

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO DE CATALISADORES FCC DESATIVADOS ATRAVÉS DE REMEDIAÇÃO ELETROQUÍMICA: ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE E MELHORIA DE PROCESSO.

AUTORES:

Michele Maidel
Maria José Jerônimo de Santana Ponte
Haroldo Araújo Ponte

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná

EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO DE CATALISADORES FCC DESATIVADOS ATRAVÉS DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA: ANÁLISE DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE E MELHORIA DE PROCESSO.

Abstract

The catalyst used in Fluid Catalytic Cracking (FCC) units, once catalytic activity is depleted, loses its commercial value and becomes an environmental liability for the refinery. This causes a substantial interest in the development of recycling technologies for this material, in order to exploit the full catalytic potential of zeolite (the main constituent of the catalyst structure) and to recover the value-added metals incorporated into catalyst crystal lattice. Electrokinetic remediation techniques have shown low cost and good performance in metals removal, whilst maintain zeolite crystallinity. Lanthanum stands out among metals extracted by this technique, which removal reached up to 90 % using sulfuric acid as electrolyte. In this work, we developed experiments in laboratory reactor aiming to identify the conditions of electric field and electrolyte concentrations which carry the process to lower costs and high transport rates of the lanthanide species through diffusion and electromigration phenomena. It was observed that lanthanum moves toward both electrodes, due to the formation of different complexes. Electromigration phenomenon was important since it increased transport rates compared to diffusion, thus the use of electric field stands out. Also it was possible to evaluate the effects of the factors on the extraction and energy consumption through an analysis of variance and thus correlations for process improvement were obtained.

Introdução

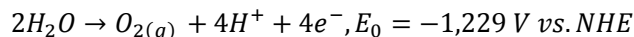
Estima-se que cerca de 840 mil toneladas de catalisador para emprego em unidades de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) sejam produzidas por ano no mundo. Quando seu potencial de craqueamento é esgotado, esse material é descartado em aterros classificados ou enviado para co-processamento em cimenteiras, pois os depósitos de coque em seus poros, a acidez e o teor de metais pesados do material tornam-no um resíduo altamente tóxico (AFONSO *et al.*, 2004; AKCIL *et al.*, 2015; VOGT; WECKHUYSEN, 2015).

O catalisador FCC costuma apresentar lantânio e outros metais de terras raras adicionados à sua matriz ativa, chamada zeólita. Esses elementos possuem demanda na indústria de alta tecnologia e, atualmente, seu mercado internacional é dominado pela China, que recentemente reduziu as quotas de exportação e gerou intensa flutuação nos preços. Ao mesmo tempo em que esta situação ameaça o abastecimento de muitas economias globais, também estimula os países a procurarem alternativas para desenvolver sua própria indústria de terras raras (BINNEMANS *et al.*, 2015; JHA *et al.*, 2016).

Entre as alternativas para reciclagem de metais de terras raras de catalisadores FCC desativados, o processo de remediação eletrocinética tem se mostrado tecnicamente viável e de baixo consumo energético comparado ao processo hidrometalúrgico mais tradicional, a lixiviação ácida, fornecendo ainda vantagens como a recuperação da área de superfície ativa de catalisadores. Tem também se mostrado promissora na extração de lantânio de catalisadores FCC desativados, com remoção de até 90 % deste metal e possibilidade de separação através de precipitação seletiva, com menor consumo de energia e reagentes (LEONEL *et al.*, 2015; MAIDEL *et al.*, 2019; VALT *et al.*, 2015).

A remediação eletrocinética consiste na aplicação de potencial elétrico entre dois eletrodos inseridos nas extremidades de um leito com material poroso de baixa permeabilidade hidráulica impregnado com solução eletrolítica de alta condutividade. O campo elétrico criado provoca o transporte de espécies eletricamente carregadas através dos fenômenos de eletromigração, eletrosmose e eletroforese, além do transporte difusivo devido ao gradiente de concentração (ACAR *et al.*, 1995).

As reações de hidrólise da água são as principais consumidoras de corrente elétrica e, consequentemente, de energia na remediação eletrocinética (CAMESELLE, 2014). Quanto maior o potencial aplicado, mais essas reações serão favorecidas. Na superfície do anodo, ocorre a oxidação da molécula de água com formação de gás oxigênio e H^+ , esse último forma uma frente ácida que direciona-se ao catodo por eletromigração através do leito, auxiliando na dessorção de alguns metais da superfície do material do leito e mantendo o pH favorável à solubilização (ACAR *et al.*, 1995). Essa reação química pode ser apresentada na forma:



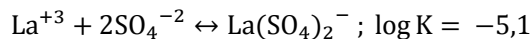
E_0 é o potencial padrão da reação medido versus o eletrodo padrão de hidrogênio (NHE).

Ao mesmo tempo em que ocorre a reação formadora de corrente elétrica (e^-) no anodo, deve haver reações consumidoras de elétrons no catodo, a principal delas é a redução da molécula de água, que gera gás hidrogênio e hidróxido (OH^-), esse último forma uma frente alcalina que se direciona por eletromigração através do leito em direção ao anodo. A reação química pode ser apresentada na forma:



Ambas as reações podem ser observadas macroscopicamente durante o processo pela formação de bolhas de gases hidrogênio e oxigênio na superfície dos eletrodos. O hidróxido apresenta maior dificuldade de migração através do leito que o íon hidrogênio, podendo acumular-se na região próxima ao catodo, aumentando o pH e favorecendo a precipitação de metais (CAMESELLE, 2014).

Com o uso de ácido sulfúrico como eletrólito e aplicação de campo elétrico, o lantânio presente na estrutura do catalisador FCC desativado é removido para a solução e transportado em direção aos eletrodos e então extraído em solução com concentrações de até 5500 ppm de lantânio, que pode ser precipitado e reutilizado (MAIDEL *et al.*, 2019). A termodinâmica mostra a possibilidade de equilíbrio químico do La^{+3} em meio aquoso na presença de sulfato, de acordo com as seguintes reações (SPAHIU; BRUNO, 1995):



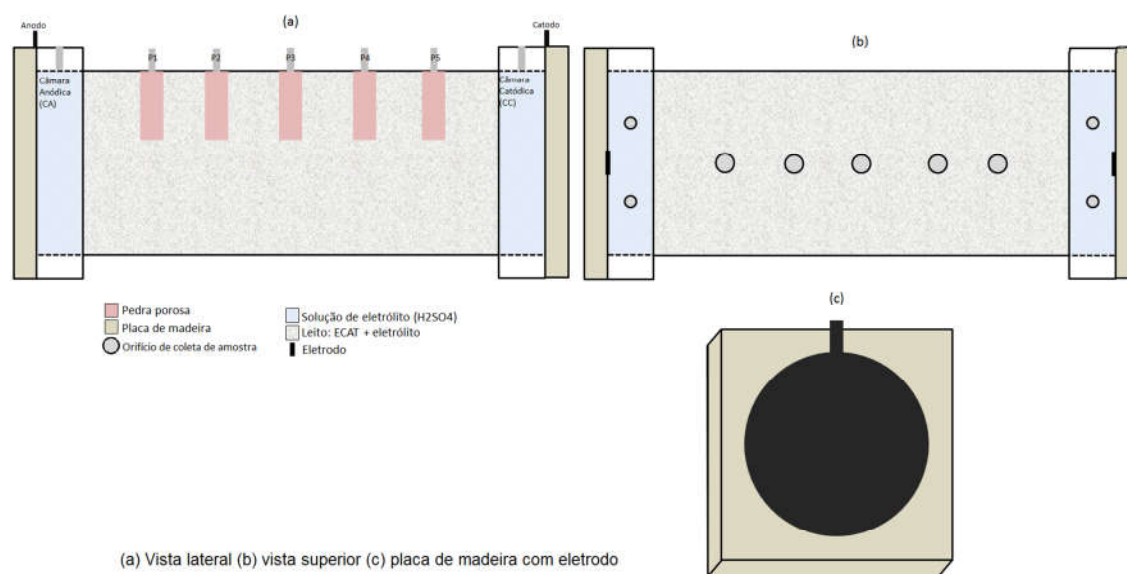
O presente trabalho utilizou a técnica de remediação eletrocinética com solução de ácido sulfúrico como eletrólito e uma matriz de planejamento fatorial, utilizando potencial elétrico aplicado e concentração do eletrólito como variáveis independentes, para encontrar a região de melhor desempenho do fenômeno induzido por campo elétrico, a eletromigração, associado ao baixo consumo de energia elétrica.

Metodologia

O catalisador FCC desativado (ECAT) tratado nos experimentos de remediação eletrocinética é proveniente de unidades de FCC de refinarias brasileiras. O eletrólito utilizado foi soluções de H_2SO_4 de concentrações variando de 0,5 a 1,5 mol.L⁻¹ preparadas com ácido sulfúrico de pureza analítica 98 % e água destilada. Como anodo foi utilizado uma placa circular de óxido de titânio revestida com uma mistura de óxidos de rutênio e irídio e como catodo uma placa circular de chumbo metálico.

Em todos os experimentos, o ECAT foi inicialmente impregnado com solução de eletrólito e então inserido em reator cilíndrico de acrílico com 18,5 cm de comprimento e 7,5 cm de diâmetro (FIGURA 1). Para acompanhamento de pH no corpo do reator foram fixados cilindros ocos de cerâmica porosa em cinco locais equidistantes ao longo de seu comprimento (denominados P1 a P5). Nas extremidades do cilindro, foi afixado tecido filtrante polimérico para reter o material sólido e permitir a circulação de solução e acopladas as câmaras catódica e anódica, de 2,4cm de comprimento cada. Os eletrodos foram grudados a placas de madeira e estas parafusadas às respectivas câmaras, com vedação de borracha de silicone.

FIGURA 1 – REATOR EXPERIMENTAL



Fonte: A Autora.

As câmaras foram preenchidas com solução eletrolítica e o reator manteve-se em repouso por 48 h. Após isso acionou-se potencial elétrico através de uma fonte elétrica ligada aos eletrodos durante 8 h. Amostras de eletrólito foram recolhidas nas câmaras nos horários 24 h e 48 h em repouso e 4h e 8h com potencial aplicado, para análise de concentração em cromatografia iônica equipamento 882 Compact IC plus (Metrohm®) coluna Nucleosil 5SA e detector de condutividade. Os experimentos foram conduzidos através de um planejamento fatorial 2^k, com repetição do ponto central (TABELA 1). As variáveis utilizadas foram a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito e o potencial aplicado

(TABELA 2), os níveis foram determinados com base em experimentos de trabalhos anteriores, evitando formação de precipitado nas câmaras.

TABELA 1 – VARIÁVEIS CODIFICADAS DOS EXPERIMENTOS

Fator Experimento	A	B
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

TABELA 2 – VALORES DAS VARIÁVEIS CODIFICADAS PARA O PLANEJAMENTO

Código	Potencial (Volt) (A)	Concentração H ₂ SO ₄ (mol/L) (B)
-1	3,9	0,5
0	5,5	1,0
+1	7,1	1,5

Resultados e Discussão

Após o final da aplicação de gradiente de potencial elétrico nos eletrodos, foram analisadas as concentrações de lantânio nas câmaras. A TABELA 3 mostra que o La esteve presente em concentrações similares em ambas as câmaras para o mesmo experimento, evidenciando sua presença na forma tanto catiônica, que direciona-se através de eletromigração para o eletrodo negativo (catodo), quanto aniônica, que direciona-se através de eletromigração para o eletrodo positivo (anodo).

TABELA 3 – RESULTADOS FINAIS DOS EXPERIMENTOS DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

Experimento	1	2	3	4	5	6	7
Potencial (Volt) (A)	3,9	7,1	3,9	7,1	5,5	5,5	5,5
Concentração H ₂ SO ₄ (mol.L ⁻¹) (B)	0,5	0,5	1,5	1,5	1	1	1
Concentração final de La CA (ppm)	2291	4896	9723	8417	5419	5842	7382
Concentração final de La CC (ppm)	2373	5508	9158	8733	6266	6218	5629
Potência média consumida (Watt)	0,06	0,36	0,17	1,28	0,36	0,34	0,38

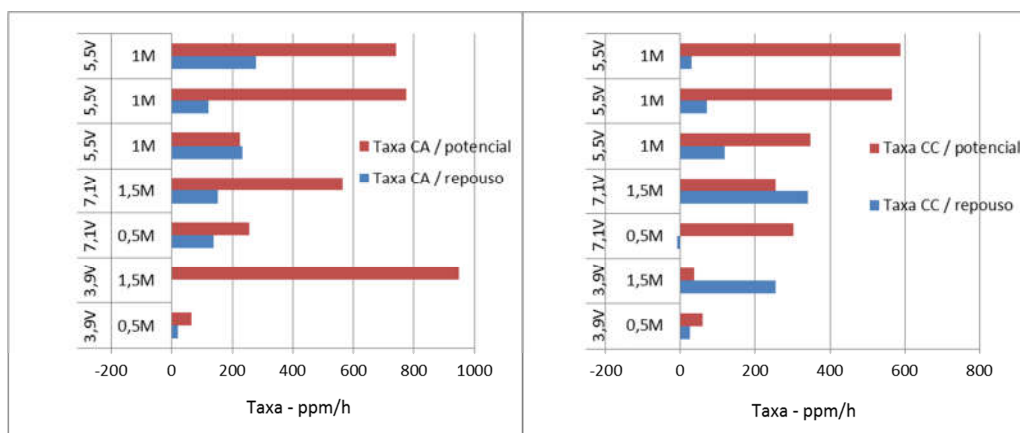
Entre os experimentos apresentados pela TABELA 3, o melhor desempenho de extração de lantânio foi obtido no experimento 3, que utilizou eletrólito de 1,5 mol.L⁻¹ (M) e gradiente de potencial de 3,9 V, este apresentou economia de 87 % de energia consumida pelo campo elétrico em relação ao segundo melhor resultado de concentração (Experimento 4). Essa diferença deve-se principalmente à maior taxa de hidrólise nos eletrodos com aumento do campo elétrico. Pode-se perceber ainda que maiores valores de potencial não causam maior transporte das espécies de lantânio aos eletrodos. Esse efeito deve-se à competição causada por outros complexos metálicos formados e também à maior

ocorrência de precipitação por elevação de pH, principalmente nos arredores do catodo, que gera resistência ao campo elétrico, reduzindo-o dentro do leito.

Em trabalhos anteriores (MAIDEL *et al.*, 2019) foram realizados experimentos de remediação eletrocinética aplicando-se continuamente fluxo de solução à câmara anódica com remoção na câmara catódica, gerando potencial hidráulico e transporte por convecção. Este estudo apresentou remoção de 84 % do lantânio presente, porém desta forma não é possível definir qual a real magnitude da eletromigração frente aos outros fenômenos de difusão e convecção, este último causado pelo fluxo. Aqui, vemos ser possível obter soluções com concentrações mais altas através de outros arranjos hidráulicos, como a substituição controlada de eletrólito de ambas as câmaras, por exemplo.

Quanto à eficiência da eletromigração frente à difusão, os gráficos da FIGURA 2 mostram a taxas de acúmulo de lantânio nas câmaras catódica (CC) e anódica (CA) das 24 h às 48 h de repouso e a taxa nas primeiras 4 h sob ação de potencial. Durante o período de repouso, apenas o fenômeno de difusão esteve presente, este fenômeno independe da polaridade da espécie e permite que todos os componentes direcionem-se a ambos os eletrodos, ao término deste estágio admite-se baixo gradiente de concentração no sistema e assim a taxa difusiva esteja reduzida, considerando-se o predomínio do fenômeno de eletromigração após o acionamento do potencial elétrico. As espécies carregadas direcionam-se ao eletrodo de polo oposto, formando duas correntes eletromigratórias opostas. Esta figura mostra a ação do campo elétrico sobre as taxas de acúmulo nas duas câmaras, onde, na maioria dos casos, provocou aumento na taxa total enquanto a taxa difusiva estava reduzida. Alguns comportamentos contrários podem ser explicados pelo escape de espécies de carga de mesmo sinal do eletrodo que estavam acumuladas na câmara.

FIGURA 2 – TAXAS DE ACÚMULO DE LANTÂNIO NAS CÂMARAS



Através da análise de variância, é possível determinar quais variáveis apresentam influência significativa sobre os resultados. Usando como variável resposta (dependente) a concentração na câmara anódica, a TABELA 4 mostra a ANOVA desta análise, gerada pelo software STATISTICA®.

TABELA 4 – ANOVA PARA CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO NA CA

Fator	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Teste F
Curvatura	23543	1	23543	0,02207
A	421850	1	421850	0,39548
B	29992052	1	29992052	28,11747
AB	3823980	1	3823980	3,58497
Resíduo	2133339	2	1066670	
Total	36394765	6		

Com nível de significância de 5 %: $F_{0,05;1;2}=18,51$. Portanto, pode-se desconsiderar a curvatura e o fator A (Potencial elétrico). A correlação fica da seguinte forma:

$$C_{La}^{CA} (ppm) = 6273 + 2738 B, R^2 = 0,94138$$

Da mesma forma, a Tabela 5 apresenta a ANOVA para a câmara catódica.

TABELA 5 – ANOVA PARA CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO NA CC

Fator	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Teste F
Curvatura	482923	1	482923	4,5982
A	1836025	1	1836025	17,4819
B	25050025	1	25050025	238,5169
AB	3168400	1	3168400	30,1683
Resíduo	210048	2	105024	
Total	30747421	6		

Com nível de significância de 5%, não apenas o potencial, mas a interação entre o potencial e a concentração de H_2SO_4 são significativos para o resultado final, também neste caso pode-se negligenciar a curvatura. Sendo a correlação obtida:

$$C_{La}^{CC} (ppm) = 6178 + 678A + 2503B - 890AB, R^2 = 0,99317$$

Para usar as correlações apresentadas deve-se utilizar as variáveis codificadas de acordo com a TABELA 2, dentro dos limites trabalhados neste trabalho, pois extrapolações podem entrar em regiões em que outros fenômenos estejam envolvidos, como precipitações de metais e reações químicas.

As correlações obtidas nos permitem inferir que estatisticamente é vantajoso trabalhar com concentração de ácido sulfúrico relativamente alta, associada ao potencial elétrico mais baixo, como no caso de 3,9 V (para um leito de 18,5 cm) e 1,5 M, garantindo altas concentrações de lantânio em ambas as câmaras.

Conclusões

Dentro do escopo deste trabalho a remediação eletrocinética mostrou-se vantajosa, provocando transporte eletromigratório de lantânio em direção a ambos os eletrodos através da

aplicação de potencial elétrico entre eles, sobrepondo-se ao transporte difusivo. Ainda, foi possível concluir que o campo elétrico aplicado não precisa ser demasiadamente elevado para induzir a eletromigração e obter altas concentrações de lantânio, contanto que a concentração de eletrólito seja suficiente, gerando pouca taxa de hidrólise nos eletrodos e, desta forma, baixo consumo de energia comparada ao apresentado por trabalhos anteriores.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFPR, à CAPES e aos colegas e professores do Grupo de Eletroquímica Aplicada – UFPR.

Referências Bibliográficas

- 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, p. 117-137, 1995
- AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S. AGUIAR, R. M. Reciclagem Química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 315-319, 2004.
- AKCIL, A.; VEGLIÒ, F.; FERELLA, F.; OKUDAN, M. D.; TUNCUK, A. A review of metal recovery from spent petroleum catalyst and ash. **Waste Management**, v. 45, p. 420-433, 2015.
- BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T. V.; PONTIKES, Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 17-38, 2015.
- CAMESELLE, C. Electrokinetic transport in soil remediation. *In*: KREYSA, L.M; OTA, K.I.; SAVINELL, R. F. **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**. New York: Springer, 2014. p. 725-730.
- JHA, M. K., KUMARI, A., PANDA, R., KUMAR, J. R., YOO, K., LEE, J. Y. Review on Hidrometallurgical Recovery of Rare Earth Metals. **Hidrometallurgy**, 161, p. 77-101, 2016.
- LEONEL, R. F., VALT, R. B. G., GODOI, L., PONTE, M. J. J. S., PONTE, H. A., Efeito da aplicação da eletrorremediação na estrutura e nos contaminantes de catalisador desativado. Avaliado por técnicas de RMN, RPE, DRX e FRX. **Eclética Química**, v. 40, p. 86-94, 2015.
- MAIDEL, M.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A. Recycling lanthanum from effluents of elektrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 251-257, 2019.
- SPAHIU, K.; BRUNO, J. A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assesment exercise, **SKB Technical Report**, 95-35, 1995.
- VALT, R. B. G.; DIÓGENES, A. N.; SANCHES, L. S.; KAMINARI, N. M. S.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A. Acidic removal of metals from fluidized catalytic cracking catalyst waste assisted by electrokinetic treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n.02, p. 465-473, 2015.
- VOGT, E. T. C.; WECKHUYSSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recente developments on the grand old lady zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7342-7370, 2015.