização (acessibilidade), da sua força (um centro é tanto mais ativo quanto mais forte) e da sua proximidade. O número máximo de centros ácidos é igual ao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

A estrutura das zeólitas é constituída por átomos de Si e Al ligados entre si por ligações de oxigênio, sendo comumente chamados de aluminossilicatos. Cada átomo de Si e Al está contido num tetraedro, com quatro átomos de oxigênio nos vértices. (AFONSO, 2003).

As formas como os tetraedros se ligam entre si originam uma multiplicidade de arranjos. A zeólita Y apresenta uma estrutura tridimensional do tipo faujasita, na qual é possível identificar duas unidades estruturais básicas, a cavidade sodalita e os duplos prismas hexagonais. A combinação destas estruturas resulta na formação da célula unitária que, por repetição, gera a rede cristalina da zeólita Y (GUISET, 2004).

A FIGURA 1 apresenta a estrutura porosa faujasita, com destaque para a supercavidade central formada pelas unidades estruturais básicas. A cor verde representa os átomos de silício, a cor cinza representa os átomos de alumínio e a cor vermelha representa os átomos de oxigênio. A cavidade sodalita e a supercavidade apresentam um diâmetro interno de, respectivamente, 7,4 Å e 13 Å (BORGES, 2011).

FIGURA 1 - ESTRUTURA POROSA DA ZEÓLITA Y.



FONTE: BORGES (2011).

A partir do início da aplicação em processos de craqueamento de petróleo, em 1962, as zeólitas chegaram à posição de catalisadores mais importantes e promissores na indústria química. O mecanismo desse catalisador funcionaria como uma “pinça” molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta (SHELDON, 1997).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, tais sejam (GUISNET; RIBEIRO, 2004; XU et al., 2006):

- alta área superficial e capacidade de adsorção;
- propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias - primas usadas na indústria;
- complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.

Está bem estabelecido que a presença de terras raras em zeólitas Y é responsável por melhorar sua acidez, atividade catalítica e estabilidade térmica. A estabilidade térmica do catalisador é bastante importante uma vez que o catalisador é usualmente exposto a altas temperaturas de processo, principalmente na etapa de regeneração. A estabilidade da zeólita depende também da razão Si/Al e de como é formada sua estrutura (XU et al., 2006).

2.3 DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES

O processo FCC produz coque que se deposita sobre a superfície do catalisador, assim como metais presentes no petróleo, principalmente níquel e vanádio, diminuindo suas propriedades catalíticas. A desativação do catalisador pode ser causada pela diminuição do número de sítios ativos, pela diminuição da qualidade dos sítios ativos e pela degradação na acessibilidade ao espaço do poro (HUDGES, 1984; MOULIJN; VAN DIEPEN; KAPTEIJN, 2001; CERQUEIRA et al., 2008; PINTO et al., 2010). Observando as referências é possível concluir que a desativação do catalisador de FCC ainda é um problema atual.

A respeito desta desativação existem quatro mecanismos básicos para sua ocorrência (AFONSO, 1990; CERQUEIRA et al., 2008):

- a) envenenamento: é definido como uma quimissorção forte de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios cataliticamente ativos. O veneno bloqueia os sítios ativos, induz mudanças na superfície ou ainda acarreta a formação de compostos quimicamente definidos.
- b) deposição de coque: é definido como sendo a deposição física de espécies da fase fluida para a superfície do catalisador (tanto suporte como fase ativa), acarretando com isso o bloqueio de poros e de sítios ativos.
- c) sinterização do suporte/fase ativa (sintering - thermal degradation): a desativação dos catalisadores induzida pelo calor é o resultado da perda da área catalítica devido ao crescimento de cristais da fase ativa, bem como da queda da área do suporte devido ao colapso do mesmo (por exemplo, a transformação da alumina a partir de 800 °C). Tais fenômenos são chamados de sinterização. Os processos de sinterização normalmente ocorrem a altas temperaturas, acima de 500 °C, e são geralmente aceleradas em presença de vapor d'água.

d) volatilização de componentes do catalisador: a volatilização direta de metais do catalisador não tem geralmente importância no processo catalítico (exceto no caso da combustão catalítica) posto que a temperatura de volatilização da maioria dos metais ultrapassa 1000 °C. Mais importante é a perda de componentes da fase ativa através da formação de compostos voláteis, tais como carbonilas, óxidos, sulfetos e haletos em meios contendo CO, NO, H₂S, HCl, etc.

2.3.1 Ação do vanádio sobre o catalisador

Este metal presente nas cargas pesadas deposita-se sobre o catalisador provocando grandes problemas, entre eles reações de desidrogenação e a degradação da estrutura zeolítica.

2.3.1.1 Desidrogenação

O vanádio é ativo nas reações de desidrogenação, causando desta forma, o aumento na produção de coque (CERQUEIRA et al., 2008).

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

- Cracking do n-heptano, que conduz a alcenos leves muito reativos;
- Transformação dos alcenos leves em hidrocarbonetos benzênicos através de uma sucessão de etapas de oligomerização-cracking, ciclização e transferência de hidrogênio;
- Formação de hidrocarbonetos bi-aromáticos, tri-aromáticos, etc., por diferentes vias:

a) Alquilação dos hidrocarbonetos benzênicos por alcenos, seguida de

- etapas de ciclização, rearranjo e transferência de hidrogênio;
- b) Condensação de hidrocarbonetos benzênicos, seguida de reações de ciclização e transferência de hidrogênio;
 - c) Condensação de espécies ciclopentadiênicas, intermediárias da aromatização dos alcenos leves, seguida de etapas de rearranjo e transferência de hidrogênio;
 - d) Acoplamento desidrogenante de aromáticos.

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

2.3.1.2 Degradação da estrutura zeolítica:

O vanádio depositado pela carga do catalisador provoca a degradação da estrutura zeolítica e, portanto, a diminuição da atividade catalítica (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Ao chegar ao regenerador o vanádio se oxida formando pentóxido de vanádio (V_2O_5), uma espécie conhecida por migrar a partir do catalisador de equilíbrio para as partículas novas adicionadas. H_2VO_4 gasoso e V_2O_4 líquido são considerados como sendo as formas estáveis do vanádio durante esta fase (SANDOVAL-DÍAZ; MARTÍNEZ-GIL; TRUJILLO, 2012).

O mecanismo pelo qual o vanádio ataca o catalisador de FCC é pela neutralização dos sítios ácidos ou pela destruição dos componentes zeolíticos. Ambos os efeitos são responsáveis pela ação negativa sobre o desempenho do catalisador (SANDOVAL-DÍAZ; MARTÍNEZ-GIL; TRUJILLO, 2012).

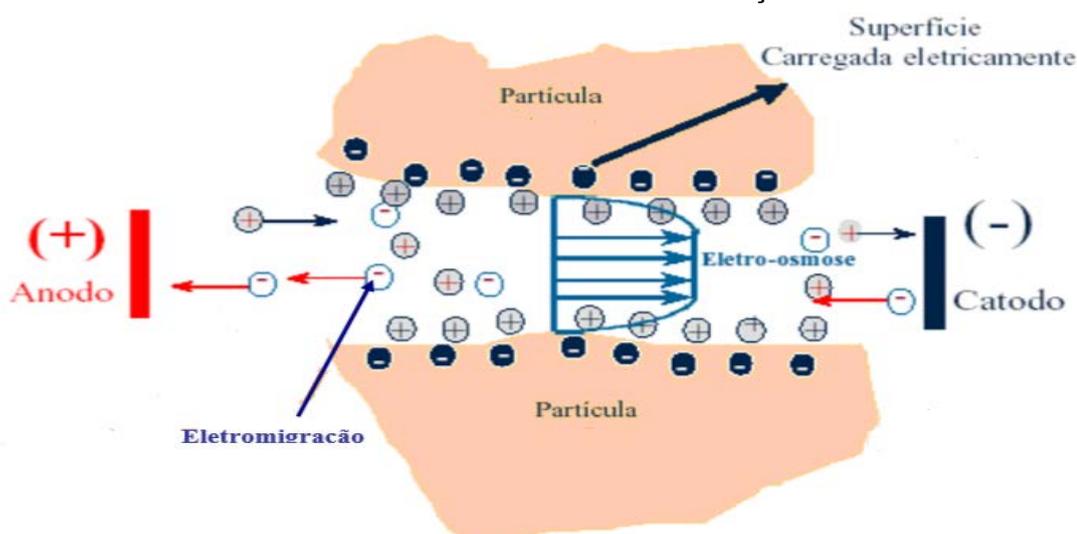
2.4 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

A remediação eletrocínética, também chamada de processamento eletrocínético do solo, eletromigração, descontaminação eletrocínética, ou

eletrocorreção, pode ser usada para separar (extrair) metais e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos (ACAR et al., 1995).

Em resumo aplica-se ao solo uma corrente direta de baixa intensidade ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro mediante a introdução de placas de eletrodos (BAPTISTA, 2005). Os contaminantes são então mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas como mostra a FIGURA 2. Algumas variações desta técnica envolvem a extração direta dos íons metálicos já na forma de metal sendo que outras envolvem a extração dos íons metálicos utilizando um processo posterior de resinas de troca iônica. A remediação eletrocinética também pode ser usada para retardar ou prevenir a migração e/ou difusão de contaminantes, direcionando-os para pontos específicos e desviando-os de lençóis freáticos (PEDRALOZZI, 2004).

FIGURA 2 - ELETROOSMOSE E ELETROMIGRAÇÃO DE ÍONS.



FONTE: ACAR e ALSHAWABKEH (1996).

Os fenômenos que comandam os processos eletrocinéticos são: eletromigração; eletroosmose; eletroforese; eletrólise; advecção; convecção e difusão.

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

- **Eletroforese:** movimento da fase sólida (partículas em suspensão) ou líquida descontínua contida em uma fase líquida ou gasosa contínua sob a ação de um campo elétrico externo.
- **Eletromigração:** se as espécies carregadas são íons, a eletroforese é denominada eletromigração ou migração iônica. Esta migração é regida pela Lei de Coulomb: “As partículas ou íons de carga positiva migram para o pólo negativo (cátodo) e moléculas ou íons de carga negativa vão para o pólo positivo (ânodo)”.
- **Eletroosmose:** movimento da fase líquida devido a uma diferença de potencial elétrico externo aplicado a uma fase sólida contínua que contém a fase líquida.
- **Advecção:** mecanismo de transporte ocasionado pelo fluxo de água, que provoca o movimento dos contaminantes presentes na direção das linhas de fluxo com uma velocidade que, em princípio, é igual à velocidade média linear da água e sem alterar sua concentração na solução.
- **Convecção:** fenômeno de movimento do fluido que pode ser natural (de forças de empuxo) ou forçada (forças externas). Ocorre quando a massa é transportada entre o contorno de uma superfície e um fluido que se move ou entre dois fluidos que se movem quando são relativamente imiscíveis
- **Difusão:** devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, ocorre o transporte de contaminantes por difusão molecular.
- **Eletrólise:** Wilson et al. (1995) descreveram o processo de eletrólise como o fenômeno em que os cátions migram em direção ao eletrodo negativo (cátodo), onde geralmente, íons OH^- e gás hidrogênio são formados por redução eletrolítica da água e ânions migram em direção ao eletrodo positivo (ânodo), onde geralmente, íons H^+ e gás oxigênio são formados por oxidação eletrolítica da água. Além disso, ocorre transporte difusivo de íons devido aos gradientes de concentração gerados pelas reações de eletrólise e pelas reações entre os íons H^+ e OH^- e as várias espécies presentes no sistema.

Muitos pesquisadores têm focado seus estudos na remoção de contaminantes por eletroosmose (LI; NERETNIEKS, 1997). Mas, o transporte dos

contaminantes é geralmente regido pela eletroosmose e eletromigração (PUPPALA et al., 1997). Algumas reações afetam a remediação eletrocinética negativamente, por exemplo, a reação de eletrólise da água nos eletrodos geralmente em meio ácido (pH 2-3) no ânodo e meio alcalino (pH 10-12) no cátodo (REDDY; SHIRANI, 1997).

Nestas situações, o pH baixo próximo ao ânodo promove a dessorção de metais pesados e outros cátions. Ao contrário, o alto pH próximo ao cátodo resulta na precipitação de cátions (HICKS; TONDORF, 1994).

Estas reações de precipitação podem ser retardadas por diferentes técnicas, como por exemplo: usando soluções ácidas (ácido acético, ácido cítrico, ácido clorídrico etc.) ou agentes complexantes (ciclopentano, ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) etc.) e eletrodos especiais e membranas (PUPPALA et al., 1997).

2.4.1 Primeiras aplicações

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

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

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

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

Conseqüentemente, o workshop sobre tratamento eletrocinético e suas aplicações em engenharia ambiental para remediação de resíduos perigosos realizada em Seattle, EUA, em 1986, foi assim patrocinado pela Engenharia de Resíduos Perigosos do Laboratório da Agência de Proteção Ambiental dos EUA e organizado pelo Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Washington para investigar o potencial de remediação eletrocinética de resíduos perigosos. Uma extensa pesquisa na remediação eletrocinética de solos contaminados foi estimulado pelo resultado do workshop. As pesquisas sobre remediação eletrocinética de depósitos de resíduos perigosos foi iniciado durante início de 1980 em quatro universidades norte-americanas, com base em suas pesquisas anteriores sobre fenômenos eletrocinéticos e fenômenos de fluxo acoplados em solos (YEUNG, 2011).

2.4.2 Catalisadores desativados de FCC

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

2.4.2.1 Estudos desenvolvidos em solo (VALT, 2012):

a) Estudo da remediação eletrocinética de resíduos industriais contaminados com chumbo (PEDRAZZOLI, 2004): foram avaliados os perfis de pH, potencial elétrico, concentração e suas variações com o tempo ao longo de um reator eletrocinético em sistema submetido a condição de campo elétrico constante. Os perfis de pH obtidos indicaram alcalinização na região catódica e acidificação na região anódica. Como consequência, ocorreu um processo de precipitação dos íons metálicos que migraram para esta região catódica, favorecendo a remoção dos íons metálicos por bombeamento.

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

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

Deste modo, o desenvolvimento destes estudos proporcionou a implementação do teste de bancada e flexibilidade para executar experimentos de remediação eletrocinética em catalisadores e não apenas em solos contaminados (VALT, 2012).

2.4.2.2 Estudos desenvolvidos em catalisadores de FCC

- a) Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética (BAPTISTA, 2005): visou-se avaliar o potencial de reutilização do catalisador após a remoção dos metais níquel e vanádio. Como eletrólito foram empregados água deionizada (como branco) e diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico, com e sem aplicação de campo elétrico. Chumbo foi utilizado como anodo e aço inox como catodo. Foi observado que a maior remoção de metais ocorreu para a concentração de eletrólito ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} .
- b) Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis (CREPLIVE, 2008): foram aplicados campo elétrico e lavagem do catalisador com eletrólito (solução de ácido sulfúrico 1 mol/L). Constatou-se que a melhor forma de tratamento seria aquela em que o catalisador ficou imerso previamente no eletrólito (24 horas) com posterior aplicação de campo e passagem de eletrólito por 48 horas.
- c) Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo (VALT, 2012): o catalisador desativado proveniente de uma unidade de FCC foi tratado através de remediação eletrocinética com diferentes eletrodos e eletrólitos e então testado como adsorvente de dióxido de carbono e como catalisador de craqueamento de petróleo. Os testes de atividade catalítica revelaram uma recuperação de 6% de sua capacidade para o catalisador remediado, indicando ainda uma maior seletividade do catalisador remediado para a formação de olefinas leves como propeno e eteno. Concluiu-se que ocorreu um desempenho favorável do catalisador remediado como adsorvente de dióxido de carbono e também novamente como catalisador no processo de FCC. Observou-se que a remediação com ácido sulfúrico proporcionou um melhor resultado do que a remediação com citrato de sódio para a remoção de vanádio.

Através destes estudos desenvolvidos pelo grupo, foi possível perceber quais seriam as melhores condições a serem adotadas para que o experimento

obteve-se um maior percentual de remoção de contaminantes. Desta forma, neste trabalho utilizou-se como eletrólito o ácido sulfúrico, como observado por Baptista (2005) e Valt (2012) com a melhor forma de tratamento do catalisador com imersão prévia no eletrólito por 24 horas e com posterior aplicação de campo e passagem de eletrólito por 48 horas como observado por Creplive (2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia a ser utilizada no estudo da remediação eletrocinética, definindo as condições experimentais e os materiais e métodos necessários.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 Catalisador

O catalisador desativado disposto no interior do reator, foi cedido por uma das refinarias da PETROBRAS.

3.1.2 Reator

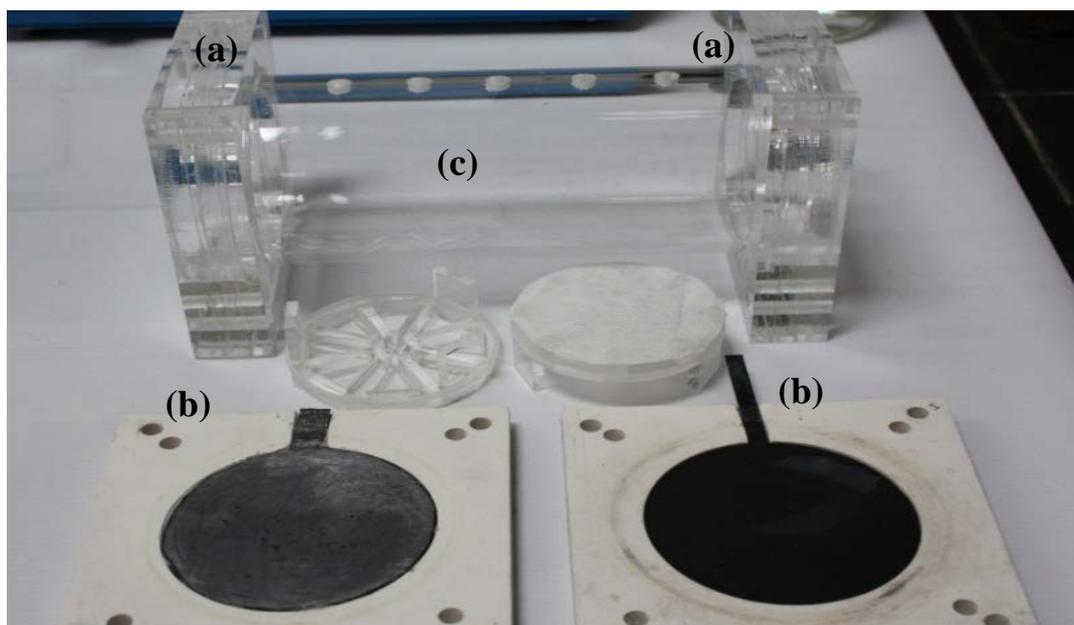
O reator que foi utilizado neste trabalho, observado na FIGURA 3 e FIGURA 4, foi construído segundo o modelo de Yeung et al. (1997).

FIGURA 3 – REATOR ELETROQUÍMICO PREPARADO.



FONTE: O autor (2014).

FIGURA 4 – VISTA DOS COMPONENTES DO REATOR ELETROQUÍMICO



FONTE: SANCHES (2013).

LEGENDA:(a) Câmaras de extremidade.

(b) Bases contendo os eletrodos de chumbo (à esquerda) e Ti/Ru-Ir (à direita).

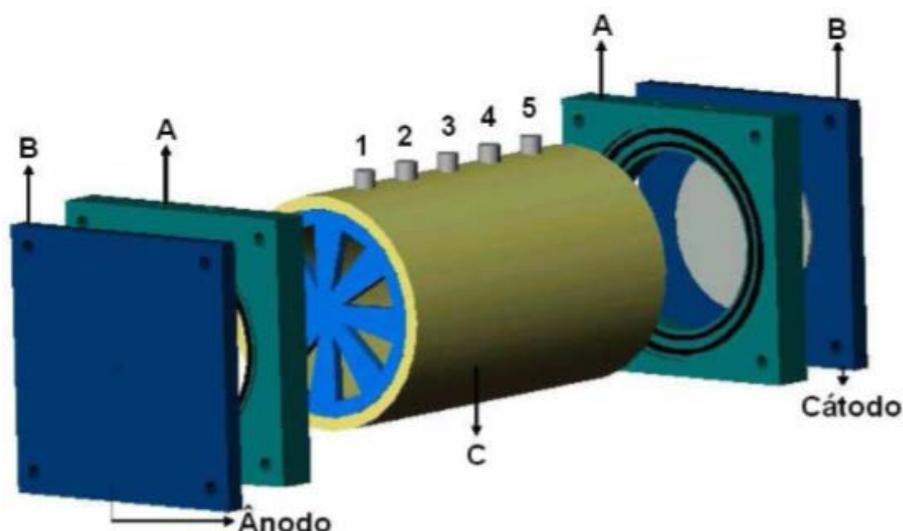
(c) Corpo do reator eletrocinético.

O corpo do reator foi construído em acrílico para visualização da amostra contida (catalisador), possuindo as seguintes dimensões: 4,5 cm de diâmetro interno e 22 cm de comprimento. Em cada batelada foram tratadas cerca de 600 g de catalisador. As placas metálicas para os eletrodos foram cortadas em forma de raquete de modo a permitir melhor contato elétrico.

Foram feitos cinco furos no corpo do reator para inserção de tubos de teflon poroso de modo a permitir, quando necessárias, as retiradas de amostragens de eletrólito. O reator eletrocinético tem como principal característica a facilidade de troca do ânodo e do cátodo, a fim de garantir a execução da parte experimental proposta.

A FIGURA 5 apresenta um desenho expandido do reator.

FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DO REATOR ELETROQUÍMICO



FONTE: PEDRAZZOLI (2004).

LEGENDA: (a) Câmaras de extremidade anódica e catódica.
 (b) Bases contendo os eletrodos.
 (c) Corpo do reator.
 1, 2, 3, 4 e 5 pontos de coleta

3.1.3 Eletrólito

No estudo realizado por Sanches (2013), selecionou-se meios ácidos e básicos através da análise da tabela de potencial eletroquímico de redução do O_2 e H_2 , que prevê maior sobrepotencial de redução para H_2 em meio alcalino e maior sobrepotencial de oxidação para O_2 em meio ácido.

Concluiu-se com os trabalhos de Baptista (2005), Creplive (2008) e Valt (2012) que a utilização do ácido sulfúrico como eletrólito apresentou a melhor condição experimental removendo maior quantidade de metal.

Desta forma, o eletrólito utilizado neste trabalho foi o ácido sulfúrico nas seguintes concentrações: $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1.4 Eletrodos

O tipo de material necessário em processos eletrolíticos varia desde eletrodos que apresentam baixo sobrepotencial até aqueles que apresentam alto sobrepotencial para a reação de interesse. Na maioria desses processos, o uso de um ânodo com baixo sobrepotencial leva a considerável redução de custos, pois reduz a diferença de potencial operacional da célula (ANDRADE *et al.*, 2004). Em

alguns processos eletrolíticos, entretanto, é desejável que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio seja o mais alto possível.

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

A partir dos experimentos observou-se que os materiais para eletrodo com melhor performance e que, portanto, foram utilizados neste trabalho são:

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

3.1.5 Bomba dosadora

O fluxo do eletrólito foi obtido por meio de uma bomba dosadora peristáltica (MILAN Ind. Brasileira, modelo 204). Adotou-se uma vazão aproximada de 60 mL/h para a alimentação do reator ao longo de todo o experimento.

3.1.4 Fonte de alimentação

A fonte de alimentação utilizada foi da marca Minipa modelo MPL-1305M. Os potenciais aplicados foram: 5 V; 8 V e 11 V.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Caracterização do catalisador

Neste trabalho foi avaliado a composição do catalisador antes e após a técnica de remediação eletrocinética para cálculo da eficiência de remoção dos contaminantes de interesse.

3.2.1.1. Espectroscopia de fluorescência de raios X

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, também conhecida como Espectrometria de Raios-X, é considerada uma das técnicas de maior potencial para análises da composição e análises de traços (impurezas) em materiais tanto no estado sólido como no estado líquido. Tem a grande vantagem de ser uma técnica rápida, de grande precisão e sensibilidade.

O princípio básico da Espectrometria de Raios-X é que todo elemento atômico emite uma radiação característica deste elemento (radiação fluorescente na região de raios-X) quando excitado por uma radiação eletromagnética de alta energia. A detecção desta radiação característica é realizada por um sistema composto de um cristal analisador e detector de radiação.

Neste trabalho o catalisador foi prensado a fim de se obter uma pastilha para determinar a concentração dos elementos presentes no mesmo por meio da técnica de Fluorescência de Raios X. A seguir está descrito o procedimento para a preparação da pastilha:

- Faz-se a moagem de uma pequena quantidade do catalisador (aproximadamente 30 g) em um moinho de Carbetto de Tungstênio;
- Pesa-se 7 g do catalisador moído (com erro máximo de $\pm 0,0001$ g) e adiciona-se 20% do total da amostra de um aglomerante inerte (cera orgânica), ou seja, para 7 g de catalisador adiciona-se 1,4 g de aglomerante;
- Homogeniza-se a mistura de catalisador e aglomerante;
- Prensa-se a mistura em uma prensa PFAFF com uma pressão de até 40 tf/cm².

A pastilha prensada é levada ao equipamento para realizar a leitura da concentração de todos os elementos presentes nas amostras.

Para a caracterização do catalisador de equilíbrio foi realizada análise de Fluorescência de Raios X, cujos resultados foram utilizados na caracterização inicial e final do catalisador (antes e após a remediação). A análise foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR - UFPR), em um aparelho marca Philips, modelo PW 2400.

3.2.2. Montagem do experimento

A montagem dos experimentos compreendeu as seguintes etapas:

- a) Preparação da solução de ácido sulfúrico (eletrólito);
- b) Preenchimento do reator com catalisador (aproximadamente 600 gramas);
- c) Preenchimento do reator com eletrólito a partir da câmara anódica. O catalisador deve permanecer em repouso com eletrólito durante 24 horas para remover o ar do catalisador, garantir que o eletrólito penetre nos poros do catalisador e evitar caminhos preferenciais;
- d) Regular a fonte de alimentação de acordo com o potencial desejado e ligar os eletrodos à mesma (acoplamento dos contatos elétricos da fonte com os eletrodos);
- e) Acionamento da bomba peristáltica sendo que o eletrólito foi bombeado até a câmara anódica com o auxílio de uma mangueira de silicone e retirado pela câmara catódica. A vazão de bombeamento foi medida experimentalmente com o auxílio de um cronômetro e uma pequena proveta, regulando-se assim a entrada do eletrólito;
- f) Ligar a fonte para fornecimento de potencial ao sistema;
- g) Coleta de amostras nos tempos de remediação de 0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 18 h, 20 h, 22 h, 24 h, 26 h, 28 h, 42 h, 44 h, 46 h e 48 h para medida de pH no ponto 1 e na câmara catódica; e
- h) Leitura de corrente a cada coleta de amostra.

Decorridas as 48 horas de remediação, ainda com o potencial ligado, bombeou-se água destilada no reator para a remoção dos metais que já foram desorvidos no eletrólito, procedendo-se então à secagem do material em estufa a 45 °C por 48 h.

3.2.3 Planejamento experimental

Para que os objetivos desse trabalho fossem alcançados fez-se necessário o cumprimento das seguintes etapas:

- Planejamento Experimental: especificou-se as variáveis a serem estudadas e definiu-se os valores que tais variáveis iriam assumir nas corridas experimentais e quais dados de respostas seriam obtidos;
- Preparação e realização dos experimentos: após o ajuste das variáveis de acordo com o planejamento experimental, realizou-se os experimentos e obtiveram os resultados necessários;
- Tratamento dos dados obtidos: com os dados provenientes das corridas experimentais, ajustou-se a função que relaciona as respostas desejadas com as variáveis especificadas.

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado possibilita, além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, a redução de tempos de análise e dos custos envolvidos (MONTGOMERY, 2009).

Devido a inexistência de modelos matemáticos que se adaptem ao sistema e de sua complexidade, optou-se pela utilização de técnicas estatísticas para a obtenção das respostas desejadas como funções empíricas das variáveis escolhidas. A técnica utilizada foi o planejamento estatístico fatorial.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, em que as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo. Esses delineamentos permitem a avaliação em separado dos efeitos individuais e dos efeitos de interação dos fatores num experimento (MONTGOMERY, 2009).

3.2.3.1 Planejamento fatorial com pontos centrais

Em um planejamento experimental para ajustar um modelo de segunda ordem, quando se está interessado em detectar curvatura na função resposta, utiliza-se de um planejamento em 3 níveis. Sendo que, o modelo de regressão é dado pela equação (1) (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (1)$$

Sendo,

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{12}, \beta_{11}, \beta_{22}$ representam os coeficientes do polinômio;
 x_1 e x_2 são os fatores experimentais; e
 ε é o erro experimental.

Entretanto, alguns pontos precisam ser considerados (CALADO; MONTGOMERY, 2003):

- Planejamento 3^k não é a maneira mais eficiente de modelar uma relação quadrática; as superfícies de respostas são alternativas superiores;
- Planejamento 2^k com pontos centrais é uma excelente maneira de se obter uma indicação de curvatura.

O planejamento 2^k com pontos centrais consiste em adicionar um ponto de experimentação no nível x_0 (0,0) intermediário aos níveis (-1, +1), para os fatores x_j ($i = 1, 2, \dots, k$). Nesse caso, assume-se que os k fatores sejam quantitativos. Segundo Montgomery (1991), os pontos centrais são utilizados para conservar a linearidade dos efeitos provocados pelos fatores no experimento, assim como, para se estimar os erros experimentais, sem influenciar os efeitos produzidos pelos fatores nas respostas.

A mesma equação pode ser escrita na forma matricial como:

$$\underline{Y} = X \cdot \underline{\beta} + \underline{\varepsilon} \quad (2)$$

Sendo,

Y o vetor das respostas;
 β o vetor dos coeficientes;
 X a matriz das variáveis; e
 ε o vetor do erro aleatório.

Para a obtenção da matriz dos coeficientes será utilizado o método dos mínimos quadrados, a significância dos coeficientes será avaliada mediante os

testes t e F da ANOVA (técnica estatística de análise de variância) e a significância do ajuste pelo coeficiente de correlação múltipla (R^2).

3.2.4 Variáveis

Para este trabalho foram selecionados 2 fatores (variáveis) para avaliar a influência na remoção dos contaminantes em estudo. Esses fatores foram:

- Concentração do eletrólito;
- Potencial aplicado.

Todas as variáveis devem estar codificadas de acordo com a técnica do planejamento fatorial 2^k com pontos centrais. Os valores referentes aos níveis -1, 0 e 1 estão codificados na TABELA 2.

Geralmente, recomenda-se utilizar de dois a cinco pontos centrais (CALADO; MONTGOMERY, 2003) ao planejamento. Logo, neste trabalho adicionou-se o número mínimo de pontos centrais recomendados (dois pontos) devido aos experimentos demandarem um maior tempo de execução e uma quantidade considerável de catalisador, sendo este fornecido pela PETROBRAS em quantidade limitada.

TABELA 2 - VARIÁVEIS CODIFICADAS

Variável	-1	0	1
Conc. H ₂ SO ₄ (mol/L)	0,5	0,75	1,0
Potencial (V)	5	8	11

FONTE: O autor (2014).

A matriz de planejamento, descrita na TABELA 3, foi obtida com a utilização de um programa estatístico.

TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO CODIFICADA

Corrida Experimental	Concentração H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹)	Potencial Aplicado (V)
1	-1 (0,5 mol/L)	-1 (5 V)
2	-1 (0,5 mol/L)	1 (11 V)
3	1 (1,0 mol/L)	-1 (5 V)
4	1 (1,0 mol/L)	1 (11 V)
5	-1 (0,5 mol/L)	0 (8 V)
6	1 (1,0 mol/L)	0 (8 V)
7	0 (0,75 mol/L)	-1 (5 V)
8	0 (0,75 mol/L)	1 (11 V)
9	0 (0,75 mol/L)	0 (8 V)
10	0 (0,75 mol/L)	0 (8 V)

FONTE: O autor (2014).

Cada linha da matriz de planejamento corresponde a uma corrida experimental que deve ser realizada para obtenção da matriz resposta (Y).

3.2.5 Análise Estatística

O tratamento dos dados experimentais consiste na estimação do vetor β da equação de ajuste proposta e avaliação da sua significância estatística, bem como a qualidade do ajuste. Para estimar os coeficientes (vetor β) dos polinômios de primeira e segunda ordem aplicou-se o método dos mínimos quadrados ordinários (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996; GALDÁMEZ, 2002).

A técnica estatística de análise de variância (ANOVA) foi utilizada para testar a hipótese nula de que os parâmetros sejam nulos, ou seja, $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$, contra a hipótese alternativa de que pelo menos um dos coeficientes seja diferente de zero. Para isto fez-se um teste F na ANOVA.

A significância de cada coeficiente é dada pelo valor-p em um teste "t" de *Student*. E, finalmente, a qualidade do ajuste é dada pelo coeficiente de determinação R^2 . Uma breve descrição do método dos mínimos quadrados ordinários é realizada na sequência, bem como dos testes estatísticos usados para avaliar a significância.

3.2.5.1 Método dos Mínimos Quadrados

O método dos mínimos quadrados é usado na regressão para estimar os coeficientes ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$) dos polinômios usados na modelagem da resposta (otimização), de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja o mínimo possível. Qualquer um dos modelos matemáticos pode ser tratado matricialmente. O procedimento é baseado nos conceitos apresentados pela literatura de projetos experimentais (GALDÁMEZ, 2002; KAMINARI, 2002). Da equação (3) tem-se que:

$$\underline{\varepsilon} = \underline{Y} - X \cdot \underline{\beta} \quad (3)$$

A equação (4) representa a forma matricial de um polinômio de n observações disponíveis (n representa os pares de informações $(y_1, x_1), (y_2, x_2), (y_3, x_3), \dots, (y_n, x_n)$).

$$\underline{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad \underline{Y} = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} \quad X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nk} \end{bmatrix} \quad \underline{\beta} = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix} \quad (4)$$

Nesse caso, \underline{Y} é o vetor das respostas observadas ($n \times 1$), X é uma matriz ($n \times k+1$) formada com os valores experimentais dos fatores, $\underline{\beta}$ é o vetor dos coeficientes ($k \times 1$) e $\underline{\varepsilon}$ é um vetor que representa os erros aleatórios dos experimentos ($n \times 1$). O resíduo ε_i deve seguir, aproximadamente, a distribuição de probabilidade normal com média zero e variância σ^2 , $N(0, \sigma^2)$ (BOX; HUNTER, 1957).

O objetivo principal de resolver as equações normais é determinar o vetor $\underline{\beta}$ que minimiza a função de mínimos quadrados que é o vetor dos parâmetros estimados. O resultado é dado pela equação (5).

$$\underline{\beta} = (X'X)^{-1} X'Y \quad (5)$$

3.2.5.2 Análises de variância e testes de significância

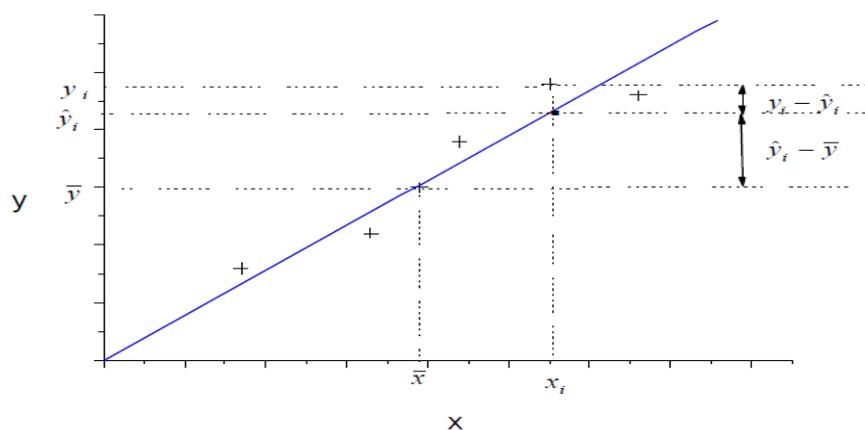
Conforme o planejamento de experimentos, o resultado das análises de dados são disposto em um quadro denominado quadro de análise de variância (ANOVA). A análise de variância é uma técnica que pode ser usada para determinar se as médias de duas ou mais populações são iguais. O teste se baseia numa amostra extraída de cada população. O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum: todas as suas previsões [ou predições, como se diz na estatística, Neto, Scarminio e Bruns (1996)] coincidiriam com os resultados observados.

O procedimento usual de avaliação do desempenho de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à média global.

Como mostra a FIGURA 6, o desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações, $(y_i - \bar{y})$, pode ser decomposto em duas parcelas:

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (6)$$

FIGURA 6 - DECOMPOSIÇÃO DO DESVIO EM RELAÇÃO À MÉDIA GLOBAL, $(y_i - \bar{y})$, NA SOMA DAS PARCELAS $(y_i - \hat{y}_i)$ E $(\hat{y}_i - \bar{y})$.



FONTE: NETO, SCARMINIO e BRUNS (1996).

A primeira parcela, $(\hat{y}_i - \bar{y})$, representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto em questão, \hat{y}_i , em relação à média global, \bar{y} . A segunda parcela é a diferença entre o valor observado e o valor predito. Num modelo bem ajustado essa diferença deve ser pequena, o que significa dizer, em termos da equação (6), que o desvio $y_i - \bar{y}$ deve ser aproximadamente igual ao desvio $(\hat{y}_i - \bar{y})$. Isso é outra maneira de dizer que as previsões estão em boa concordância com as observações.

Esta comparação de desvios pode ser apresentada em termos quantitativos. Elevando a equação (6) ao quadrado e em seguida fazendo o somatório de todos os pontos tem-se as equações (7) e (8):

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum [(\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i)]^2 \quad (7)$$

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + 2\sum (\hat{y}_i - \bar{y})(y_i - \hat{y}_i) + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (8)$$

Mas o somatório dos produtos $\sum (\hat{y}_i - \bar{y})(y_i - \hat{y}_i)$ é igual a zero, porque a soma dos desvios é nula, o que reduz a equação a:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (9)$$

Estas somas de quadrados de desvios costumam ser chamada de somas quadráticas (SQ). A equação (9) pode ser descrita numa notação mais compacta, conforme mostra a equação (10).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (10)$$

Sendo,

SQ_T a soma quadrática total;

SQ_R a soma quadrática devido à regressão; e

SQ_r a soma quadrática devido aos resíduos.

Uma parte da variação total das observações y_i em torno da média é descrita pela equação de regressão e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo.

Isso pode ser quantificado por meio da seguinte razão:

$$R^2 = \frac{\text{Variação_explicada}}{\text{Variação_total}} \quad (11)$$

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (12)$$

O maior valor possível para o R^2 (coeficiente de correlação múltipla ao quadrado) é 1 ($0 < R^2 < 1$), e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e portanto, toda a variação em torno da média for explicada pelo modelo. Quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados, R^2 indica a qualidade do ajuste.

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados (p), isto é, $(n - p)$. Logo, o número de graus de liberdade da soma quadrática devido à regressão é o número de parâmetros menos 1, $(p - 1)$.

Dividindo as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade obtêm-se as médias quadráticas (MQ). A seguir apresenta-se a TABELA 4 com uma análise ANOVA:

TABELA 4 - TABELA DE ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p-1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
Resíduos	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n-p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
Total	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	$n-1$	-

FONTE: NETO, SCARMINIO e BRUNS (1996).

Utiliza-se as médias quadráticas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Um teste usual de significância do modelo ajustado é verificar a seguinte hipótese nula e alternativa:

- ✓ H_0 : todos os β_i (com exceção de β_0) são iguais a zero;
- ✓ H_1 : pelo menos um β_i (além de β_0) é diferente de zero.

Para tal, calcula-se o valor da estatística F (distribuição F de Snedecor) dada por:

$$F = \frac{SQ_R / (p - 1)}{SQ_r / (n - p)} = \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (13)$$

Se H_0 é verdadeira, a estatística F segue a distribuição F com $(p - 1)$ e $(n - p)$ graus de liberdade no numerador e denominador, respectivamente.

A seguir, compara-se o valor de F calculado com o valor da estatística F $(p-1, n-p)$ tabelado no nível de confiança desejado. Se o valor calculado é maior que o tabelado, então a hipótese nula é rejeitada. Em outras palavras, tem-se a evidência estatística suficiente para nos fazer acreditar na existência de uma relação linear entre as variáveis Y e X. Pode-se concluir também que a porção de variabilidade explicada pelo modelo é muito maior que a não explicada.

Conforme foi descrito percebe-se a utilidade do teste F para testar a significância do modelo ajustado. Fatores que possuem razão da estatística F menor que a crítica não causam efeito algum sobre a média, ou seja, não afetam a resposta.

Para determinar a importância de um coeficiente individual (β_i) num modelo de regressão, usa-se um teste baseado na estatística t de *Student*. Um teste usual é testar a seguinte hipótese nula e alternativa:

$$H_0 : \beta_i = 0 \quad \text{se} \quad |t_i| \leq t_{(\alpha/2; n-p)}$$

$$H_1 : \beta_i \neq 0 \quad \text{se} \quad |t_i| > t_{(\alpha/2; n-p)}$$

Sendo p os parâmetros do modelo ajustado, n o tamanho da amostra e α o nível de significância.

Para tal, calcula-se o valor da estatística t (distribuição t de Student) dada por:

$$t = \frac{\beta_i}{S_{\beta_i}} \quad (14)$$

Sendo,

S_{β_i} o desvio padrão da estatística β_i .

Comparando-se o valor calculado com o valor da variável aleatória t de *Student* (tabelado), t_{α} , onde este valor é tirado da coluna correspondente a $t_{\alpha/2}$ associado a $(n-p)$ graus de liberdade, rejeita-se ou aceita-se a hipótese nula.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para o percentual de remoção de vanádio nas diversas corridas experimentais. Com base nesses resultados e de acordo com o método de mínimos quadrados é apresentada a equação empírica ajustada para esses resultados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO

Devido ao planejamento apresentar dez corridas experimentais, necessitando assim de uma quantidade aproximada de 6,00 kg de catalisador, utilizou-se dois lotes diferentes do mesmo catalisador. Desta forma, realizou-se a análise de FRX para ambos os catalisadores, sendo que o 1º lote de catalisador foi destinado aos experimentos 1 a 6 e o 2º lote de catalisador aos experimentos 7 a 10.

A caracterização dos catalisadores de equilíbrio é apresentada na TABELA 5.

TABELA 5 - CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO 1º E 2º LOTES ATRAVÉS DE FRX.

Catalisador	Concentração %	
	Lote 1	Lote 2
SiO ₂	43,891	46,323
Al ₂ O ₃	46,618	44,955
Fe ₂ O ₃	0,730	0,747
V ₂ O ₅	0,761	0,693
NiO	0,508	0,525
Na ₂ O	0,590	0,587
La ₂ O ₃	1,836	1,910
TiO ₂	0,350	0,323
P ₂ O ₅	0,535	0,544
SO ₃	0,067	0,069
K ₂ O	0,083	0,092
CaO	0,058	0,092
Sb ₂ O ₃	0,037	0,040
P.F	3,935	3,100

FONTE: O autor (2014).

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

Observou-se pela TABELA 5 que houve uma pequena variação nos percentuais de concentração dos componentes químicos entre os lotes.

4.2 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

A TABELA 6 apresenta a matriz de planejamento experimental executada.

TABELA 6 – MATRIZ DE PLANEJAMENTO

Corrida Experimental	Concentração H ₂ SO ₄ (mol/L)	Potencial Aplicado (V)
1	0,5	5
2	0,5	11
3	1,0	5
4	1,0	11
5	0,5	8
6	1,0	8
7	0,75	5
8	0,75	11
9	0,75	8
10	0,75	8

FONTE: O autor (2014).

De maneira geral, durante os ensaios experimentais, observou-se a mudança de cores no reator principalmente na câmara catódica.

Na FIGURA 7 e FIGURA 8 como exemplo, pode-se observar a mudança de cor verde para incolor após 20 h de experimento.

FIGURA 7 – MUDANÇA DE COR NA CÂMARA CATÓDICA APÓS 20 HORAS DE REMEDIAÇÃO – EXPERIMENTO 3.



FONTE: O autor (2014).

FIGURA 8 - MUDANÇA DE COR NA CÂMARA CATÓDICA APÓS 20 HORAS DE REMEDIAÇÃO – EXPERIMENTO 1.



FONTE: O autor (2014).

Na FIGURA 7, o eletrólito na câmara catódica, após 20 horas de remediação, apresentou a mesma cor do início do experimento. Observou-se ainda através da FIGURA 8 que o eletrólito apresentou uma transição de cores verde/amarelo, fenômeno que pode estar ocorrendo devido a formação de complexos dos metais presentes no catalisador.

Estes complexos podem estar contribuindo ainda para o aumento de depósitos no eletrodo de chumbo conforme verificado através da FIGURA 9.

FIGURA 9 – ELETRODO DE CHUMBO APÓS REMEDIAÇÃO.



FONTE: O autor (2014).

Esta deposição de complexantes formados prejudicam a eficiência do processo por agirem como uma barreira física, fazendo com que a corrente, durante a remediação, aumente apesar de uma mesma quantidade de vanádio ser removida.

4.3 PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO ÍON VANÁDIO

4.3.1 Resultados obtidos

Na TABELA 7 são apresentados os resultados de FRX para as corridas experimentais.

TABELA 7 – RESULTADOS DE FRX PARA AS CORRIDAS EXPERIMENTAIS.

continua

	Corrida Experimental									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	47,055	47,569	47,013	49,583	47,718	48,394	48,121	49,340	42,272	47,469
Al ₂ O ₃	45,131	44,974	45,184	42,386	44,494	43,950	44,234	42,533	42,456	44,824
Fe ₂ O ₃	0,668	0,640	0,632	0,536	0,647	0,646	0,614	0,532	0,604	0,622
V ₂ O ₅	0,586	0,600	0,624	0,565	0,608	0,539	0,604	0,558	0,576	0,599
NiO	0,528	0,496	0,532	0,536	0,535	0,543	0,541	0,526	0,462	0,513
Na ₂ O	0,443	0,421	0,434	0,316	0,423	0,360	0,390	0,308	0,437	0,411
La ₂ O ₃	0,467	0,296	0,407	0,204	0,343	0,373	0,290	0,204	0,786	0,262
TiO ₂	0,363	0,299	0,280	0,356	0,362	0,356	0,321	0,325	0,306	0,349

TABELA 8 – RESULTADOS DE FRX PARA AS CORRIDAS EXPERIMENTAIS.

	Corrida Experimental										conclusão
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
SiO ₂	47,055	47,569	47,013	49,583	47,718	48,394	48,121	49,340	42,272	47,469	
P2O5	0,283	0,273	0,278	0,227	0,261	0,356	0,321	0,224	0,371	0,259	
SO3	0,097	0,130	0,178	0,221	0,150	0,164	0,149	0,327	2,774	0,112	
K2O	0,089	0,070	0,066	0,048	0,064	0,072	0,072	0,074	0,052	0,081	
CaO	0,055	0,043	0,063	0,038	0,044	0,068	0,072	0,038	0,070	0,030	
Sb2O3	0,045	0,037	0,039	0,044	0,051	0,038	0,040	0,040	0,035	0,038	
P.F	4,190	4,150	4,270	4,940	4,310	4,260	4,320	4,970	8,250	4,430	

FONTE: O autor (2014).

Na TABELA 8 estão dispostos os valores de percentual de remoção de vanádio obtidos para as diversas corridas experimentais. O cálculo para obtenção dos percentuais foi realizado segundo a equação 15.

$$\% \text{ _remoção} = \frac{(\% \text{ _inicial}) - (\% \text{ _final}) \times 100}{\% \text{ _inicial}} \quad (15)$$

Sendo,

%_inicial o percentual do composto analisado no catalisador de equilíbrio (anterior à remediação); e

%_final o percentual do composto analisado no catalisador remediado (posterior à remediação).

Optou-se por apresentar os resultados na forma não codificada, embora o ajuste se refira à forma codificada, de modo a permitir uma melhor visualização das condições utilizadas nos experimentos realizados. Vale salientar que os experimentos 9 e 10 são referentes aos pontos centrais adicionados no planejamento.

TABELA 9 - RESULTADOS DE PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO VANÁDIO

Corrida Experimental	Concentração H ₂ SO ₄ (C) [mol/L]	Potencial Aplicado (P) [V]	Percentual de Remoção de Vanádio (R) [%]
1	0,5	5	22,99
2	0,5	11	21,15
3	1,0	5	18,00
4	1,0	11	25,75
5	0,50	8	12,26
6	1,0	8	22,22
7	0,75	5	12,84
8	0,75	11	19,48
9	0,75	8	16,88
10	0,75	8	13,56

FONTE: O autor (2014).

Analisando a TABELA 8 verificou-se que as taxas de menor e maior remoção foram de 25,75% (corrida experimental 4) e de 12,12% (corrida experimental 5) respectivamente.

4.3.2 Ajuste da eficiência de remoção como função das variáveis

Utilizando-se a técnica dos mínimos quadrados foram estimados os coeficientes para a equação seguinte:

$$R_V = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 P + \beta_{11} C^2 + \beta_{22} P^2 + \beta_{12} CP \quad (16)$$

Sendo,

R_V a quantidade removida de vanádio (%);

C a concentração de H₂SO₄ (mol.L⁻¹); e

P o potencial aplicado (V) e β os coeficientes.

Os coeficientes obtidos (β), bem como os respectivos erros-padrão, testes *t* de *Student* e níveis de significância foram obtidos por um software estatístico e encontram-se na TABELA 9.

TABELA 10 - COEFICIENTES ESTIMADOS.

Coeficiente	Variável relacionada	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de Student	Valor p
β_0	-	15,145	0,245	61,792	0,010
β_1	C	1,620	0,167	9,676	0,066
β_2	P	2,068	0,167	12,353	0,051
β_{11}	C^2	3,575	0,268	13,315	0,048
β_{22}	P^2	2,530	0,268	9,423	0,067
β_{12}	CP	2,398	0,205	11,691	0,054

FONTE: O autor (2014).

Para os cálculos adotou-se um nível de significância de 7%. De acordo com a literatura, os valores mais comuns de significância são de 5%, 1% e 0,1%, porém no geral considera-se um bom nível significância valores ente 0,1% até 10% (MONTGOMERY, 2009). Desta forma, escolheu-se o valor de 7% devido a todos os coeficientes resultarem significantes para a equação, sendo que quando testados com valor menor a significância dos coeficientes foi prejudicada.

Observou-se que os coeficientes β_0 , β_1 , β_2 , β_{11} , β_{22} e β_{12} , apresentaram níveis de significância menores que 7%. Isto quer dizer que estes apresentam valores estatisticamente significativos. Logo, estes coeficientes foram mantidos na equação (16).

Assim, a equação empírica que relaciona eficiência de remoção do íon vanádio às variáveis estudadas tem a seguinte forma:

$$R_v = 15,145 + 1,620C + 2,068P + 3,575C^2 + 2,530P^2 + 2,398CP \quad (17)$$

A TABELA 10 traz o quadro de análise de variância para o ajuste da equação (17), juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) e os valores calculados (F_c) e tabelado (F_t) da distribuição F para um nível de significância de 7% do modelo obtidos por um software estatístico.

TABELA 11 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DA EQUAÇÃO (17).

Fonte de Alimentação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	109,163	5	109,163	6,042
Resíduo	54,371	4	18,067	-
TOTAL	163,534	9	-	-

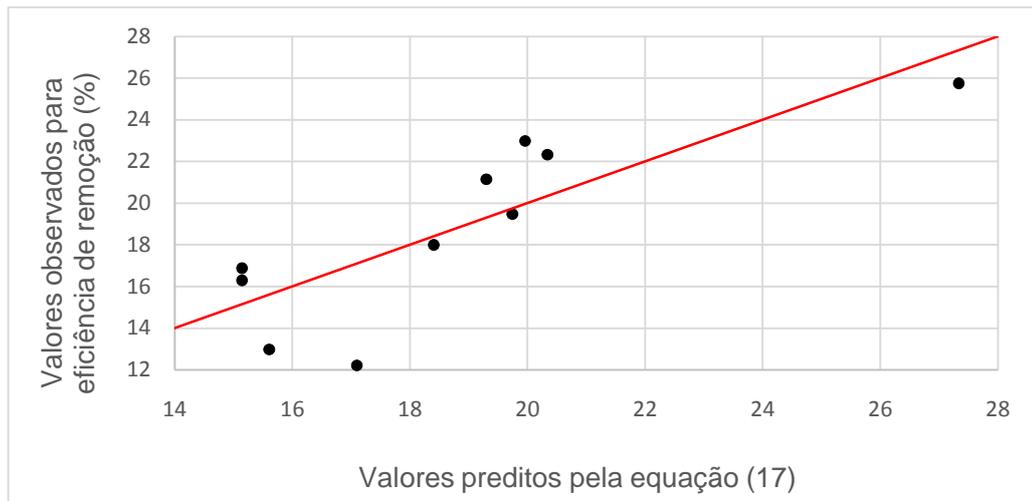
FONTE: O autor (2014).

Coeficiente de correlação múltipla (R^2) = 0,684

Valor de F tabelado ($F_{(0,07; 5, 4)} = 5,091$ (obtido a partir de software estatístico).

A FIGURA 10 mostra a relação entre valores observados e preditos pela equação (17).

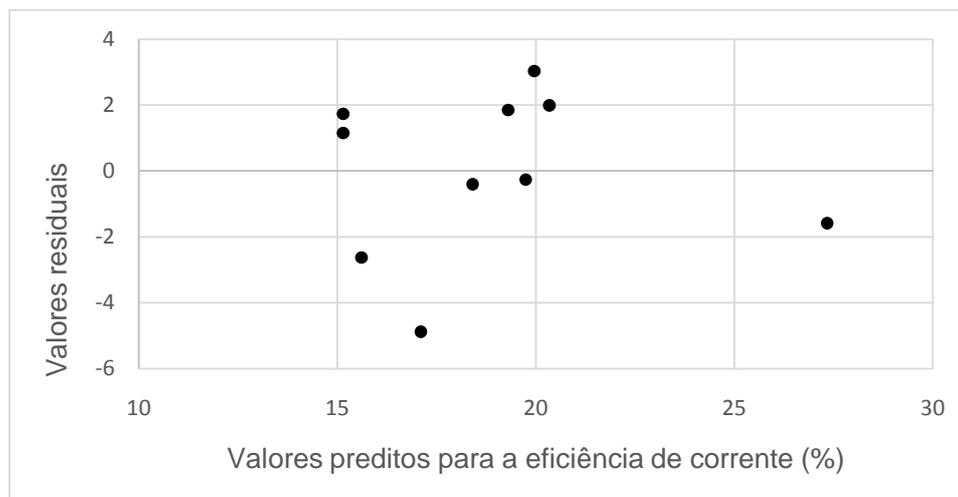
FIGURA 10 - VALORES OBSERVADOS E PREDITOS PELA EQUAÇÃO (17).



FONTE: O autor (2014).

A FIGURA 11 mostra a distribuição dos resíduos para a equação (17).

FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA A EQUAÇÃO (17).



FONTE: O autor (2014).

4.3.3 Análise da eficiência de remoção

Pela TABELA 8 observou-se que, de maneira geral, quanto maior for a aplicação de potencial e maior a concentração do eletrólito, maior será a eficiência de remoção de vanádio. Porém notou-se que para uma baixa concentração de eletrólito e um baixo potencial (como no experimento 1) o percentual de remoção do vanádio foi consideravelmente próximo ao maior percentual, observado no experimento 4. Tendo em vista que a aplicação de um menor potencial resulta em um menor consumo energético e que uma menor concentração de eletrólito resulta em um efluente de remediação com pH mais elevado sendo necessária menor quantidade de produto para sua neutralização, as condições da corrida experimental 1 ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e 5 V) tornam-se uma das melhores escolhas para a remoção de vanádio.

Desta forma, verificou-se que as variáveis apresentam interação entre si, sendo elas dependentes. Isto é possível de ser observado quando para uma mesma concentração aumenta-se o potencial aplicado, tem-se o aumento no percentual de remoção dos contaminantes, como na comparação do experimento 1 e 5.

Na correlação obtida para a eficiência de remoção, equação (17), o valor do teste F calculado foi superior ao tabelado para um nível de significância (7%) do ajuste de 93% (ver TABELA 9). Logo, a equação (17) é estatisticamente significativa.

O valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado (R^2) foi de 0,684 que implica em uma qualidade estatisticamente moderada do ajuste para os pontos experimentais. Isto significa, que 68,4% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando 31,6% com os resíduos.

A FIGURA 10 fornece uma boa visualização desse ajuste, com a qual concluiu-se que o modelo ajustado não foi o mais ideal para os experimentos, tendo que a diferença média apresentada entre os valores preditos e observados foi de aproximadamente 10%.

A distribuição aleatória dos resíduos, apresentada na FIGURA 11, não demonstrou algum padrão, ou seja, nenhum comportamento não aleatório dos valores observados, desta maneira confirmou-se a validade da correlação. A dependência entre erros aleatórios deve ser evitada para se obter um delineamento experimental adequado.

4.3.4 Análise do pH ao longo do tempo de remediação

Observou-se pela TABELA 8 que a melhor condição de remoção de vanádio foi o experimento 4 e a pior condição o experimento 5. Desta forma, avaliou-se o perfil de pH ao longo do tempo nestas duas corridas experimentais para um maior entendimento da técnica. Foram retiradas alíquotas do reator no ponto de coleta 1 (Ponto 1) e na câmara catódica e analisadas por papel indicador de pH (marca Macherey-Nagel, pH-Fix 0.0-6.0). Vale ressaltar que na câmara catódica tem-se uma média do pH devido ao preenchimento do compartimento ao longo do tempo com eletrólito.

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

A TABELA 11 apresenta os valores de pH ao longo do tempo para o experimento 4.

TABELA 12 - VALORES DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXPERIMENTO 4.

Tempo de remediação (h)	pH Ponto 1	pH Câmara catódica
0	2,5	2,5
2	0	3
4	0	3,5
6	0	3
8	0	3
18	0	0,5
20	0	0,5
22	0	0,5
24	0	0,5
26	0	0,5
28	0	0,5
42	0	0,5
44	0	0,5
46	0	0,5
48	0	0,5

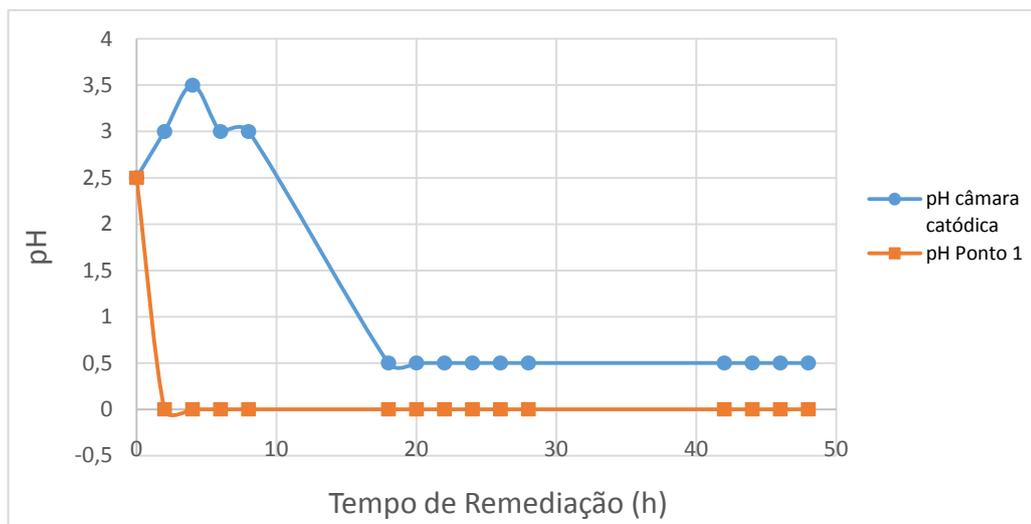
FONTE: O autor (2014).

Observou-se pela TABELA 11 que o pH no ponto 1 iniciou no valor de 2,5 e depois diminuiu para 0 durante todo o experimento. Por termos utilizado uma concentração de 1 mol.L^{-1} de ácido sulfúrico, ou seja, uma alta concentração, é justificável o pH baixo ao longo de toda a corrida experimental.

Porém o primeiro ponto, na 0 hora da remediação, apresentou um valor de pH de 2,5. Como catalisador e eletrólito ficaram em equilíbrio durante 24 horas antes de iniciar o experimento atingiu-se o equilíbrio entre os dois valores de pH.

Já em relação ao pH na câmara catódica, este iniciou-se próximo ao valor de pH do catalisador, porém após 18 horas de remediação ocorreu uma considerável diminuição de seu valor para 0,5 como também pode ser observado na FIGURA 12.

FIGURA 12 – PERFIL DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXP. 4.



FONTE: O autor (2014).

Esta diminuição no pH pode ter sido causada tanto pela acidez do meio, quanto pela eletrólise da água, tendo a frente ácida se sobreposto a frente alcalina durante o experimento.

Sendo a remoção de contaminantes regida pelo fenômeno de dessorção, tem-se que o abaixamento do pH favorece a dessorção de metais, pois os íons H^+ podem deslocar parte dos metais adsorvidos (MCBRIDE, 1989). Desta forma, tem-se no experimento 4 as melhores condições de remoção do contaminante vanádio.

Os valores obtidos de pH ao longo do tempo para o experimento 5 são apresentados na TABELA 12.

TABELA 13- VALORES DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXPERIMENTO 5.

Continua

Tempo de remediação (h)	pH Ponto 1	pH Câmara catódica
0	3,5	3,5
2	1,5	3,5
4	1	3,5
6	0	3,5
8	0	3,5
18	0	3
20	0	3
22	0	3
24	0	3,5
26	0	3,5
28	0	3
42	0	1,5

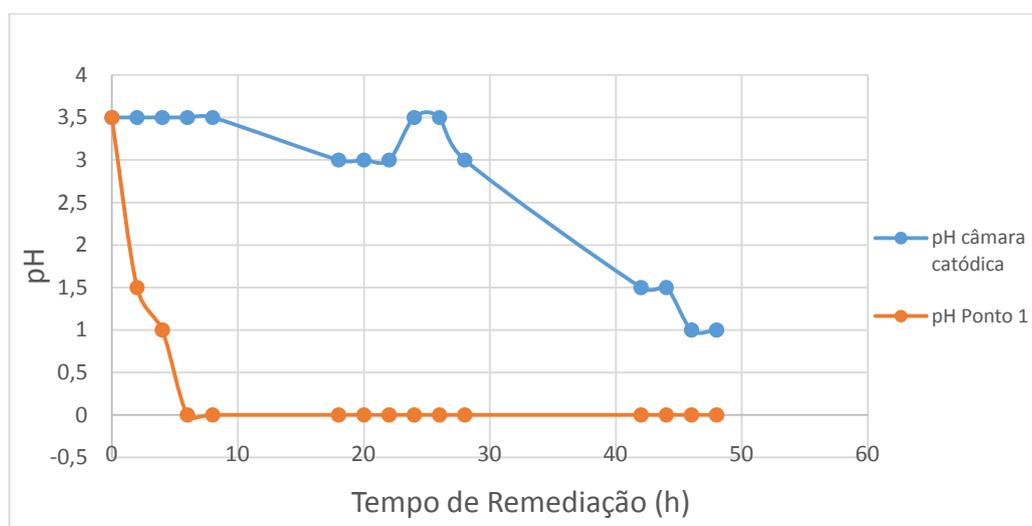
TABELA 14- VALORES DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXPERIMENTO 5.

		Conclusão
44	0	1,5
46	0	1
48	0	1

FONTE: O autor (2014).

Observou-se pela TABELA 12 que o pH inicial no ponto 1 foi de 3,5 e depois diminuiu mais lentamente do que visto no experimento 4. O fato do pH iniciar em 3,5 justifica-se do mesmo modo como o experimento 4, catalisador e eletrólito ficaram em equilíbrio durante 24 horas antes de iniciar o experimento. Como a concentração de ácido é mais baixa nesse experimento ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$), o pH leva mais tempo para atingir o valor mínimo após as 24 horas de repouso inicial.

FIGURA 13 - PERFIL DE PH AO LONGO DO TEMPO PARA O EXP. 5.



FONTE: O autor (2014).

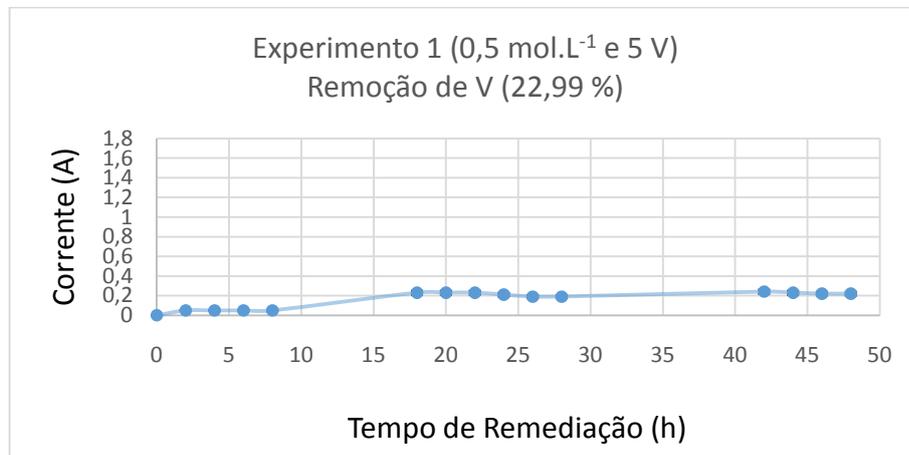
Pela FIGURA 13 observou-se que o valor do pH na câmara catódica também apresentou uma diminuição mais lenta ao longo do tempo, devido à baixa concentração do eletrólito.

4.3.5 Análise de medida de corrente ao longo do tempo de remediação

Durante todos os experimentos foi observado a medida de corrente correspondente a cada intervalo de tempo estabelecido, FIGURA 14 a FIGURA 23, sendo a corrente um efeito da aplicação de potencial e da concentração do eletrólito.

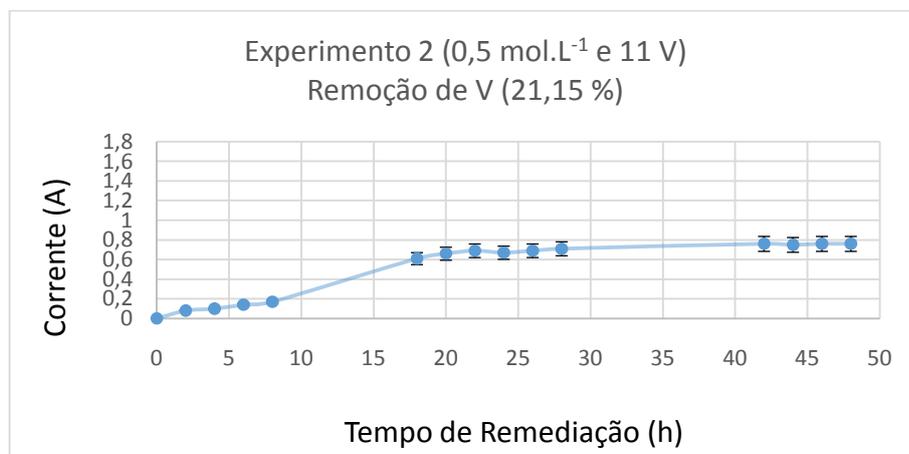
O cálculo do erro médio da medida de corrente foi realizado através do valor médio de corrente observado nos experimentos de pontos centrais (experimentos 9 e 10).

FIGURA 14 – MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 1.



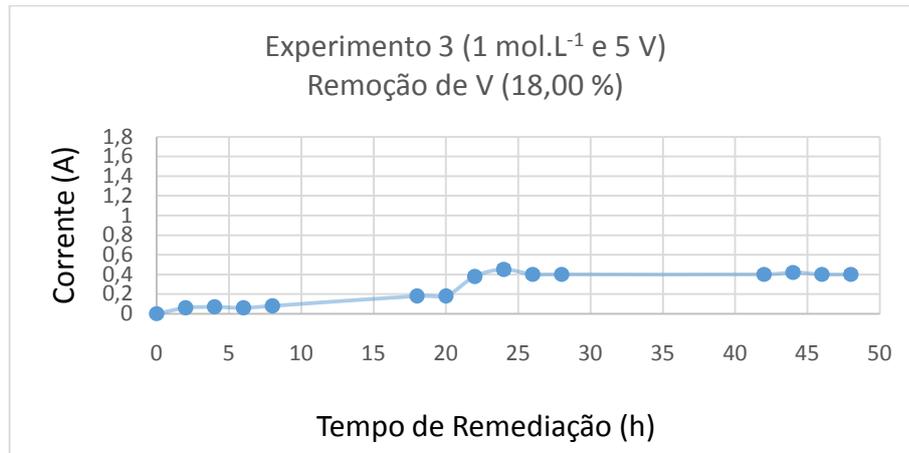
FONTE: O autor (2014).

FIGURA 15 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 2.



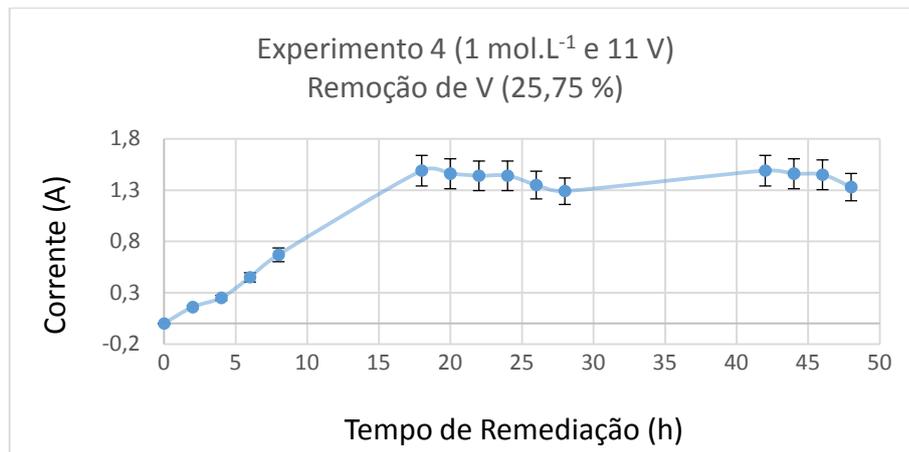
FONTE: O autor (2014).

FIGURA 16 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 3.



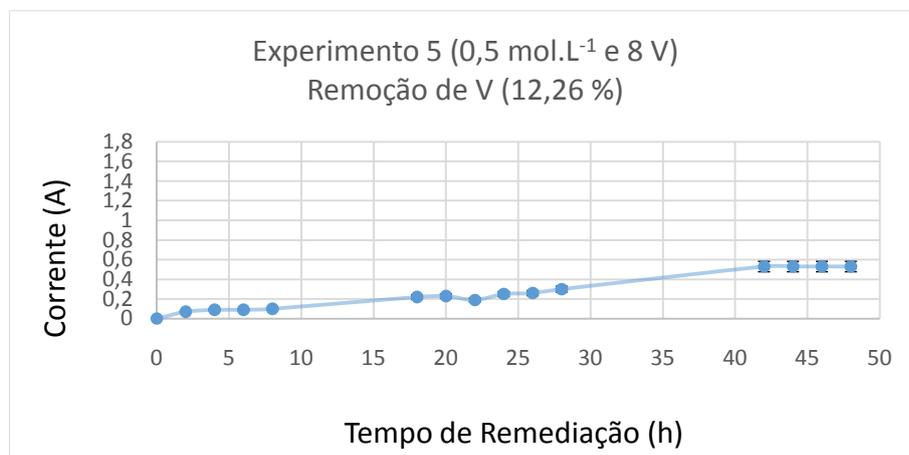
FONTE: O autor (2014).

FIGURA 17 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 4.



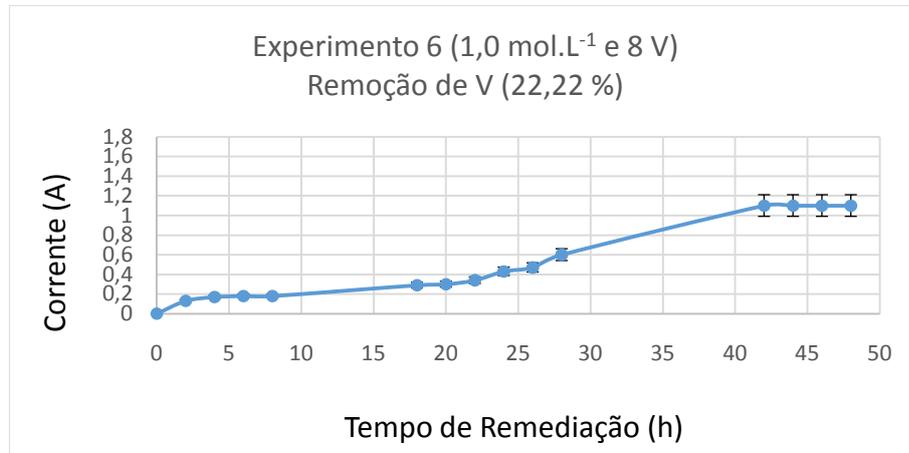
FONTE: O autor (2014).

FIGURA 18 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 5.



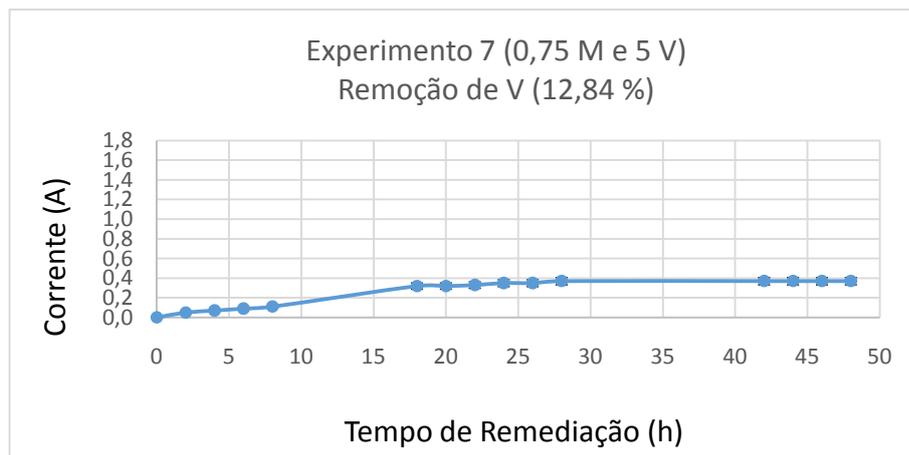
FONTE: O autor (2014).

FIGURA 19 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 6.



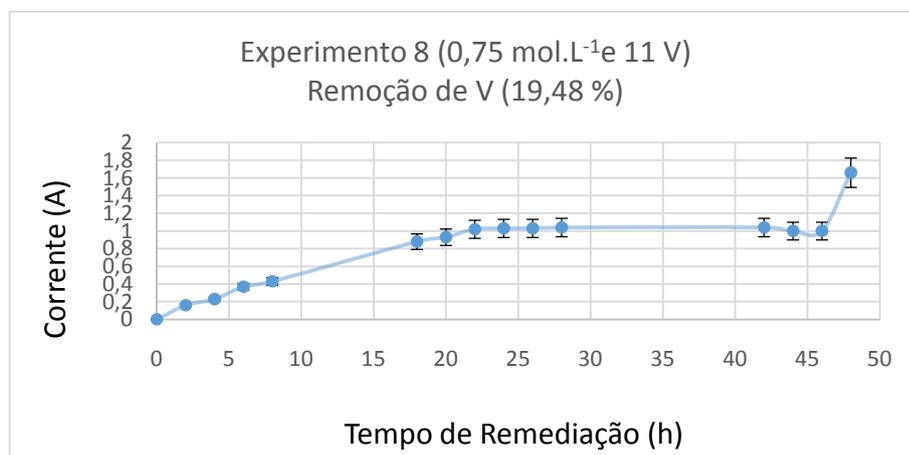
FONTE: O autor (2014).

FIGURA 20 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 7



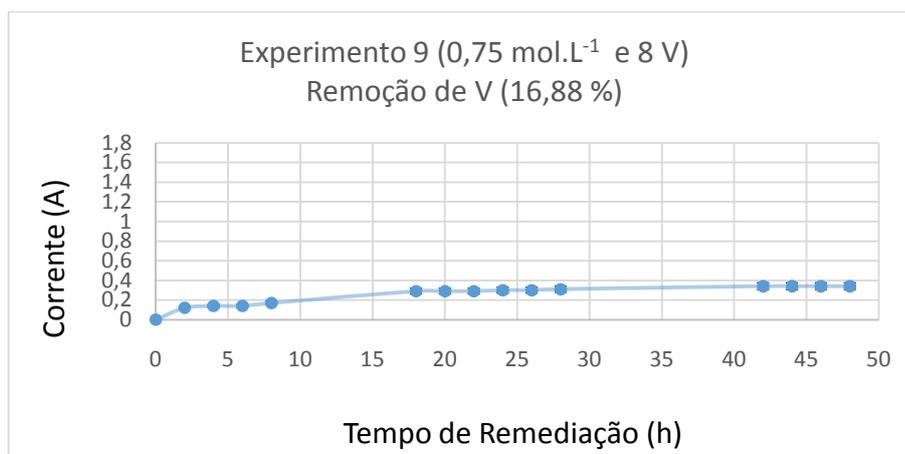
FONTE: O autor (2014).

FIGURA 21 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 8.



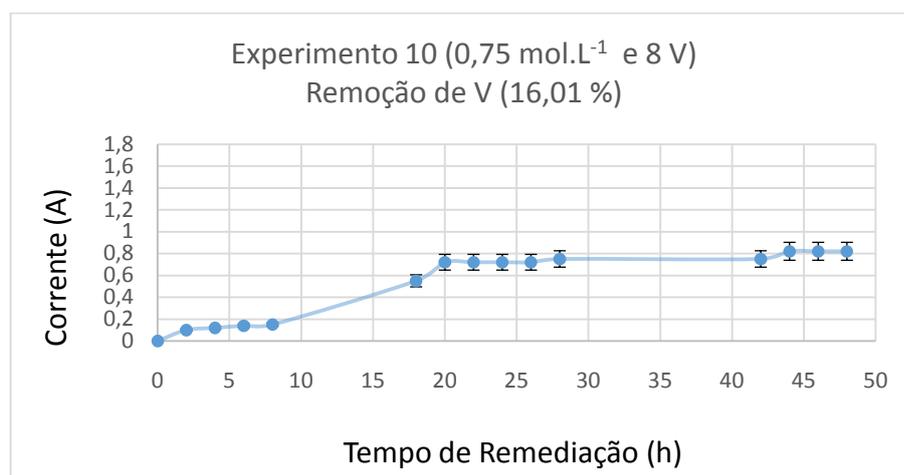
FONTE: O autor (2014).

FIGURA 22 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 9.



FONTE: O autor (2014).

FIGURA 23 - MEDIDA DE CORRENTE EM FUNÇÃO DO TEMPO – EXP. 10.



FONTE: O autor (2014).

Através da análise da FIGURA 14 a FIGURA 23 observou-se que o aumento da corrente foi mais acentuado após as 8 horas de remediação nos experimentos com aplicação de potencial de 8 V e 11 V e em concentrações maiores. Analisando conjuntamente com a TABELA 8, observou-se um melhor percentual de remoção nos experimentos que tiveram maior aumento de corrente.

Para analisarmos a relação entre pH e corrente pode-se tomar como exemplo o experimento 5 onde ocorreu análise de pH e corrente ao longo do tempo. Devido o experimento ter sido em concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico, o pH levou mais tempo para diminuir devido à baixa concentração e menor liberação de H^+ . Portanto, observou-se pela FIGURA 18 que a corrente teve pouco aumento ao

longo tempo, resultando em um experimento de pior condição para remoção de vanádio. Logo, quanto menor for o pH ao longo do experimento maior resultará a corrente devido a maior remoção de vanádio e possivelmente também devido a deposição de contaminantes que possuem afinidade com o material do catodo (Pb).

Verificou-se desse modo que o pH mais baixo disponibiliza mais H^+ na solução, contribuindo desta maneira para o aumento de corrente e maior remoção de vanádio. Cabe salientar no entanto, que junto com o vanádio outros metais também são removidos e podem ser depositados no eletrodo de chumbo, tendo em vista o depósito branco verificado após o fim do experimento diminuindo a eficiência do processo.

4.4 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais que vem sendo usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO *et al.*, 1996).

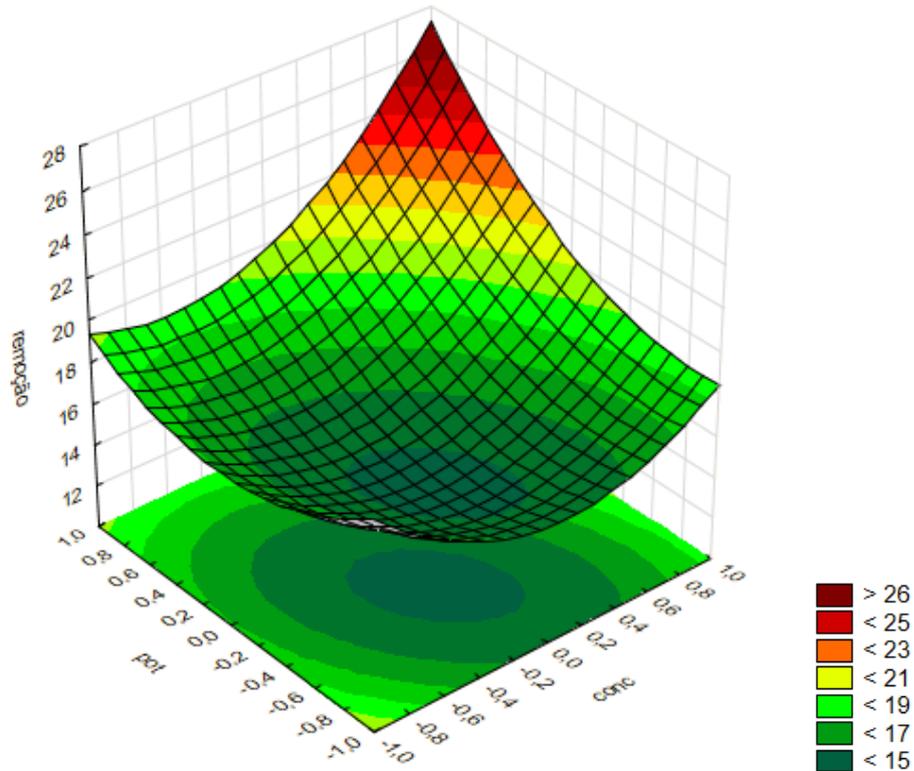
Ela é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias e têm como objetivo atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada.

A modelagem é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Buscando uma melhor visualização do comportamento da resposta de eficiência de remoção em função das variáveis estudadas, foi traçada a superfície de resposta baseada na equação (17) para o íon vanádio.

A FIGURA 24 apresenta o comportamento da eficiência de remoção (R) em função da concentração (C) e do potencial (P).

FIGURA 24 - PERCENTUAL DE REMOÇÃO (%) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E POTENCIAL.



FONTE: O autor (2014).

A FIGURA 24 apresenta a superfície de resposta construída para a remoção de vanádio do catalisador desativado. Nela observou-se que a máxima remoção de vanádio ocorreu para os níveis 1,0 de concentração e 1,0 de potencial, que são respectivamente os valores de concentração de 1 mol.L^{-1} e potencial de 11 V, obtendo-se neste caso uma remoção de vanádio de 27,34%. Este valor está próximo do valor experimental de 25,75% nestas mesmas condições.

A região de menor remoção de vanádio está próxima dos pontos médios de concentração e potencial, indicando que nestas condições não existe uma combinação ideal entre geração de corrente e liberação de íons H^+ ideais para a remoção do metal.

5 CONCLUSÕES

A análise e discussão dos resultados obtidos permitem uma série de conclusões, as quais serão descritas a seguir:

A melhor condição de operação neste trabalho foi obtida quando se trabalhou com uma concentração de ácido sulfúrico de 1 mol.L^{-1} e 11 V (experimento 4, 25,75% de remoção) e a pior condição com uma concentração de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e 8 V (experimento 5, 12,26%). Concluiu-se que as duas variáveis estudadas promovem um aumento significativo na remoção de vanádio quando apresentam altos valores, mas também notou-se que para valores baixos de concentração e potencial ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e 5 V) o percentual de remoção do vanádio foi consideravelmente próximo ao maior percentual observado no experimento 4, tornando-se uma das melhores escolhas de condições para remediação devido ao baixo consumo energético. Desta forma, observou-se que ambas as variáveis são importantes para a técnica de remediação eletrocinética, sendo estas dependentes entre si.

A técnica e a metodologia do planejamento fatorial 2^k com pontos centrais mostrou-se, em nível moderado, satisfatória neste trabalho devido a existência da função ajustada para remoção de vanádio.

A correlação obtida para a eficiência de remoção do íon vanádio foi considerada estatisticamente significativa.

Na análise do pH ao longo do tempo, observou-se maior eficiência de remoção do contaminante em valores baixos de pH, os quais possuem maior influência da frente ácida e conseqüentemente maior dessorção de vanádio.

De maneira geral, segundo análise de corrente ao longo do tempo, quanto maior potencial e concentração aplicado ao experimento maior será o aumento de corrente ao longo da corrida experimental. Desta maneira, tende-se a trabalhar com valores máximos limites para a concentração de ácido sulfúrico e potencial aplicado para maior eficiência de remoção de vanádio.

Na análise da superfície de resposta, observou-se a máxima remoção de vanádio, a partir do modelo ajustado, nas condições de 1 mol.L^{-1} e potencial de 11 V, o que já era esperado devido a estudos anteriores do grupo de pesquisa. Porém, a menor eficiência de remoção encontrou-se nos pontos médios de concentração e

potencial, indicando que nestas condições não existe uma combinação ideal entre geração de corrente e liberação de íons H^+ ideais para a remoção do metal.

SUGESTÕES

Propõem-se como sugestões para trabalhos futuros os seguintes itens:

- Avaliar uma nova técnica e metodologia de planejamento estatístico, para obtenção de um modelo de melhor ajuste aos dados experimentais obtidos, sendo possível obter um estudo mais detalhado da interação das variáveis concentração e potencial.
- Aproveitamento de metais com alto valor agregado, sendo que o vanádio poderá ser concentrado e separado após a técnica da remediação;
- Reutilização do catalisador remediado no processo FCC ou sua utilização como alternativa no tratamento de efluentes. Desta maneira, agrega-se valor no catalisador (material nobre de alta tecnologia e alto preço de compra) considerado resíduo.
- Testar a equação (17) e avaliar sua aplicabilidade para outros valores de concentração e potencial não aplicados neste trabalho, mas dentro do limite de valores avaliados.
- Dar continuidade aos avanços da técnica de remediação eletrocinética otimizando o reator já existente a partir da adição de segunda câmara catódica, sendo necessária a escolha dos eletrólitos referentes à cada câmara adicional e determinação de membranas anódica e catódica a serem utilizadas.
- Realização de medidas de condutividade para obtenção de um perfil de remoção de íons ao longo do reator e da taxa de remoção dos íons do processo.

REFERÊNCIAS

- ABADIE, E. **Craqueamento Catalítico**. Rio de Janeiro, 2ª versão, 1997. Apostila Petrobras.
- ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.; MARKS, R. E. ; PUPPALA, S.; BRICKA, M.; PARKER, R. Electrokinetic remediation: basics and technology status. **Journal of hazardous materials**, v. 40, n. 2, p.117-137, 1995.
- ACAR YB, ALSHAWABKEH AN. Electrokinetic Remediation. 2. Theoretical model. **J. Geotech-Asce**, v. 122, p.186-196, 1996.
- ACHCAR, J. A. **Planejamento de experimentos em engenharia e indústria**. São Carlos: ICMSC – USP, 1995.
- AFONSO, J. C. **Processamento de catalisadores industriais**. Rio de Janeiro: Departamento de Química Analítica – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.
- AFONSO, J. C.; AGUIAR, R. M.; SILVA, G. C. **O problema do descarte de catalisadores industriais de hidrotratamento**. Rio de Janeiro, v. (3/4), p. 325 – 333, julho/dezembro, 2003. **Boletim Técnico Petrobras**.
- AL-KHATTAF, S. The influence of Y-zeolite unit cell size on the performance of FCC catalysts during gas oil catalytic cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 231, p. 293–306, 2002.
- ANDRADE, L.S.;ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N. and BIAGGIO, S.R. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 866-872, 2004.
- BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.
- BAUGIS, G. L.; CASTRO, F. R.; MENEZES, S. M. C.; QUNI, J. G. ; OLIVEIRA, W. Avaliação do Emprego de Terras Raras como Passivadores de Vanádio em FCC. In: Congresso de Catálise do Mercosul, 1, 2001, Bento Gonçalves, RS. **Resumos**. Bento Gonçalves, 2001, p.1104.
- BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**. 2.ed. Oxford: Clarendon, 1987.

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

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces. **New York: John Wiley & Sons**, p. 138-190, 1957.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. E-papers, Rio de Janeiro, 2003.

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

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

CHUNG, H. I.; KANG, B. H. Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. **Eng Geol**, v. 53, p. 139-150, 1999.

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

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

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

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

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

FARIA, E. F.; **Concretos autoadensáveis de alto desempenho com catalisador residual do craqueamento catalítico fluido (Ecat) de refinarias de petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2012.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

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

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

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

HUGES, R. **Catalyst Deactivation**. London: Academic Press, 1984.

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

KAMINARI, N. M. S. **Estudo de parâmetros de um projeto de reator de leito particulado para a recuperação de chumbo de efluentes industriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2002.

LI, Z.; YU, J.; NERETNIEKS, I. Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 55, p. 295-304, 1997.

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

MCBRIDE, M. C. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Soil Science**, New Brunswick, v.10, p. 1-56, 1989.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 7^a ed. John Wiley and Sons, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Diseño y análisis de experimentos**. México: Iberoamérica, 1991. Traduzido por: Jaime Delgado Saldivar..

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

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

NECKEL, I. T. **Crescimento e morfologia de ligas de CoFe_{100-x} eletrodepositadas sobre $\text{Si}(111)$ tipo-n**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de**

experimentos. 2ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 2ª ed. Editora da Unicamp, 2003.

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

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

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

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

REDDY, K. R. and SHIRANI, A. B. Electrokinetic remediation of metal contaminated glacial tills. **Geotech Geol Eng**, v. 15, p. 3-29, 1997.

RIBEIRO, A. M.; MACHADO Jr, H.; COSTA, D.A. Craqueamento catalítico de polietileno em condições de refinaria – produção de frações combustíveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.4, p.312-318. 2006.

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

SANDOVAL-DÍAZ, L. E.; MARTÍNEZ-GIL, J. M.; TRUJILLO, C. A. The combined effect of sodium and vanadium contamination upon the catalytic performance of USY zeolite in the cracking of n-butane: Evidence of path-dependent behavior in Constable-Cremer plots. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 89-98, 2012.

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

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

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

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

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

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

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

WU, C. F. J.; DING Y. Construction of response surface designs for qualitative and quantitative factors. *Journal of Statistical Planning and Inference*, v. 71, p. 331-348, 1998.

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

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