

ADSORÇÃO DE CHUMBO EM CATALISADOR DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO TERMODINAMICAMENTE ESTÁVEL

Renata Bachmann Guimarães Valt, revalt@ufpr.br¹
Eliz Marina Gabriel, eliz.marina@gmail.com¹
Nice Mika Sakamoto Kaminari, nice.kaminari@gmail.com¹
Maria José Jerônimo de Santana Ponte, mponte@ufpr.br¹
Haroldo de Araújo Ponte, hponte@ufpr.br¹

¹ Universidade Federal do Paraná, Rua Cel. Francisco H. dos Santos, S/N – Centro Politécnico – Jardim das Américas – Usinas-Piloto, Bloco B, Laboratório de Tecnologia Ambiental – Caixa Postal 19011 – CEP 81531-990 – Curitiba – Paraná

***Resumo:** Este estudo tem por objetivo determinar capacidade de adsorção do catalisador de craqueamento catalítico desativado gerado durante o processo de refino de petróleo e contaminado com coque e metais pesados. O catalisador desativado foi tratado através do processo de remediação eletrocinética para remoção dos metais pesados aderidos em sua superfície e em seguida submetido a testes de adsorção em banho finito para remoção de chumbo presente em solução aquosa, sendo avaliados a concentração da solução, o pH e o tempo de contato com o adsorvente. A quantidade máxima de chumbo removida pelo catalisador remediado foi de 14,36 mg.g⁻¹ com um valor de coeficiente de correlação (R^2) de 0,9940, indicando que o modelo fornecido pelo planejamento fatorial para o processo estudado mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais.*

***Palavras-chave:** catalisador desativado, adsorção, chumbo, remediação eletrocinética*

1. INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo é um setor que tem registrado diversos avanços tecnológicos nos últimos tempos, envolvendo uma série de atividades complexas que abrangem a passagem do produto por diversas unidades de separação, conversão e tratamento. Entre estes tratamentos estão os processos de craqueamento térmico e catalítico, que se destinam a transformar frações pesadas de petróleo em produtos mais leves através da quebra de moléculas.

Os catalisadores usados nestes processos aceleram as reações químicas, promovendo a quebra e o rearranjo das mesmas, de modo a gerar novas frações de produto. Após alguns ciclos de uso e regeneração, matéria orgânica e metais presentes na corrente, principalmente níquel e vanádio, se acumulam na superfície do catalisador e causam sua desativação irreversível, devendo ser substituído. Assim, geram-se grandes quantidades de resíduos contaminados com metais e classificados como Classe I (resíduos perigosos), justificando a pesquisa em novas tecnologias que possibilitem a diminuição da periculosidade dos resíduos produzidos, de modo a evitar que os mesmos se transformem em fonte de contaminação ambiental e humana.

Neste sentido a técnica de remediação eletrocinética tem sido utilizada como uma ferramenta bastante eficiente na recuperação de materiais através da remoção de seus contaminantes. Assim, o catalisador a princípio contaminado e que não possuía mais função passa a apresentar capacidade de adsorção de outras substâncias, como metais pesados ou material orgânico.

Diante deste cenário, este estudo tem como objetivo avaliar a reutilização de catalisador de FCC desativado como material adsorvente de chumbo, após seu tratamento pelo processo de remediação eletrocinética.

1.1. Catalisador de Craqueamento Catalítico

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é segundo Biswas (1990) um dos principais processos das indústrias de refino, convertendo frações de petróleo de baixo valor, como o gásóleo pesado, em produtos de alto valor e demanda de mercado, como gasolina automotiva e gás liquefeito de petróleo.

O craqueamento catalítico usa calor, pressão e um catalisador ácido para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves. As condições severas de reação e, sobretudo de regeneração, provocam um envelhecimento rápido dos catalisadores, sendo necessário introduzir regularmente catalisador novo no

reator. Assim, de acordo com Costa (2009), as reações de craqueamento são catalisadas por uma mistura de partículas de catalisador quase sem uso (com baixo teor de contaminante e alta atividade) e partículas de catalisador mais usadas (alto teor de contaminante e baixa atividade) que provêm do regenerador. O catalisador descartado é denominado catalisador em equilíbrio, desativado, exaurido ou termodinamicamente estável.

A quantidade de catalisador novo necessário para que se mantenha a atividade da reação 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 segundo Costa (2009).

No estudo de Creplive (2008) foi determinado que o catalisador de FCC desativado aqui avaliado é composto por zeólitas e possui estrutura tridimensional do tipo faujasita. A Fig. (1) ilustra a morfologia externa dos grãos do catalisador avaliado:

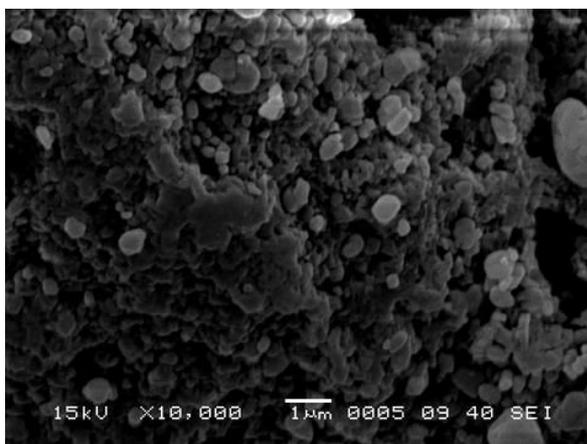


Figura 1. Imagem do catalisador desativado obtida através de microscópio eletrônico de varredura

Após serem usados, nas unidades petroquímicas em especial, tais catalisadores tornam-se poluentes em potencial (urem dos piores contaminantes oriundos de refinaria de petróleo) devido a três fatores básicos de acordo com Afonso *et al.* (2003): o teor de metais pesados, a presença de compostos altamente cancerígenos presentes nos depósitos de coque que se alojam sobre sua superfície e a elevada ácido-basicidade desses materiais, muito superior a dos solos.

Em 1998, a EPA publicou uma listagem final de considerações sobre resíduos perigosos, em especial aqueles gerados nas refinarias de petróleo, sendo revisada em 2002. Nesta norma, a EPA caracterizou definitivamente os catalisadores usados das unidades de hidrotreatamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e hidrocrackeamento como resíduos perigosos (classe I), dentre os quais figuram as zeólitas, que em termos de catalisadores desativados alcançam em média 120 t/mês nas refinarias brasileiras de acordo com estudo de Mariano (2001).

1.2. Remediação Eletrocinética

Segundo Acar (1995), a remediação eletrocinética, também chamada de processamento eletrocinético, eletromigração, descontaminação eletrocinética ou eletro-correção, pode ser usada para separar (extrair) metais e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos.

Consiste na aplicação, no material a ser tratado, de 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, conforme Baptista (2005). Os contaminantes são então mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas. 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 com o uso de resinas de troca iônica. De acordo com Pedrazzoli (2004), 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.

Um esquema representativo da técnica de remediação eletrocinética está apresentado na Fig. (2):

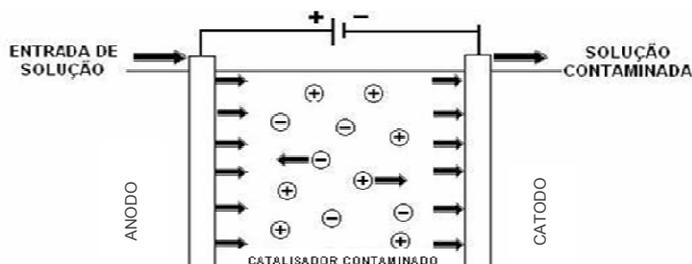


Figura 2. Esquema da remoção eletrocinética de contaminantes

A diferença de potencial aplicada entre os eletrodos (ânodo e cátodo) mobiliza os metais pesados presentes no catalisador na forma de íons. Assim, os íons positivos seguem em direção ao cátodo e os íons negativos seguem em direção ao ânodo. Esta movimentação dos íons é favorecida pela passagem de uma solução, denominada eletrólito suporte, que entra no sistema e permanece em contato direto com o catalisador, auxiliando na remoção dos metais pesados.

Deste modo, as forças motrizes principais para a remoção dos contaminantes dos poros do material durante o processo de remediação eletrocinética são, segundo Alshwabkeh (1999), a eletrosmose (transporte de fluido intersticial sob um gradiente elétrico) e a eletromigração (transporte de espécies químicas carregadas sob um gradiente elétrico), sendo os cátions movidos em direção ao cátodo e os ânions em direção ao ânodo através da combinação destas duas forças.

1.3. Adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento.

Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas, do conhecimento na área e do acentuado desenvolvimento registrado na indústria petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em diversos processos, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

Segundo Bansal (2005), adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo determinado.

2. METODOLOGIA

O presente estudo foi dividido em duas etapas, sendo a primeira a remediação eletrocinética do material e a segunda a adsorção de chumbo no material tratado.

O material em estudo é constituído de catalisador de FCC (Craqueamento Catalítico Fluidizado) com sua atividade catalítica esgotada, sendo também denominado de catalisador em equilíbrio, termodinamicamente estável ou desativado. Este catalisador foi obtido da Refinaria Presidente Getúlio Vargas - PETROBRAS/REPAR, sendo composto basicamente por zeólitas, estando saturado de metais pesados e outros compostos como o coque.

Os catalisadores em equilíbrio e remediado foram submetidos às análises de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (para a determinação das concentrações de metais pesados presentes antes e após a remediação eletrocinética), Microscopia Eletrônica de Varredura (para a avaliação do aspecto morfológico do catalisador, indicando o grau de destruição ou modificação na estrutura dos poros, devido aos processos aplicados) e avaliação da área BET (de maneira a relacionar a capacidade adsorptiva antes e após sua utilização), realizada também no catalisador sem uso (novo).

O reator eletroquímico utilizado para a remediação eletrocinética segue modelo desenvolvido por Yeung (1997) e adaptado por Baptista (2005) e Creplive (2008), conforme Fig. (3):

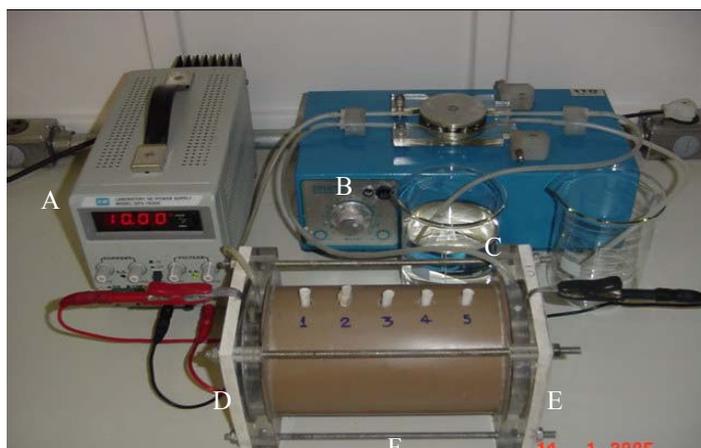


Figura 3. Reator eletrocinético de bancada

onde o item *A* indica a fonte de potencial, *B* indica a bomba peristáltica, *C* indica o eletrólito, *D* indica a câmara anódica, *E* a câmara catódica e *F* indica o corpo do reator eletrocinético.

Os estudos de Baptista (2005) e Creplive (2008) indicam que a melhor remoção de metais pesados é obtida com o emprego de ácido sulfúrico 1M como eletrólito, a 100 mL/h, junto à aplicação de campo de 11 V durante 48 horas.

Após o tratamento do catalisador desativado pelo processo de remediação eletrocinética (realizada em triplicata), foram realizados testes de adsorção em banho finito para remoção de chumbo presente em solução aquosa, sendo avaliados a concentração da solução, o pH e o tempo de contato com o adsorvente, conforme apresentado na Tab. (1). Em cada ensaio foram colocados em contato 0,5 g de catalisador desativado e 50 ml de solução.

Tabela 1. Variáveis investigadas no estudo

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Concentração (mg/L)	50	100	150
Tempo (min)	30	60	90
pH	3	4	5

Foi aplicado um planejamento fatorial 2^3 com três pontos centrais, Tab. (2), resultando em 11 corridas, realizadas em triplicata, que avaliaram o efeito da variação das três variáveis investigadas.

Tabela 2. Planejamento fatorial aplicado ao estudo

Ensaio Cinético	Variáveis		
	Concentração (mg/L)	Tempo (min)	pH
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

A análise da concentração de chumbo remanescente nas soluções foi feita através da técnica de potenciometria, utilizando-se um eletrodo de íon seletivo de chumbo.

3. RESULTADOS

O tratamento de Remediação Eletrocinética propiciou uma remoção de vanádio de aproximadamente 89%, comprovada pela análise de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Tab. (3).

Tabela 3. Teor de vanádio após as corridas experimentais de remediação eletrocinética

Experimento	Concentração (%)
1	0,088
2	0,092
3	0,077
Catalisador em equilíbrio	0,780

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura indicou que o processo de remediação não afetou seu aspecto morfológico, de acordo com a Fig. (4), ou seja, manteve-se sua morfologia externa.

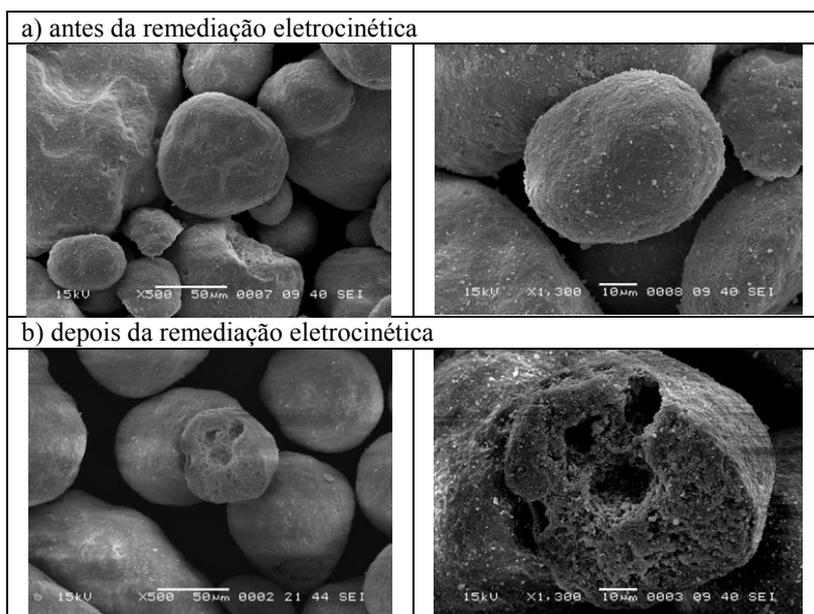


Figura 4. Microscopia Eletrônica do Catalisador desativado antes da remediação (a) e depois da remediação (b)

Com relação à área superficial disponível para a adsorção, os testes de BET demonstraram uma efetiva recuperação de poros após a remediação. O catalisador novo apresentou $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de área superficial, o catalisador desativado $95 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e o catalisador remediado $135 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ou seja, houve uma recuperação de 42% de área superficial em relação ao material desativado.

Os resultados referentes aos testes de adsorção são mostrados na Tab. (4):

Tabela 4. Resultados dos testes de adsorção de chumbo

Ensaio Cinéticos	Concentração residual (ppm)	Quantidade adsorvida (mg/g)
1	23,35	3,72
2	21,72	12,65
3	28,50	3,21
4	23,34	12,49
5	7,42	5,32
6	5,89	14,24
7	5,27	5,53
8	4,66	14,36
9	16,37	8,28
10	16,26	8,29
11	17,05	8,21

A análise estatística dos resultados dos testes de adsorção forneceu um valor de coeficiente de correlação (R^2) de 0,9940 e indicou que a variável concentração foi a mais significativa, seguida pelo pH. A variável tempo foi pouco significativa, uma vez que o tempo mínimo adotado já foi suficiente para alcançar um valor próximo ao máximo de adsorção. Através da regressão dos dados experimentais obtidos foi possível obter um modelo matemático codificado em função das variáveis independentes, de acordo com a Eq. (1).

$$Q_{\text{ads chumbo}} = 8,75 + 4,50 \cdot C + 0,92 \cdot \text{PH} \quad (1)$$

Assim verifica-se que o modelo empírico da Eq. (1) mostrou-se significativo e ajusta bem os dados experimentais (Fig. (5)).

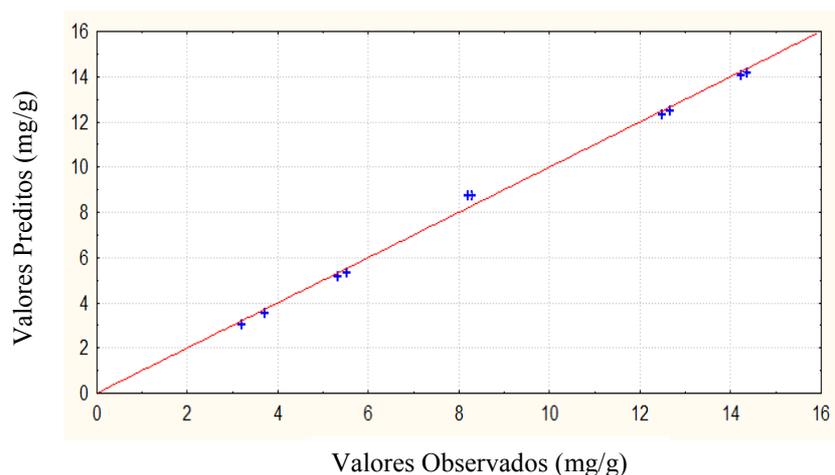


Figura 5. Relação entre as respostas observadas e as respostas preditas pelo modelo

Para as variáveis e níveis selecionados, a condição operacional estabelecida como ótima foi a do ensaio cinético 8, com concentração de 150 ppm, pH de 5,0 e tempo de agitação de 90 minutos, resultando numa adsorção de 14,36 mg chumbo/g catalisador.

4. CONCLUSÕES

A técnica de remediação eletrocinética, apesar de relativamente nova, mostrou-se bastante eficiente na descontaminação do catalisador, sem danificar sua estrutura. A remoção dos contaminantes ficou comprovada pelos resultados de Fluorescência de Raios X e de BET, este último mostrando um aumento da área superficial ocorrido provavelmente pela liberação de poros bloqueados por partículas metálicas. Assim, propiciou um ganho de área superficial capaz de efetuar a adsorção de chumbo em quantidade próxima a obtida com o uso de carvão ativado de madeira e babaçu em condições semelhantes, conforme estudo de Golin (2007).

O valor próximo a unidade do coeficiente de correlação indicou que o modelo fornecido pelo planejamento fatorial para o processo de adsorção estudado mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais. Deste modo, os resultados obtidos pelo estudo indicam que as técnicas utilizadas foram satisfatórias em relação ao melhor aproveitamento do catalisador usado de craqueamento de petróleo em equilíbrio. Os metais pesados, principalmente o vanádio, foram removidos do catalisador e podem ser reutilizados. Assim, o catalisador, que apesar de desativado para a catálise continua sendo um material nobre, ganha nova função, podendo ser utilizado pela própria indústria geradora do resíduo.

5. AGRADECIMENTOS

À UFPR (Universidade Federal do Paraná), ao PRH-24 (Programa de Recursos Humanos), ao GEA (Grupo de Eletroquímica Aplicada da UFPR), ao LCAUT (Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos da UFPR), ao LAMIR (Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da UFPR) e ao LACTEC.

6. REFERÊNCIAS

- Acar, Y.B., Puppala, S.K., Alshwabkeh, A.N., Gale, R.J. and Bricka, M., 1997, "Enhanced Electrokinetic Remediation of High Sorption Capacity Soil", *Journal Of Hazardous Materials*, V.55, N.1-3, P.203-220.
- Afonso, J.C., 1990, "Processamento de Catalisadores Industriais", Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Alshwabkeh, A. and Acar Y., 1992, "Removal of Contaminants from Soils by Electrokinetics-A Theoretical Treatise", *J. Environ Sci. Heal A: (7)* 1835-1861.
- Bansal, R.C. and Goyal, M., 2005, "Activated Carbon Adsorption", Taylor E. Francis Group, Flórida.
- Baptista, A., 2005, "Avaliação do Potencial de Recuperação de Metais de Catalisadores Equilibrados através da Técnica de Remediação Eletrocinética", Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Biswas, J. and Maxwell, I.E., 1990, "Recent Process and Catalyst Related Developments in Fluid Catalytic", *Applied Catalysis*, V. 63, N.2, P.197-258.
- Costa, R.I.T.M., 2009, "Utilização de Catalisadores de *Cracking* Catalítico na Despolimerização do Polimetacrilato de Metilo, Dissertação, Lisboa.
- Creplive, M., 2008, "Remoção de Vanádio a partir de Catalisadores Termodinamicamente Estáveis", Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Golin, D.M., 2007, "Remoção de Chumbo de Meios Líquidos através de Adsorção Utilizando Carvão Ativado de Origem Vegetal e Resíduos Vegetais", Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

- Mariano, J.B., 2001, "Impactos Ambientais do Refino de Petróleo", Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro/ Coppe, Rio de Janeiro.
- Pedrazzoli, C.D., 2004, "Remediação Eletrocinética de Chumbo em Resíduos Industriais", Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Yeung, A.T., Hsu, C. and Menon, R., 1997, "Physicochemical Soil-Contaminant Interactions During Electrokinetic Extraction", Journal of Hazardous Materials, Vol 55, Iss1-3, Pp 221-237.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores, Renata Bachmann Guimarães Valt, Eliz Marina Gabriel, Nice Mika Sakamoto Kaminari, Maria José Jerônimo de Santana Ponte e Haroldo de Araújo Ponte, são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso neste trabalho.

ADSORPTION OF LEAD IN CATALYTIC CRACKING CATALYST THERMODYNAMICALLY STABLE

Renata Bachmann Guimarães Valt, revalt@ufpr.br¹
Eliz Marina Gabriel, eliz.marina@gmail.com¹
Nice Mika Sakamoto Kaminari, nice.kaminari@gmail.com¹
Maria José Jerônimo de Santana Ponte, mponte@ufpr.br¹
Haroldo de Araújo Ponte, hponte@ufpr.br¹

¹Federal University of Parana, Cel. Francisco H. dos Santos Street, S/N – Centro Politecnico – Jardim das Americas – Usinas-Piloto, Block B, Environmental Technology Laboratory – PO Box 19011 – Zip Code 81531-990 – Curitiba – Parana

Abstract: *This research aims to determine the adsorption capacity of deactivated catalytic cracking catalyst produced during the process of petroleum refining. This catalyst is contaminated with coke and heavy metals. At first the deactivated catalyst was treated by electrokinetic remediation process to remove heavy metals adhered to its surface and then tested for adsorption in finite bath for lead removal in aqueous solution. It was evaluated the solution concentration, pH and contact time with the adsorbent. The maximum amount of lead removed by the remedied catalyst was 14.36 mg.g⁻¹ with correlation coefficient value (R^2) of 0.9940, indicating that the model provided by factorial design for the process studied was significant and well fits the experimental values.*

Keywords: *deactivated catalyst, adsorption, lead, electrokinetic remediation*

The authors, Renata Bachmann Guimarães Valt, Eliz Marina Gabriel, Nice Mika Sakamoto Kaminari, Maria José Jeronimo Santana Ponte and Haroldo de Araújo Ponte, are solely responsible for the content of the printed material in this work.