

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCIANE DE GODOI

**RECUPERAÇÃO DE VANÁDIO POR ELETRORREMEDIAÇÃO DE
CATALISADORES DESATIVADOS PROVENIENTES DO PROCESSO DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)**

CURITIBA

2016

LUCIANE DE GODOI

**RECUPERAÇÃO DE VANÁDIO POR ELETRORREMEDIAÇÃO DE
CATALISADORES DESATIVADOS PROVENIENTES DO PROCESSO DE
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutora. Área de Concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Co-orientadora: Prof. Dra. Maria José de S.Ponte

CURITIBA

2016

Godoi, Luciane de

Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) / Luciane de Godoi. – Curitiba, 2016.

128 f. : il., tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.

Orientador: Haroldo de Araújo Ponte

Coorientadora: Maria José de S. Ponte

Bibliografia: p. 113-119

1. Eletrorremediação. 2. Vanadio. 3. Catalisadores. I. Ponte, Haroldo de Araújo. II. Ponte, Maria José de S. III. Título.

CDD 660.2995

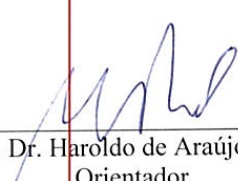


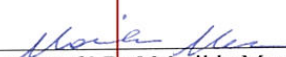
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

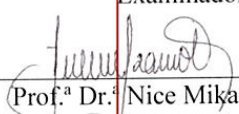
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

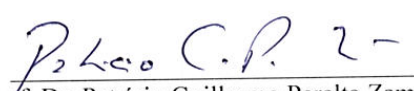
Aos seis dias do mês de abril de 2016, no Auditório I, Bloco Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a octogésima primeira defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Haroldo de Araújo Ponte (UFPR), Patricio Guillermo Peralta Zamora (UFPR), Marilda Munaro (UFPR), Christiana Andrade Pessoa (UEPG), Nice Mika Sakamoto Kaminari (PUC). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **LUCIANE DE GODOI** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “**RECUPERAÇÃO DE VANÁDIO POR REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA DE CATALISADORES DESATIVADOS PROVENIENTES DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC)**”. O referido trabalho teve a co-orientação do Prof.^a Dr.^a Maria José Jerônimo de Santana Ponte. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

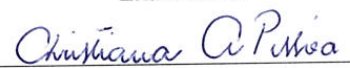
Curitiba, 06 de abril de 2016.

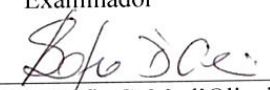

Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Orientador


Prof.ª Dr.ª Marilda Munaro
Examinador


Prof.ª Dr.ª Nice Mika Sakamoto
Kaminari
Examinador


Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Examinador


Prof.ª Dr.ª Christiana Andrade Pessoa
Examinador


Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

Dedico este trabalho a todas àquelas pessoas
que independente de títulos e outorgas
jamais deixaram de ser
humildes e humanas.

AGRADECIMENTOS

À Gloria do Grande Arquiteto do Universo, pelos dons da vida, da sabedoria, da paciência, da inteligência, da vontade e pela força que me motivou a continuar insistindo neste projeto, mesmo nos dias mais sombrios, quando tudo parecia estar perdido.

Por tudo e todos aqueles que me ajudaram a chegar até aqui.

Aos Professores Haroldo e Maria José, pelo apoio a mim dispensado.

Aos meus colegas de equipe, pela ajuda e motivação, especialmente à Renata Valt, Nice Kaminari, Luciana Sanches, Raquel, Simone, Hudson.

Ao meu grande amigo-irmão Valdir Celestino e meu amado mestre Eloir.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao PIPE, especialmente à Claudia, sempre muito prestativa e atenciosa.

À minha família, especialmente aos meus amados filhos, Helena e Matheus, meus sinceros agradecimentos e um pedido de desculpas pela ausência e às vezes até pela falta de paciência, mas penso que “Tudo vale a pena, quando a alma não é pequena” e com certeza, vai valer a pena sim, porque a minha alma não é pequena...

Ao Universo, que tem conspirado ao meu favor todos estes anos...

Eu sinto muito, me perdoe, eu te amo, sou grata!

MENSAGEM

Em verdade vos digo...

“Nada é tão oculto que não possa ser conhecido,
ou tão secreto que não possa vir à luz.

O que vos digo nas trevas, que seja dito na luz.

E o que vós ouvirdes em um sussurro,
proclamai do alto do edifício.”

Yeoshua Ben Joseph (Jesus Cristo)

RESUMO

A eletrorremediação (ou remediação eletrocinética) é uma técnica utilizada para remover metais, compostos orgânicos e organometálicos de solos contaminados, cuja aplicação neste estudo foi adaptada para o tratamento de catalisador proveniente do processo FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). Especificamente, o tratamento aplicado se concentrou na remoção de Vanádio, um metal proveniente do petróleo e um contaminante para o catalisador que afeta a sua eficiência, reduzindo a atividade do catalisador no craqueamento do petróleo durante o processo de refino. Neste estudo, utilizou-se um reator de leito fixo, que após alguns testes, foi modificado, tendo uma câmara catódica extra, acoplada ao reator por um conjunto contendo uma membrana de troca iônica. Como eletrodos, foram utilizados no, catodo, um eletrodo não comercial de chumbo (Pb) e, no anodo, um eletrodo comercial de Titânio recoberto com Irídio e Rutênio (Ti/Ru-Ir), conhecido pelo nome de Denora®. Inicialmente foi aplicado um potencial de 11V utilizando como eletrólitos, soluções de Ácido Sulfúrico $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ e Citrato de Sódio $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ Mol.L}^{-1}$. Com a modificação do reator, foram aplicados potenciais de 5 V, 11 V e 20 V. Os resultados foram analisados e concluiu-se que com o incremento da câmara catódica extra ao reator, os resultados obtidos foram melhores em termos de remoção de Vanádio e eficiência energética. O uso da câmara catódica dupla contribuiu para aumentar o sobrepotencial para as Reações de Redução de Hidrogênio (RRH) e Reações de Oxidação de Oxigênio (ROO), melhorando a eficiência do tratamento e ocasionando a equalização no sistema de remediação. O consumo energético calculado, baseando-se no montante removido de Vanádio para o sistema com câmara dupla, foi menor utilizando o potencial 5 V e 11 V em relação ao sistema que utilizou a câmara simples.

Palavras Chave: Eletrorremediação. Vanádio. Catalisador FCC.

ABSTRACT

The electroremediation (or electrokinetic remediation) is a technique used to remove metal, organic and organometallic compounds from contaminated soils, the application of this study was adapted for the treatment of catalyst from the FCC process (Fluid Catalytic Cracking). Specifically, the treatment applied is concentrated in the removal of Vanadium, one metal from oil and a dopant for the catalyst affects its efficiency, reducing the activity of the catalyst in the cracking of petroleum during the refining process. In this study, we used a fixed bed reactor, after a few tests was modified with an extra cathodic chamber coupled to the reactor through an assembly comprising an ion exchange membrane. As electrodes were used in, cathode, a non-commercial electrode lead (Pb) and the anode, a commercial electrode of titanium coated with iridium and ruthenium (Ti / Ru-Ir), known as the Denora®. Initially a potential was applied 11V using as electrolytes, Sulfuric Acid 0.5 Mol L⁻¹ solution and Sodium Citrate 0.5 Mol.L⁻¹ and 1.0 Mol L⁻¹. With the reactor modification, they were applied potential of 5 V, 11 V and 20 V. The results were analyzed and it was found that with the increase of extra cathodic chamber to the reactor results, were better in terms of removal of vanadium and energy efficiency. The use of dual cathode chamber helped to increase the overpotential for the Hydrogen Reduction Reactions (HRR) and Oxygen Oxidation Reactions (OOR), improving the efficiency of treatment and causing equalization in the remediation system. The calculated energy consumption, based on the amount removed from Vanadium to the system with dual chamber was lower using the potential 5 V and 11 V on the system that used the single camera.

Keywords: Electroremediation. Vanadium; Catalysts FCC Process.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - COLUNA DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO	31
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CATALISADOR FCC	34
FIGURA 3 - DIAGRAMA DA ESTRUTURA DA ZEÓLITA Y(FAUJASITA).....	36
FIGURA 4 - DIAGRAMA DE POURBAIX DO VANÁDIO.....	53
FIGURA 5 – ESQUEMA DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA	55
FIGURA 6 – REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA DE SOLO CONTAMINADO	57
FIGURA 7 – ELETROOSMOSE E ELETROMIGRAÇÃO DE ÍONS	60
FIGURA 8 – ESQUEMA DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM UMA CÉLULA CONTENDO MEMBRANA ÍON SELETIVA CATIONICA.....	63
FIGURA 9 – MEMBRANA ÍON SELETIVA DE TROCA CATIONICA.....	64
FIGURA 10 - MEMBRANA ÍON SELETIVA DE TROCA ANIÔNICA.....	65
FIGURA 11 – COMPONENTES DO REATOR ELETROCINÉTICO	71
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PRIMEIRO SISTEMA DE ELETORREMEDIAÇÃO.....	72
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SEGUNDO SISTEMA DE ELETORREMEDIAÇÃO.....	73
FIGURA 14 - CONJUNTO COM A MEMBRANA DE TROCA CATIONICA PARA ACOPLAGEM NA CÂMARA ELETROLÍTICA.....	73
FIGURA 15 - REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA SIMPLES MONTADO EM BANCADA. 79	
FIGURA 16 - REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA DUPLA MONTADO EM BANCADA. ...	80
FIGURA 17 - MAPEAMENTO DAS POSIÇÕES DE AMOSTRAGEM NO REATOR.	81
FIGURA 18 - POLARÓGRAFO METROHM	84
FIGURA 19 - CURVA POLAROGRÁFICA OBTIDA NA ANÁLISE DO TEOR DE VANÁDIO	85
FIGURA 20 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CATALISADOR DESATIVADO E REMEDIADO	88
FIGURA 21 - AMOSTRAS DE ELETRÓLITOS APÓS ELETORREMEDIAÇÃO COM VARIACIONES DE COLORAÇÃO.....	90
FIGURA 22 - REMOÇÃO DE VANÁDIO COM ÁCIDO SULFÚRICO 0,5 MOL.L-1 NO REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA CATÓDICA SIMPLES, COM POTENCIAL DE 11V.....	96
FIGURA 23 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 1,0 MOL.L ⁻¹ NO REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA CATÓDICA SIMPLES COM POTENCIAL DE 11V.....	97
FIGURA 24 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L-1 NO REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA CATÓDICA SIMPLES COM POTENCIAL DE 11 V.....	98
FIGURA 25 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L-1 NO REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA DUPLA SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL (BRANCO) .	99
FIGURA 26 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L-1 NO REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA CATÓDICA DUPLA COM POTENCIAL DE 5 V.....	100

FIGURA 27 - REMOÇÃO DE VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L-1 NO REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA CATÓDICA DUPLA COM POTENCIAL DE 11 V.....	101
FIGURA 28 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L-1 NO REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA CATÓDICA DUPLA COM POTENCIAL DE 20 V.....	102
FIGURA 29 - AMOSTRA DE SOLUÇÃO ELETROLÍTICA CONTENDO PRECIPITADO.....	102
FIGURA 30 - VARIAÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA PARA O SISTEMA DE CÂMARA CATÓDICA SIMPLES.	103
FIGURA 31 - VARIAÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA PARA O SISTEMA DE CÂMARA CATÓDICA DUPLA.	104

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONSUMO DE VANÁDIO (KG) NOS EUA	48
TABELA 2 – POTENCIAIS DE REDUÇÃO DO VANÁDIO	53
TABELA 3 – ESPECIFICAÇÕES DOS REAGENTES UTILIZADOS COMO ELETRÓLITOS	74
TABELA 4 - RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A PRIMEIRA FASE	77
TABELA 5 – RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A SEGUNDA FASE	78
TABELA 6 – IDENTIFICAÇÃO DOS ELETRÓLITOS	80
TABELA 7 - PORCENTAGEM DE VANÁDIO ENCONTRADA FRX	92
TABELA 8 – PORCENTAGEM DE VANÁDIO REMOVIDA FRX	93
TABELA 9 – VANÁDIO QUANTIFICADO NO CATALISADOR POR EAA	94
TABELA 10 – PORCENTAGEM DE VANÁDIO REMOVIDA - EAA	94
TABELA 11 – CONTROLE DE PH DO CITRATO DE SÓDIO NO REATOR DE CÂMARA DUPLA	105
TABELA 12 – CONTROLE DE PH DO NACL 0,1 MOL/L	106
TABELA 13 – CONSUMO ENERGÉTICO	107
TABELA 14 – EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Introdução e Justificativa	25
1.2	Estruturação da tese	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	Petróleo	29
2.2	O processo de refino do Petróleo	30
2.3	Processo FCC (Fluid Catalytic Cracking)	32
2.4	Os catalisadores do processo FCC	34
2.5	Envenenamento e Catalisadores <i>E-Cat</i>	37
2.6	Tratamento para o resíduo de catalisadores E-cat	39
2.6.1	Aterro Classificado	40
2.6.2	Coprocessamento	41
2.6.3	Plasma	42
2.6.4	Aproveitamento	43
2.7	O Vanádio	46
2.7.1	Aplicações do Vanádio	47
2.7.2	Os efeitos do Vanádio no Catalisador	49
2.7.3	Especiação do Vanádio	50
2.8	Reações Eletroquímicas – Conceito geral	54
2.9	Eletrorremediação	56
2.9.1	Fenômenos de Transporte Eletrocínético	58
2.9.2	Os Eletrodos na Eletrorremediação	60
2.9.3	Membranas Íon-seletivas	62
2.9.4	Os Eletrólitos na Eletrorremediação	65
2.9.5	Estudos envolvendo Eletrorremediação	66

3	OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS	68
4	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1	MATERIAIS	71
4.1.1	Unidade Experimental – Reator Eletroquímico	71
4.1.2	Eletrólitos	74
4.1.3	Catalisador	74
4.1.4	Eletrodos	74
4.1.5	Membrana de troca catiônica.....	75
4.2	MÉTODOS.....	77
4.2.1	Eletrorremediação – Condições experimentais	77
4.2.2	Eletrorremediação – Corrida Experimental	78
4.2.3	Amostragem	80
4.2.3.1	Amostragem do Eletrólito	80
4.2.3.2	Amostragem do Catalisador	81
4.2.4	MÉTODOS ANALÍTICOS	82
4.2.4.1	Análise Granulométrica	82
4.2.4.2	Fluorescência de Raio-X (FRX)	83
4.2.4.3	Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)	83
4.2.4.4	Polarografia.....	83
4.2.5	Cálculo do Consumo Energético e Eficiência Energética	85
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.1	Análise granulométrica do catalisador.....	87
5.2	Eletrorremediação	89
5.2.1	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	92
5.2.2	Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)	94
5.2.3	Determinação de vanádio por Polarografia	95
5.2.3.1	Análise dos Perfis de Remoção	95
5.2.3.2	Efeito da Corrente Elétrica	103
5.2.3.3	Efeito do pH do eletrólito	105
5.2.3.4	Consumo Energético Específico	107
5.2.3.5	Cálculo da Eficiência Energética	108
	CONCLUSÕES.....	109

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
APÊNDICE A	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução e Justificativa

Há algumas décadas a eletrorremediação vem sendo aplicada em solos contaminados para remoção de metais pesados, compostos orgânicos e organometálicos. Foi uma técnica inicialmente utilizada na Índia, antes dos anos 1930 para remover o excesso de sais dos solos alcalinos, onde se investigava a possibilidade de remoção de sódio dos solos de modo a restaurar solos alcalinos de terra arável. Observou-se por meio de estudos de laboratório e de campo que os íons sódio eram lixiviados do solo através da imposição de um campo elétrico de corrente contínua. Provavelmente, este tenha sido o primeiro trabalho documentado sobre a aplicação da eletrocínética promovendo a migração de elementos químicos no solo (YEUNG,2011).

Desde 2005 o Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) na Universidade Federal do Paraná, vem desenvolvendo pesquisas utilizando esta técnica para remediação de catalisadores desativados (E-Cat) provenientes do processo FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) da indústria petroquímica. Este processo, além de aumentar o ciclo de vida dos catalisadores e apresentar uma alternativa para o aproveitamento do vanádio impregnado no catalisador, pode também propiciar a redução da periculosidade destes resíduos.

Até o presente momento, estes resíduos são destinados somente para coprocessamento e considerando que este tratamento não é permitido em alguns estados brasileiros, a grande preocupação é saber qual é o melhor destino a ser dado para estes resíduos. O descarte de catalisador das unidades de craqueamento das refinarias de petróleo é uma preocupação mundial para a saúde e para o meio ambiente, por se tratar de resíduo perigoso que contém metais pesados, além de hidrocarbonetos e compostos altamente cancerígenos (MARIANO, 2001; AFONSO et al.,2003; BAPTISTA, 2005).

No Brasil são geradas 40.000 toneladas por ano de resíduo de catalisador desativado (E-Cat). Desta quantidade, 25.000 toneladas seriam diretamente

coprocessadas em cimenteiras e 15.000 toneladas seriam reutilizadas em três unidades de craqueamento de resíduo (URFCC) no país, integrando o PACrc - *Petrobrás Advanced Conversor Residue Cracking* (CORRADI, 2008).

Diante deste cenário, define-se a importância deste estudo, que é a viabilidade de descontaminação dos resíduos de catalisador exauridos, possibilitando o reaproveitamento dos mesmos nas unidades de FCC, bem como apresentar uma alternativa para o destino das grandes quantidades de catalisador desativado gerada todos os anos que ainda representa um sério problema ambiental.

1.2 Estruturação da tese

Esta tese está dividida em seis capítulos, no capítulo 1 é apresentada a Introdução e a justificativa para a realização deste trabalho, sendo que a Introdução mostra uma breve explanação sobre a ideia principal deste trabalho, bem como uma explicação sucinta sobre a técnica experimental estudada e os trabalhos que vêm sendo desenvolvidos pelo grupo de pesquisa e as justificativas para a realização deste estudo.

No capítulo 2 é apresentada a Revisão Bibliográfica, onde é exposta de forma detalhada a origem do Petróleo e o seu processo de refino, a origem do catalisador utilizado no craqueamento do Petróleo, assim como a sua composição, como este participa da reação de craqueamento e como se dá a sua contaminação. Também são apresentados os efeitos causados pelo Vanádio, o principal contaminante do catalisador e os seus efeitos, sua especiação e a sua química. Sobre o processo de eletrorremediação, é apresentado o seu histórico e os estudos desenvolvidos até os dias de hoje para a remoção dos metais do catalisador. Por fim, as alternativas para o tratamento e/ou disposição final do resíduo contaminado de catalisador.

No capítulo 3 serão apresentados os Objetivos Gerais e Específicos para a realização deste estudo.

No capítulo 4 serão apresentados os materiais utilizados para a realização deste estudo, como por exemplo, a estação experimental com todos os seus componentes, os eletrólitos escolhidos para a remoção do Vanádio do catalisador. Os métodos analíticos utilizados para a caracterização do catalisador, as etapas

seguidas para a realização do procedimento experimental e as análises para a quantificação do Vanádio removido do catalisador e do eletrólito após a eletrorremediação.

No capítulo 5, serão apresentados os resultados obtidos pelas análises de caracterização do catalisador desativado e do catalisador virgem, os resultados obtidos nas análises do catalisador e no eletrólito após a eletrorremediação, assim como os resultados obtidos dos perfis de pH e a sua influência no meio, assim como a influência da dupla câmara catódica nos resultados obtidos e os perfis de remoção de Vanádio dos experimentos utilizando diferentes potenciais.

No capítulo 6, serão apresentadas as conclusões finais, com base na discussão dos resultados, qual (ou quais) resultados representam a melhor condição para aplicação deste processo em *Scale Up*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo

O petróleo é originado a partir da decomposição da matéria orgânica, sobretudo de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após um longo período de tempo é submetido à ações naturais de origem bacteriana e química, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, acabando por se transformar em hidrocarbonetos (CARDOSO, 2005). É constituído por uma mistura de hidrocarbonetos que varia do estado gasoso para o líquido de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). No estado líquido, o petróleo possui aspecto oleoso, é inflamável e menos denso do que a água, cheiro característico e a sua cor varia entre o negro e o castanho-claro (THOMAS, 2001).

Essencialmente, o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que apresenta contaminações variadas de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Suas características variam amplamente em função das condições geológicas de formação, originando diferentes tipos de óleo com as mais diversas características (MARIANO, 2001).

A classificação do petróleo depende basicamente das características da rocha reservatório e do processo de formação. Basicamente composto por Carbono e Hidrogênio, o petróleo ou óleo cru pode ser classificado em Parafínicos (ou Alcanos), Naftênicos (ou Cicloalcanos) e Aromáticos, dependendo do tipo de cadeia carbônica do qual é formado, tendo em comum os heteroátomos, sendo os mais comuns: enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O), e de metais como níquel (Ni), ferro (Fe), cobre (Cu), sódio(Na) e vanádio (V) combinados de muitas formas. Dentre os contaminantes, o enxofre é o mais importante e de acordo com o teor de enxofre o petróleo pode ser classificado como óleo doce, quando apresenta baixo teor de enxofre (menos de 0,5 % de sua massa) ou ácido, com elevado teor de enxofre (bem acima de 0,5 % de sua massa).

A indústria do petróleo e seus derivados tem papel de destaque na economia mundial. As refinarias de petróleo são responsáveis pela produção de propeno,

propano, iso-butano, gás de cozinha, gasolina, nafta petroquímica, querosene, querosene de aviação, parafinas, óleos combustíveis e asfaltos.

No Brasil, o petróleo é extraído de inúmeros campos que produzem predominantemente petróleo pesado (FALLA et al, 2006). Porém, a camada do pré-sal foi uma das maiores descobertas de bacias petrolíferas do mundo e impulsionou a indústria e a economia cujas descobertas desta região contendo óleos leves podem mudar o perfil das reservas de petróleo brasileiro, que na sua grande maioria eram de óleos pesados (VERONESE, 2010).

2.2 O processo de refino do Petróleo

Em uma indústria petrolífera, são as refinarias que geram os produtos finais a partir do petróleo recebido dos campos de produção. Depois de extraído e tratado o petróleo segue para a refinaria para ser transformado em uma série de derivados que irão atender às necessidades do mercado.

As principais operações de separação encontradas em uma refinaria são a destilação atmosférica e a destilação a vácuo, devendo ser considerada também a dessalinização, que ocorre antes da destilação para a remoção dos sais dissolvidos no petróleo, os quais são extremamente danosos, podendo causar incrustações e a corrosão nos equipamentos da refinaria (VERONESE, 2010).

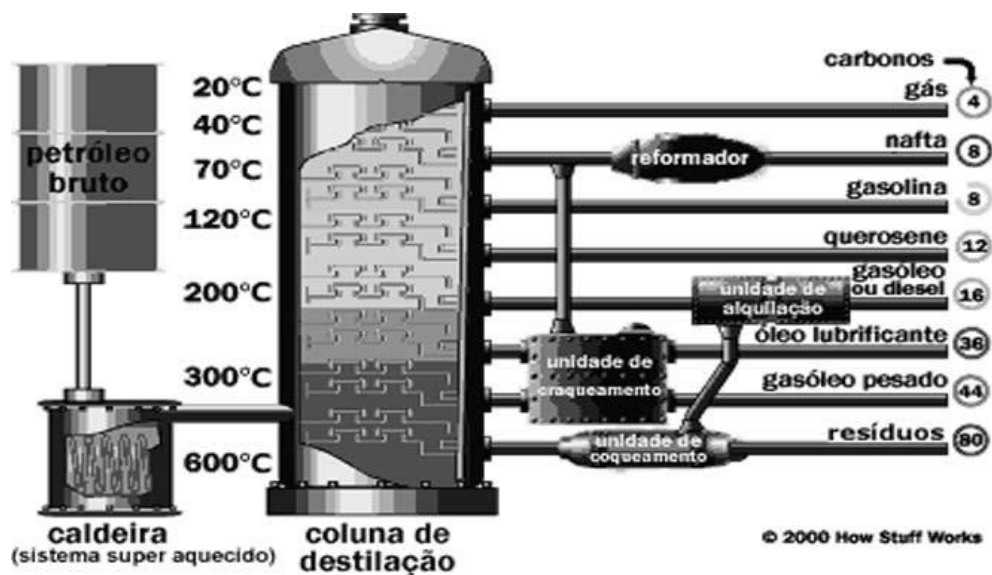
Após a dessalinização, o petróleo é direcionado à Destilação Atmosférica, onde é decomposto em frações de Gás Combustível (Gás Natural), GLP, Nafta (Petroquímica e Gasolina), Diesel, Querosene, Óleo Combustível e outros. Quanto mais pesado for o petróleo, maior será o rendimento do Óleo Combustível. A fração do fundo da torre que é a mais pesada é encaminhada para a Destilação a Vácuo, sendo submetida a um processo similar. As frações mais pesadas das destilações a vácuo e atmosférica são direcionadas à unidade de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) onde, em um processo catalítico, ocorre a quebra das moléculas originando GLP, Diesel, Nafta petroquímica e Gasolina de alta octanagem (CORRADI, 2008).

Como o principal objetivo dos processos de refino é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial ao menor custo operacional possível e com máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração dos produtos de pequeno valor de mercado, as características do petróleo têm influência significativa sobre a escolha das técnicas que serão adotadas para o

seu refino. De um modo geral são elas que irão determinar quais os produtos que melhor poderão ser obtidos a partir de um dado tipo de petróleo. Deste modo, pode-se concluir que nem todos os derivados podem ser produzidos com qualidade e de forma economicamente viável a partir de qualquer tipo de petróleo, não existindo, porém, uma técnica única de refino que seja aplicável a todo e qualquer tipo de óleo bruto.

A Figura 1 apresenta o esquema de uma coluna fracional de destilação no processo de refino onde diferentes produtos são obtidos de acordo com a altura da coluna/temperatura. Neste processo, o petróleo cru é “fervido” e os vapores entram em uma coluna de destilação fracionada, onde sobem e condensam conforme são resfriados abaixo de seu ponto de fervura.

FIGURA 1 - COLUNA DE DESTILAÇÃO DE PETRÓLEO



FONTE: INDÚSTRIA HOJE (2014).

Os hidrocarbonetos de cadeias longas e complexas e suas frações condensam em altas temperaturas, próximas do fundo da torre. Os hidrocarbonetos de cadeia mais curta e simples condensam em temperaturas mais baixas, nas partes superiores, próximas do topo da torre (MARIANO, 2001).

2.3 Processo FCC (Fluid Catalytic Cracking)

O Craqueamento Catalítico Fluidizado ou *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) é um dos principais processos das indústrias de refino, tratando-se de um processo flexível de conversão de frações pesadas do petróleo em produtos de maior valor agregado e demanda no mercado, como gasolina automotiva e gás liquefeito de petróleo, ou GLP (BISWAS; MAXWELL, 1990). Permite através de alterações nas variáveis operacionais e sistema catalítico direcionar o perfil de rendimentos da unidade adequando-o à demanda e proporcionando maior lucratividade para a refinaria. Os processos tradicionais que integram refino e petroquímica são baseados neste processo, cujos produtos principais são a gasolina e o GLP (ABADIE, 2002; MOREIRA et al., 2007).

O avanço da tecnologia de craqueamento levou também ao aperfeiçoamento da engenharia do processo. No craqueamento térmico, além da produção de gasolina e GLP, havia também uma considerável formação de resíduos carbonáceos (coque) que acabavam sendo depositados nas paredes do reator, podendo ocasionar entupimentos e deficiências de troca térmica, o que ocasionava paradas constantes para a retirada deste material, provocando perdas na produção. Com o advento do craqueamento catalítico, o coque passou a ser depositado na superfície do catalisador, podendo então ser transportado para uma unidade secundária de regeneração, onde ocorre a queima do coque. Atualmente, o craqueamento catalítico é o principal processo de produção de gasolina de alta octanagem (MOTA, 1995).

Este processo é largamente difundido em todo o mundo, onde um dos fatores principais consiste no fato de contribuir de forma eficaz com a refinaria ajustando sua produção às reais necessidades do mercado consumidor local, devido à sua flexibilidade operacional.

No craqueamento catalítico, ocorre a quebra das moléculas dos hidrocarbonetos e as reações primárias de craqueamento (ruptura da cadeia) das n-parafinas, olefinas e naftênicos e a desalquilação de aromáticos sob condições de altas temperaturas na presença de um catalisador. O craqueamento catalítico substituiu amplamente o craqueamento térmico, sendo possível, através dele, a produção de gasolina de alta octanagem, assim como menores quantidades de

óleos combustíveis pesados e de gases leves, em condições operacionais mais brandas (SCHERER, 2009).

Comparado ao craqueamento catalítico, o craqueamento térmico tem a desvantagem de trabalhar a pressões elevadas (25 a 70 atm), enquanto que o primeiro trabalha em pressões mais baixas (1 a 3 atm).

Atualmente são utilizados vários tipos de reatores para o craqueamento catalítico dentre os quais, incluem-se os reatores de leito móvel e os de leito fluidizado, sendo mais comum os de leito fluidizado.

Nos processos de leito fluidizado, o petróleo e seu vapor pré-aquecidos a uma temperatura de cerca de 260 – 430°C entram em contato com o catalisador quente em pó, formando um “*slurry*” (suspensão de sólido em líquido) à temperatura de 700°C, dentro do próprio reator, ou na própria linha de alimentação (*riser*) que é onde a maioria das reações ocorre, já que o tempo de contato catalisador/óleo é inferior a um segundo nos sistemas mais modernos. Os vapores craqueados alimentam então uma torre de fracionamento, onde as frações obtidas são separadas e coletadas, enquanto que o catalisador segue para um compartimento separado, onde será regenerado em um processo de queima com ar que promove a remoção dos depósitos de coque. Esta queima gera 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 a vaporização.

O perfil do rendimento dos produtos em função das cargas processadas pode variar tanto pela composição de hidrocarbonetos, 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 levam ao aumento de contaminantes, tais como vanádio, níquel e sódio, que prejudicam o craqueamento catalítico (MARIANO, 2001).

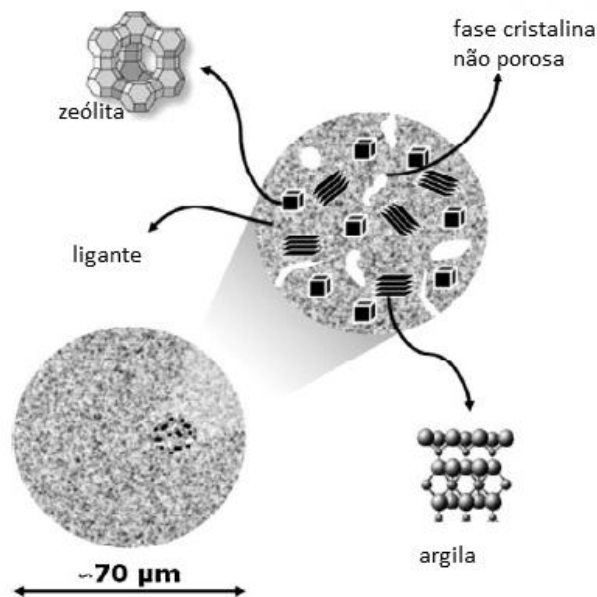
2.4 Os catalisadores do processo FCC

No craqueamento catalítico as reações ocorrem mediante a presença de calor, pressão e de um catalisador para efetuar a quebra dos hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves.

O catalisador é composto basicamente de uma zeólita, alumina, sílica aglutinante, caulim e trapas metálicas, que são uma espécie de armadilhas para metais, cuja função é retardar a desativação do catalisador.

A zeólita é o principal componente ativo do catalisador, sendo esta responsável pelo craqueamento. O caulim é utilizado como diluente e confere maior resistência mecânica ao catalisador, a sílica aglutinante une em uma mesma partícula todos os componentes do catalisador atuando como uma espécie de “cola química”, conforme mostrado na Figura 2 (MOTA, 1995; BUSCA et al., 2014).

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CATALISADOR FCC



FONTE: BUSCA, G. et.al (2014)

O craqueamento do petróleo depende basicamente de catalisadores contendo zeólitas, cujo uso pioneiro ainda continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais. A aplicação das zeólitas em processos de craqueamento de

petróleo começou em 1962, quando chegaram a ser considerados os catalisadores mais importantes na indústria química. As zeólitas continuam sendo utilizadas na indústria, principalmente como adsorventes na purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, porém, se mostram extremamente eficientes como catalisadores no refino de petróleo na indústria petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro inferior a 10 Å. Outros processos industriais que utilizam as zeólitas como catalisador são: o hidrocrackeamento, a isomerização de xileno, a alquilação de benzeno e a produção de gasolina a partir de metanol (LUNA, 2001).

As zeólitas são consideradas os materiais mais promissores para catálise, cujo mecanismo funciona 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 (ARENDS et al., 1997).

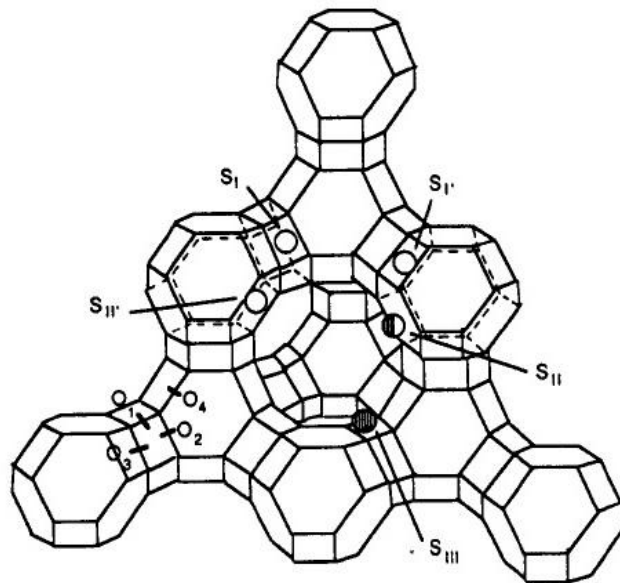
A propriedade catalítica do catalisador está relacionada principalmente às superfícies ativas presentes na estrutura das zeólitas, como os sistemas internos de passagens e vazios, o tamanho das cavidades internas e às propriedades de troca catiônica (GUISNET; GILSON, 2002; BAPTISTA, 2005).

As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre as 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).

Segundo a definição clássica, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio (BRECK, 1974).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) as classifica utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química. A Zeólita "X" (ou Y) empregada em catalisadores de craqueamento tem símbolo estrutural FAU, apresenta microporo de 7,4 Å (considerado grande), canais nas três direções x, y e z, sendo a tributilamina a maior molécula adsorvível (DOORYHEE et al., 1991). A Figura 3 mostra a estrutura da faujasita, FAU.

FIGURA 3 - DIAGRAMA DA ESTRUTURA DA ZEÓLITA Y (FAUJASITA).



FONTE: DOORYEE et al.(1991).

Segundo Luna (2001), a eficiência das zeólitas na reação de catálise está relacionada a algumas características particulares destes materiais tais como:

- Grande área superficial e capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- 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 dos 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.

A catálise heterogênea envolve basicamente a adsorção de reagentes na superfície do catalisador e a reação de dessorção dos produtos.

Porém, os petróleos processados estão normalmente impregnados com metais como o Níquel e o Vanádio, que podem destruir a cristalinidade da zeólita ou alterar a seletividade aos produtos. Desta forma, adicionam-se ao catalisador, materiais que

atuam como trapas (armadilhas) metálicas de forma a manter estes metais contaminantes inativos retardando o envenenamento (MOTA, 1995).

2.5 Envenenamento e Catalisadores *E-Cat*

O envenenamento do catalisador é um fenômeno de natureza química, que ocorre após alguns ciclos de uso e regeneração onde as impurezas, que são os metais presentes na corrente, principalmente níquel e vanádio, se acumulam na superfície do catalisador desativando-o irreversivelmente devido à formação de coque. O catalisador desativado recebe então, a denominação *E-Cat (Equilibrium Catalyst)*.

O envenenamento causa a diminuição da atividade catalítica, ou seja, reduz a sua eficiência até a total desativação necessitando, portanto, ser regenerado continuamente ou periodicamente, o que é realizado através da queima em altas temperaturas.

Porém, o catalisador suporta algumas vezes a regeneração durante o processo de craqueamento e quando está envenenado, seu rendimento já não é mais satisfatório devendo ser substituído, sendo então descartado.

Existem quatro mecanismos básicos de desativação, conforme citados a seguir (AFONSO, 2000; FOGLER, 2002):

- **Envenenamento (*poisoning*):** é a forte quimiossorção de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios cataliticamente ativos. Onde os sítios são bloqueados pelos contaminantes prejudicando as ligações e induzindo mudanças na superfície pela redução dos sítios ativos, ou ainda acarretando a formação de compostos quimicamente definidos;
- **Deposição de coque (*fouling*):** é a deposição física de espécies da fase fluída (líquida ou mais comumente gasosa) na superfície do catalisador (tanto suporte como fase ativa), acarretando com isso o bloqueio de poros e de sítios ativos. A continuidade deste processo (*heavy fouling*) pode levar à desintegração das partículas e ao entupimento do reator;

- **Sinterização do suporte/fase ativa (*sintering - thermal degradation*):** Também chamada de envelhecimento, a desativação dos catalisadores é induzida pelo calor e é o resultado da perda da área catalítica devido ao crescimento de cristais na fase ativa, bem como da diminuição de área do suporte devido ao colapso do mesmo (por exemplo, a transformação da alumina a 800°C). Outro efeito térmico é a transformação de fases cataliticamente ativas em outras não ativas como, por exemplo, a transformação de Ni/Al₂O₃ em NiAl₂O₄ (aluminato de níquel). Onde ocorre a segregação de fases na superfície via mobilidade de espécies, seguida da reação entre as mesmas. Os processos de sinterização normalmente ocorrem a altas temperaturas (acima de 500°C) e são geralmente aceleradas em presença de vapor d'água. O tempo de exposição e a composição da atmosfera (oxidante/redutora) a qual o catalisador é submetido, também são importantes;
- **Volatilização de componentes do catalisador (*leaching by vapor transport*):** a volatilização direta de metais do catalisador não tem muita importância no processo catalítico (exceto no caso da combustão catalítica) visto que a temperatura de volatilização da maioria dos metais ultrapassa 1000°C. O 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.

O envenenamento e a volatilização de componentes são fenômenos de natureza química, enquanto que sinterização e deposição de coque têm natureza física.

A desativação relaciona-se às mudanças estruturais nos sítios ativos e a fenômenos de superfície. A regeneração é o processo destinado a recuperar a atividade (ou outra propriedade) original do catalisador desativado, de modo a permitir sua reutilização no processo catalítico. Em relação à regeneração, deve-se observar que um processo só tem sentido quando as causas de desativação são reversíveis, ou seja, os agentes de desativação podem ser removidos ou seus efeitos anulados. Assim, a deposição de coque ou carbono pode ser revertida através de sua gaseificação com oxigênio, água ou hidrogênio (AFONSO, 2000).

A etapa de regeneração pode ter um ou dois estágios, dependendo do processo utilizado.

O craqueamento catalítico é uma das fontes mais significativas de poluentes atmosféricos dentro das refinarias. As emissões atmosféricas oriundas destas operações incluem as emissões da queima de combustíveis para geração de calor, emissões fugitivas de hidrocarbonetos e emissões geradas durante a etapa de regeneração do catalisador e concentrações relativamente altas de monóxido de carbono podem ser produzidas durante a regeneração. O monóxido de carbono normalmente é convertido em dióxido de carbono no próprio regenerador ou mais adiante, numa caldeira própria para a queima de CO. Além disso é gerada considerável quantidade de particulados de catalisador nas unidades de FCC, em resultado do constante atrito entre os grãos.

Muitos desses particulados, que consistem basicamente de alumina e de pequenas quantidades de níquel, são transportados com a corrente de monóxido de carbono até o queimador, o pó do catalisador é então separado da corrente resultante de dióxido de carbono, através de ciclones e/ou de precipitadores eletrostáticos, sendo então enviados para tratamento ou disposição adequada (MARIANO, 2001).

2.6 Tratamento para o resíduo de catalisadores E-cat

Os catalisadores *E-Cat* representam um grande problema para as empresas fabricantes e para as refinarias, pois, estando contaminados com metais pesados são classificados pela ABNT NBR 10004:2004 como resíduo Classe I devendo ser destinado a aterro de Resíduos Perigosos – Classe. I.

Inicialmente, as zeólitas foram consideradas como resíduos não perigosos pela EPA (*US Environmental Protection Agency*). Entretanto, em 1996, a própria agência foi obrigada a reavaliar seus conceitos a respeito desses materiais. O fato é que, após serem usados nas unidades petroquímicas em especial, estes catalisadores tornam-se poluentes em potencial (um dos piores contaminantes oriundos de refinaria de petróleo) devido a três fatores básicos (AFONSO et al.,2004):

- O alto teor de metais pesados;

- A presença de compostos altamente cancerígenos presentes nos depósitos carbonáceos (coque), que se alojam sobre sua superfície;
- A elevada ácido-basicidade desses materiais, muito superior à dos solos.

Segundo documento da EPA, os catalisadores desativados provenientes das unidades de hidrotreatamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e hidrocraqueamento foram caracterizados como resíduos perigosos, dentre os quais figuram as zeólitas e o tratamento prescrito antes do descarte é a oxidação a alta temperatura, que visa eliminar o coque, insolubilizar os componentes inorgânicos (eliminando a acidez do sólido), porém, este processo é altamente consumidor de energia (EPA, 1997).

Como alternativas para o tratamento e disposição final dos resíduos de catalisadores, existem, além da disposição em aterro classe I, o Coprocessamento, capaz de usar o resíduo para gerar energia e o aproveitamento, que visa a incorporação deste resíduo em outras formas de uso.

2.6.1 Aterro Classificado

Segundo a ABNT NBR 8419:1992, os aterros de resíduos perigosos (Classe I), são locais que apresentam impermeabilização inferior e superior, um sistema de drenagem de líquidos percolados e drenagem superficial, além de operação e monitoramentos adequados. Devem para tanto, possuir características de projeto e construtivas que minimizem riscos de impactos ao meio ambiente, isto é, devem ser projetados implantados e operados de acordo com os critérios estabelecidos nas normas técnicas. Esta deve ser uma alternativa para resíduos que não possuem quaisquer outras formas de tratamento uma vez que o material disposto em aterro classificado passa a ser um passivo ambiental não eximindo a responsabilidade do gerador.

A disposição de um catalisador em aterros industriais exige um tratamento prévio de oxidação para eliminar a matéria orgânica e os sulfetos existentes, eliminando os riscos de ignição e de combustão espontânea e a presença de certos elementos ainda tornam mais crítica esta exigência, como o arsênio, bário, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, selênio e prata, especialmente o primeiro. Ainda não existem regras rígidas quanto à condução deste tratamento, o que pode ser

entendido pelo fato de existirem muitos tipos de catalisadores, assim como muitos processos industriais em que os mesmos são empregados.

Contudo, nem sempre é suficiente oxidar a amostra a altas temperaturas, porque não se tem a garantia de que todos os componentes inorgânicos possuam valores de solubilidade abaixo dos valores preconizados pelos testes-padrão. Por isso, há também a necessidade de se encapsular a amostra em cimento. Alguns testes de lixiviação (segundo as normas NBR 10.005 e 10.006) com amostras de NiMo/Al₂O₃ mostraram que mesmo uma oxidação prévia a 600 °C não foi suficiente para a insolubilização do níquel, um elemento altamente cancerígeno (AFONSO, 2000).

2.6.2 Coprocessamento

O Coprocessamento pode ser interpretado como uma técnica de reaproveitamento de resíduos, que consiste basicamente em utilizar os resíduos sejam eles orgânicos ou inorgânicos, como fonte energética na indústria de cimento ou como matéria prima na indústria de cerâmica.

A primeira etapa do coprocessamento é a produção de clínquer, que é o produto da mistura de argila com calcáreo, aquecido até 1450°C e posteriormente resfriada dentro dos fornos de clínquerização. Também são usados como combustíveis, os resíduos de serragem, óleos usados, borras oleosos, solventes petroquímicos e pneus.

Vários resíduos podem ser utilizados, pois é necessário o uso de altas temperaturas no interior do forno, favorecendo a queima completa destes materiais. Após a queima, os resíduos industriais, são incorporados ao cimento, caso eles sejam orgânicos, serão termicamente destruídos, caso sejam inorgânicos serão totalmente inertizados. E, por sua vez, irão compor a estrutura química do cimento, ou serão retidos no sistema de controle atmosférico (CUNHA, 2009).

As indústrias de cimento geram o mesmo volume de emissões, utilizando ou não resíduos no seu processo. Como vantagens deste processo destacam-se a eliminação de resíduos que seriam descartados no meio ambiente e a economia de recursos naturais tais como combustíveis fósseis para aquecimento dos fornos.

No entanto, tendo em vista as enormes vazões de emissões gasosas nos fornos de cimento, envolvidas no processo, se torna economicamente inviável o processamento de resíduos críticos do ponto de vista da poluição atmosférica. Em muitos países, inclusive no Brasil, estas restrições já são regulamentadas através de instrumentos legais, sendo a desvantagem, pois implica na necessidade de controle atmosférico e restrições quanto a utilização de resíduos sem poder calorífico.

A utilização dos resíduos de refinarias de petróleo no coprocessamento em fornos de cimenteira tem representado uma nova e lucrativa alternativa para ambas as indústrias devido aos grandes volumes de resíduos com alto poder calorífico gerados no refino do petróleo, a indústria cimenteira se interessa por introduzi-los em seu processo, pois aumentam o rendimento térmico da clinquerização, já que possuem ótimas características químicas para geração e manutenção da temperatura de operação do forno (PACHECO et al.,2003).

No Brasil, o coprocessamento é a principal destinação dada aos catalisadores usados. De acordo com a Resolução 264/1999 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que trata do coprocessamento, os catalisadores enquadram-se na categoria de resíduos de baixo poder calorífico, mas contribuem como matéria-prima para fabricação de cimento. Que por sua vez, deve passar por ensaios como compressibilidade, porosidade, absorção de água e corrosão (fragilização) em meio sulfato (devido à formação de gesso). Com exceção dos catalisadores automotivos, para os quais existe uma resolução (CONAMA 282/2001).

2.6.3 Plasma

Segundo Cunha (2009), o plasma pode ser entendido como o estado de um gás (ar, argônio, nitrogênio, hidrogênio, hélio, oxigênio, etc.), quando está parcialmente ionizado e aquecido através de energia elétrica, de forma que atinja altas temperaturas (entre 5.000 e 50.000°C). Esta tecnologia tornou-se possível a partir do momento em que foi descoberta a boa condutividade elétrica e a alta viscosidade destes gases nestas condições. O estado de plasma do gás é criado e mantido através das tochas de plasma, similares aos queimadores utilizados em

fornos industriais, cuja função é transformar a energia elétrica em calor através de um gás. Sendo a eficiência deste processo da ordem de 90%.

A técnica de plasma pode tratar diversos tipos de resíduos industriais, que contenham ou não metais pesados, como o lodo galvânico, cinzas de incineração, catalisadores desativados, borras industriais, etc. Existem dois tipos de processos para o tratamento de resíduos por plasma: O aquecimento direto ou através do processamento em duas câmaras.

No aquecimento direto, é gerado um campo de energia que induz a dissociação molecular dos resíduos, ou seja, a tocha de plasma cria condições que simplificam a estrutura química dos resíduos.

No processamento em duas câmaras, os resíduos a serem tratados são colocados na primeira câmara para fundir totalmente a fração inorgânica e gaseificar a fração orgânica. Os produtos gasosos e líquidos desta etapa serão então vertidos para a segunda câmara, onde através do reator de plasma serão tratados da mesma maneira que no processamento em uma câmara. Como produto do tratamento por plasma será gerado uma fração gasosa, geralmente composta por metano, monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio e água, uma fração metálica líquida que solidificará e uma fração sólida vítrea composta de sílica que ficará sobre a fração metálica líquida.

Desta forma, os elementos perigosos ou não dos resíduos tratados ficam encapsulados, sem a possibilidade de solubilizarem. As vantagens deste processo é a vitrificação de alta dureza dos produtos, a grande redução do volume dos resíduos (superior a 90%) e a rápida e total queima das substâncias orgânicas, que são fundidas ao material inorgânico vitrificado e a sua desvantagem é ser um processo de alto custo (MENEZES; BESSA, 1999).

2.6.4 Aproveitamento

Devido à alta produção mundial e à periculosidade intrínseca dos catalisadores desativados, o aproveitamento desse material, dentro de uma perspectiva de desenvolvimento de tecnologias limpas, torna-se vital. Dados de 1995 já indicavam um descarte, a nível mundial, de quase 500.000 toneladas deste material proveniente do craqueamento de petróleo (AFONSO et.al.,2004).

Estudos como o de Nan Sue et al. (2000) buscaram a incorporação de catalisadores de equilíbrio ao concreto em substituição ao cimento e obtiveram resultados satisfatórios onde 15% de catalisador podem ser adicionados à argamassa sem comprometer a qualidade do concreto.

Chen et al. (2004) analisaram o desempenho de catalisadores de equilíbrio empregados como material pozolânico nas argamassas verificando que estas misturas podem apresentar resistência à compressão superior à das argamassas convencionais entre 10% e 36% .

Garcia, *et al.* (2009) desenvolveram um estudo para o aproveitamento do resíduo de catalisador de craqueamento na produção de refratários silicoaluminosos. Este resíduo foi utilizado em substituição às matérias-primas convencionais, com conseqüente ganho ambiental e econômico. Com base nas composições químicas e mineralógicas, as massas refratárias foram queimadas em temperaturas similares às utilizadas para queima de refratários silicoaluminosos comerciais. A análise das propriedades tecnológicas apresentadas mostrou características semelhantes às de um material refratário comercial.

Pedroso (2012) estudou um método para a incorporação deste material como matéria-prima principal em composições com caulim, cinza e vidro para produção de blocos cerâmicos, as quais apresentaram resistência mecânica superiores à resistência de blocos cerâmicos aplicados em alvenaria.

Uma alternativa é a recuperação dos metais impregnados nos catalisadores usados. Porém, o grande desafio é que a composição de muitos destes catalisadores é altamente complexa (multicomponente), o que exige investimentos em pesquisa e desenvolvimento por razões operacionais e de alto custo.

Os processos pirometalúrgicos clássicos apresentam alto consumo energético e os métodos hidrometalúrgicos têm baixa seletividade quando se trata de isolar um metal específico de uma fonte complexa. Tais processos envolvem fusões com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio com amplo acesso de ar, seguido de dissolução em água e uso de extrações com solvente e precipitações seletivas onde os metais basicamente recuperados são cobalto, níquel, molibdênio, vanádio e alumínio (BERREBI et al.,1994).

No caso dos catalisadores de hidrorrefino existem dois atrativos para a reciclagem: o alto teor de metais presentes nos catalisadores utilizados (Pt, Pd, etc., supera normalmente aqueles encontrados em fontes naturais e o emprego de

níquel, cobalto, terras raras e molibdênio na formulação destes catalisadores representa um percentual considerável das aplicações comerciais desses elementos e do custo do produto, o qual vem estimulando muitas pesquisas na indústria e cooperações entre universidades e institutos de pesquisa com empresas do setor, nos Estados Unidos e na Europa (EPA, 1997).

Nos últimos anos, foram propostas novas rotas de aproveitamento de catalisadores usados, valorizando-os como matéria-prima. A idéia é empregar o catalisador inteiro no processo, o que obviamente diminui os custos, mas implica em avaliar a qualidade final do produto que se deseja obter, a fim de constatar a aplicabilidade do catalisador como ingrediente de sua formulação. Há algumas poucas menções na literatura científica sobre o emprego de catalisadores de hidrorrefino como componentes de formulação de cimento, telhas, tijolos, massa asfáltica e outros produtos similares. Contudo, existe uma promissora rota de aproveitamento: a manufatura de materiais vítreo-cerâmicos, a qual consiste em misturar o catalisador de hidrorrefino a outros materiais e depois submetê-los a aquecimento em alta temperatura. Nesse processo forma-se um material resistente a lixívia ácida e alcalina permitindo, assim, a “estabilização” dos metais presentes na formulação do catalisador, ao mesmo tempo em que se busca agregar valor a um produto obtido a partir do tratamento de misturas de resíduos (AFONSO et al., 2000).

2.7 O Vanádio

O vanádio é um metal de transição, dúctil e de cor cinzenta brilhante. Apresenta alta resistência ao ataque de bases, do ácido sulfúrico (H_2SO_4) e do ácido clorídrico (HCl).

A extração de vanádio é feita a partir de minérios, escórias e resíduos do petróleo. A produção mundial de Vanádio pode atingir 54.000 toneladas/ano extraídas das fontes em que o metal ocorre como co-produto ou sub-produto. A África do Sul, a China e a Rússia abastecem o mercado mundial com 98,15% do total produzido. O Vanádio pode ser encontrado em 65 minerais distintos, sendo o 22º elemento mais abundante na crosta terrestre, em uma concentração média de 150 g/t, similar à concentração do zinco e mais abundante que o cobre ou níquel (REESE, 2000).

O Vanádio também é encontrado em muitos organismos, e é utilizado por algumas formas de vida como um centro ativo de enzimas, sendo um elemento essencial em alguns organismos. Porém, em seres humanos, isto não acontece, embora alguns compostos de vanádio imitem e potencializem a atividade da insulina (SWARTZ; MILNE, 1971; YEH et. al., 2003). Em algumas enzimas presentes em seres vivos, por exemplo, a haloperoxidases (geralmente bromoperoxidases) de algumas algas, que reduzem peróxidos por halogenação simultaneamente de um substrato orgânico (KNEIFEL; BAYER, 1973). Os esguichos do mar (organismos marinhos da família de tunicados) armazenam Vanádio em concentrações cerca de um milhão de vezes mais elevadas do que a água do mar, sendo em uma molécula chamada hemovanadina. Nestes organismos, o vanádio é armazenado nas células chamadas vanadócitos (BERRY et.al.,1999).

A *Amanita muscaria* (uma espécie de cogumelo mata-moscas) também acumula altas concentrações de vanádio formando um complexo com um ligante chamado amavadina ionóforo (REDHER, 1992).

O vanádio nunca é encontrado em seu estado puro, mas em combinação com vários minerais tais como: "*carnotita*", "*roscoelita*", "*vanadinita*", "*mottramita*" e "*patronita*" os quais são importantes fontes do metal (MOSKALYK; ALFANTAZI, 2003).

Diferentemente do metal que é encontrado em tipos específicos de minérios de ferro e de rocha de fosfato, o vanádio também é encontrado em alguns óleos crus

sob a forma de complexos orgânicos e em quantidades significativas na bauxita e em materiais carboníferos tais como o carvão, o óleo de xisto e nas jazidas de piche. Apresenta dois isótopos, ^{50}V (0.24 %) e ^{51}V (99.76 %) onde a forma ^{50}V é ligeiramente radioativa e tem uma meia vida maior que 3.9, 1017 anos.

Os processos para produção do metal puro incluem a redução do cálcio, a decomposição térmica, a extração por solvente e o refino eletrolítico (REESE, 2000).

Em 2014, os EUA continuam sendo os maiores produtores de Vanádio a partir de fontes secundárias. As principais commodities de Vanádio são as ligas de Alumínio-Vanádio, Ferro-Vanádio, cinzas e resíduos e escória de rolamento, produtos químicos, V_2O_5 e outros óxidos e hidróxidos de Vanádio. Em 2014, as empresas americanas produziram todos estes materiais, com exceção da escória de Vanádio da fabricação de ferro e aço (POLYAK, 2016)

2.7.1 Aplicações do Vanádio

Aproximadamente 80 % do vanádio produzido são empregados como ferrovanádio ou como aditivo em aço. O vanádio é usado para a produção de aços inoxidáveis para instrumentos cirúrgicos e ferramentas, em aços resistentes a corrosão e, misturado com alumínio em ligas de titânio, é empregado em motores de reação. Também, em aços, empregados em eixos de rodas, engrenagens e outros componentes críticos.

É um importante estabilizador de carbetos na fabricação de aços, em alguns componentes de reatores nucleares, faz parte de alguns ímãs supercondutores.

Alguns compostos de vanádio são utilizados como catalisadores na produção de anidrido maleico e ácido sulfúrico, o pentóxido de vanádio, V_2O_5 , é muito empregado em cerâmicas (COSTIGAN et al.,2001).

A Tabela 1 mostra o consumo de Vanádio nos EUA em kg de acordo com o seu uso e suas principais aplicações na indústria.

TABELA 1 – CONSUMO DE VANÁDIO (KG) NOS EUA

<i>Aplicações</i>	<i>Consumo em 2013</i>	<i>Consumo em 2014</i>
Aços:		
Aço Carbono	671.000	710.000
Ligas	1.510.000	1.540.000
Alta resistência-liga leve	N	N
Aço inoxidável resist. ao calor	61.400	61.400
Ferramentas	161.000	W
Total	2.140.000	2.320.000
Ferro fundido	N	N
Super ligas	8.780 ^r	8180
Ligas (excluindo aços e superligas):		
Soldas e ligas de revest.duro	1.660	1.660
Outros ²	N	N
Química e Cerâmica:		
Catalisadores	N	N
Pigmentos	N	N
Vários e não especificados	1.560.000	1.560.000
Total geral	3.980.000	4.070.000
Forma		
Ferrovânádio	3.130.000	3.230.000
Outros ³	846.000	838.000
Total	3.980.000	4.070.000

FONTE: POLYAK (2016)

^r – revisado;

N – Não revelado para evitar divulgação de dados de propriedade da empresa;

¹ – Os valores são arredondados para mais que 3 dígitos significativos, podendo não corresponder aos valores mostrados;

² – Incluindo ligas magnéticas;

³ – Incluindo liga alumínio-vanádio, outras ligas de vanádio, Vanádio metálico, pentóxido de Vanádio, vanadatos, cloretos e outras especialidades químicas.

2.7.2 Os efeitos do Vanádio no Catalisador

Alguns elementos químicos exercem efeitos danosos sobre a estrutura do catalisador, tais elementos são encontrados na própria constituição do petróleo, assim como o Níquel, o Vanádio, o Ferro, o Cobalto e o Zinco. Estão presentes na carga em pequenas quantidades e durante as reações de craqueamento depositam-se no catalisador, envenenando-o progressivamente.

Os metais pesados por si só, não alteram a atividade do catalisador, porém, por possuírem ação desidrogenante nas condições do processo, a seletividade fica sensivelmente comprometida sendo observados os seguintes efeitos em um catalisador contaminado:

- Aumento na produção de coque;
- Decréscimo na produção de gasolina;
- Aumento na produção de gás combustível;
- Aumento do teor de olefinas no gás liquefeito de petróleo (GLP);
- Aumento do teor de hidrogênio no gás combustível.

Observa-se também que ocorre um aumento no teor de CO₂ nos gases de combustão, uma vez que alguns destes metais principalmente o Ferro, catalisam a oxidação do monóxido de carbono a dióxido de carbono.

O vanádio, sob a forma de complexos deposita-se sobre as partículas do catalisador e, subseqüentemente, decompõem-se devido às altas temperaturas dos reatores.

Durante a regeneração do catalisador, o vapor d'água produzido na combustão do coque depositado nas partículas, oxida o vanádio ao estado (V) e o óxido resultante hidrolisa-se para formar uma espécie volátil, o ácido vanádico, que permeia as camadas mais internas do catalisador (TRUJILLO et al.,1997)

O Vanádio causa uma significativa redução na atividade catalítica e na cristalinidade do catalisador, atuando também como agente desidrogenante, porém de forma menos ativa que o Níquel. A queda desta atividade está diretamente relacionada à destruição de parte da zeólita depositada sobre a matriz catalítica, devido à ação do Vanádio em alta temperatura. Esse ataque é verificado na maioria dos catalisadores de craqueamento.

Dentre os metais contaminantes, o Níquel e Vanádio são os mais danosos ao processo.

O Vanádio, além de sua ação desidrogenante, ao ser depositado pela carga do catalisador passa pela oxidação na regeneração formando pentóxido de vanádio (V_2O_5) que, ao entrar em contato com o sódio, também presente, forma vanadato de sódio que, nas condições de temperatura do conversor, tem a forma líquida. Esse produto, por ser líquido, tem uma grande mobilidade, percorrendo a superfície do catalisador.

Ao entrar em contato com a estrutura cristalina da zeólita, o Vanadato de Sódio causa a destruição da sua cristalinidade, e conseqüentemente há uma considerável redução da área superficial, causando uma inevitável perda da atividade catalítica.

O Vanadato de Sódio, após destruir a estrutura zeolítica, migra novamente para a superfície do catalisador, atacando e destruindo as estruturas de outras zeólitas (ABADIE, 2002; GUINET; GILSON, 2002; CERQUEIRA et al.,2008; SANDOVAL; DIAZ, 2012).

2.7.3 Especificação do Vanádio

O vanádio, em solução aquosa pode apresentar os possíveis estados de oxidação: II, III, IV e V. Forma compostos com características tanto básicas (V^{+2} , V^{+3}) quanto ácidas (V^{+4} , V^{+5}). Além disso, pode se comportar como átomo central em poliácidos e formar uma grande variedade de complexos. São encontrados na maioria dos complexos formados, os óxidos, haletos, complexos aniônicos neutros e catiônicos (RUSSEL,1981).

O estado de oxidação +2, íon vanadoso ou V^{2+} , existe em solução aquosa como um hexaaquocomplexo violeta. É facilmente oxidado pelo O_2 e pode ser formado pela redução de estados de oxidação superiores, tanto eletroliticamente, como através de agentes redutores, como zinco em solução ácida por exemplo.

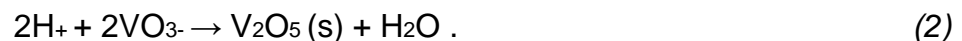
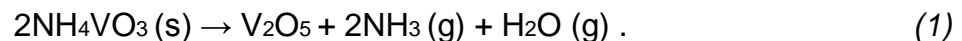
O estado de oxidação +3: forma uma série extensa de complexos, como por exemplo o complexo catiônico $[V(H_2O)_6]^{+3}$ chamado íon vanádico, de cor azul, o composto aniônico $(VF_6)^{-3}$ e o neutro $VF_3(H_2O)_3$.

A adição de uma base a uma solução contendo o íon vanádico forma um precipitado verde representado como um hidróxido, $V(OH)_3$, ou como um óxido hidratado, $V_2O_3 \cdot nH_2O$. Por ser um óxido básico, dificilmente se oxida ao estado +4.

O estado de oxidação +4 pode ser obtido pelo aquecimento de uma mistura de V_2O_3 e V_2O_5 onde se obtém um dióxido de coloração azul escuro, o VO_2 que por sua vez é um óxido básico que se dissolve em ácidos resultando no íon oxipentaaquovanádio, de coloração azul esverdeado, também chamado íon vanadilo (IV), cuja fórmula é VO^{2+} . Este íon forma uma série de sais de vanádio, no estado +4, tais como o $VOCl_2$ e o $VOSO_4$.

O estado de oxidação +5 pode ser atingido aquecendo-se o metavanadato de amônio, obtendo-se o pentóxido de vanádio (V_2O_5), que também pode ser obtido pela acidificação da solução de metavanadato com H_2SO_4 .

As equações 1 e 2 mostram as reações que ocorrem para a obtenção do estado de oxidação +5.



O V_2O_5 é um óxido anfóterico que se dissolve em bases para formar o íon vanadato $(VO_4)^{-3}$, conforme mostra a equação (3).



Em meio ácido, o pentóxido de vanádio gera uma mistura complexa de espécies hidróxido e oxo. Sendo que o íon VO^{2+} , ou dioxovanádio(V) está presente em soluções fortemente ácidas.

O único haleto binário formado por V (V) é VF_5 , entretanto, são conhecidos o VOF_3 e o $VOCl_3$. O $VOCl_3$ é um composto não muito comum, resiste fortemente à redução, sendo cineticamente inerte até mesmo na presença de um sólido metálico. Forma soluções com não metais e solventes orgânicos não polares e decompõe-se violentamente quando adicionado à água, formando o V_2O_5 (RUSSEL, 1981).

O vanadato de amônio NH_4VO_3 também pode ser reduzido sucessivamente com zinco metálico, obtendo-se diferentes colorações nos quatro estados de oxidação do Vanádio. Os baixos estados de oxidação podem produzir compostos, tais como: $V(CO)_6$, $[V(CO)_6]^-$ e seus derivados substituintes.

A bateria redox de vanádio utiliza estes estados de oxidação; a conversão destes estados de oxidação é caracterizada pela redução acentuada na solução de ácido vanádico +5, (H_3VO_4) empregando-se zinco metálico em meio ácido, produzindo as reações (HOLLEMAN; WIBERG, 1985): Vanadato VO_4^{3-} (incolor) \rightarrow $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (azul) \rightarrow $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (verde) \rightarrow $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (violeta).

Em meio sulfúrico ocorre a precipitação do vanadato de sódio a partir da neutralização do H_2SO_4 com NaOH contendo V_2O_5 solubilizado. O óxido de Vanádio (V_2O_5) se dissolve em soluções de bases alcalinas dando origem a um grande número de compostos complexos chamados vanadatos.

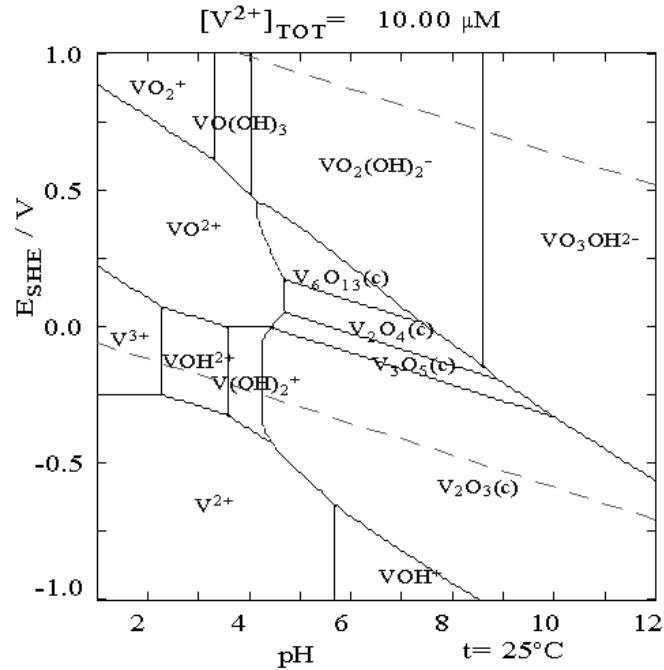
A adição de uma pequena quantidade de ácido a uma solução alcalina de vanadato, provoca o aparecimento de coloração amarela que pode desaparecer rapidamente se o pH da solução for elevado acima de 10. Ao aumentar a temperatura, a reação acelera consideravelmente, contudo a partir do pH 6 e 7, a ebulição provoca uma coloração incolor acompanhada da liberação de H^+ .

Para explicar a formação de complexos coloridos supõe-se a existência de íons polimoleculares.

Quando se adiciona NaOH à uma solução ácida concentrada contendo vanadatos e íons VO^{+2} , obtendo-se um pH = 2,5 tem-se a formação de um coloide que pode ser dissolvido lentamente, conduzindo a uma variação de pH e potencial (MARTINS, 1988).

A Figura 4 mostra o diagrama de equilíbrio potencial – pH (diagrama de Pourbaix) para o Vanádio. Este diagrama mostra a estabilidade do Vanádio à 25°C. Observa-se que entre pH = 6 e pH = 13 existe uma zona de passivação definida para o Vanádio, para o pH < 6 existe uma zona de oxidação (AL-KARAFI; BADAWI, 1997).

FIGURA 4 - DIAGRAMA DE POURBAIX DO VANÁDIO



FONTE: AL-KARAFI; BADAWI (1997)

Os potenciais de redução do vanádio variam de acordo com a sua forma e estado de oxidação, conforme apresentado na Tabela 2.

TABELA 2 – POTENCIAIS DE REDUÇÃO DO VANÁDIO

Reação	Potencial (V)
$V^{+2} + 2e^- \leftrightarrow V$	- 1,2
$V^{+3} + e^- \leftrightarrow V^{+2}$	-0,255
$V^{+5} + e^- \leftrightarrow V^{+4}(1NaOH)$	-0,74
$VO^{+2} + 2H^+ + e^- \leftrightarrow V^{+3} + H_2O$	0,337
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \leftrightarrow VO^{+2} + H_2O$	1
$V(OH)^{4+} + 2H^+ + e^- \leftrightarrow VO^{+2} + 3H_2O$	1
$V(OH)^{4+} + 4H^+ + 5e^- \leftrightarrow V + 4H_2O$	-0,25

FONTE: Handbook of Chemistry and Physics (1975)

O processo usualmente empregado na extração do Vanádio a partir de minérios de ferro-titânio-vanádio consiste na calcinação do minério concentrado para se transformar o Vanádio em um sal de sódio. A temperatura e o tempo de

calcinação dependem das características do minério. A calcinação para a formação de sal de sódio solúvel em água só ocorre quando o vanádio está no estado de oxidação +5. Uma vez formado o sal, inicia-se a recuperação através da lixiviação com água quente, seguida pela precipitação. Em alguns casos, adiciona-se sal de amônio (sulfato ou cloreto) para formar vanadato de Amônio, que após ser precipitado, pode ser decomposto para se obter o V_2O_5 , que é o composto de Vanádio mais empregado na indústria. Além do pH, o potencial Redox da solução também tem muita influência na precipitação (MARTINS, 1988).

Dentre os metais de transição, o vanádio é o que oferece três características incomuns para a química de coordenação:

Primeiro, o vanádio metálico tem a configuração eletrônica $[Ar]4s^23d^3$ conseqüentemente, a maioria dos compostos binários são ácidos de Lewis. Um exemplo claro são todos os halogenetos formando octaedros com a fórmula VX_nL_{6-n} (X = haleto, L = outros ligantes).

Em segundo lugar, o íon vanádio é muito grande e pode atingir números de coordenação 6, como é o caso do $[V(CN)_7]^{4-}$.

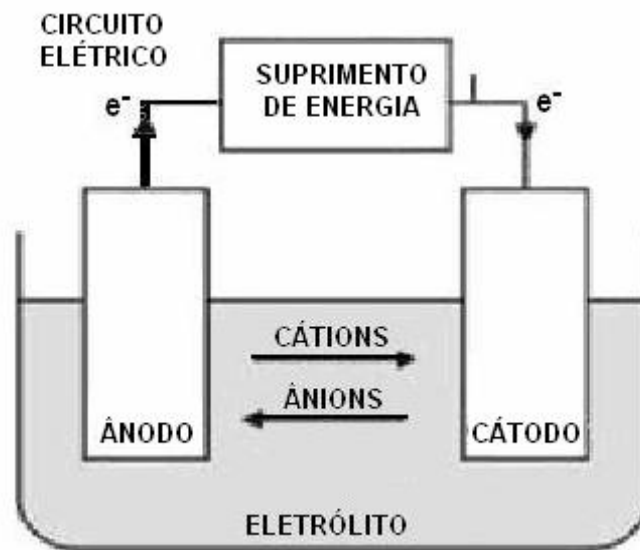
Em terceiro lugar, o íon VO^{2+} aparece em muitos complexos de vanádio (IV) e o acetilacetonato de vanádio $[V(=O)(acac)_2]$. Nesse complexo, o vanádio com estado de oxidação +5, forma uma pirâmide de base quadrada, o que significa que pode ser imposta uma sessão de ligantes, tal como a piridina, ainda que a associação constante deste processo seja pequena. Muitos complexos de vanádio tem geometria trigonal bipiramidal como o $VOCl_2(NMe_3)_2$ (STRUKUL, 2013).

2.8 Reações Eletroquímicas – Conceito geral

A reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo, onde há uma interface sólido/solução que envolve a transferência de cargas para ou de um eletrodo, geralmente um metal, carbono ou semicondutor (WALSH,1993).

Na Figura 5 é apresentada esquematicamente uma célula eletroquímica em que podem ser identificados os componentes mínimos exigidos, ou seja, dois eletrodos (ânodo e cátodo), o contato iônico entre os eletrodos é feito por meio de um eletrólito e um contato elétrico externo, gerando entre eles um fluxo de elétrons.

FIGURA 5 – ESQUEMA DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA



FONTE: WALSH (1993)

A transferência de carga pode ser um processo catódico, onde espécies são reduzidas pela transferência de elétrons de um eletrodo, ou seja, os cátions são atraídos para o catodo e reduzem, recebem elétrons. conforme mostra a equação 4:



Ou também pode ser um processo anódico, onde espécies são oxidadas pela remoção de elétrons para o eletrodo, onde os ânions são atraídos para o anodo e oxidam, isto é, cedem elétrons ao eletrodo, conforme mostra a equação 5:



Os eletrodos são usualmente bons condutores elétricos, normalmente são metais sólidos, embora uma grande variedade de outros materiais também possa ser utilizada, incluindo cerâmicas e polímeros condutores. O eletrólito é usualmente um condutor iônico, como uma solução aquosa de um sal, ácido ou base.

O transporte de cargas em uma célula eletroquímica pode ser convenientemente dividido em duas partes. No circuito elétrico externo, as cargas fluem do ânodo para o cátodo, como um fluxo de elétrons. Dentro da célula, a carga flui ionicamente no eletrólito entre os eletrodos. No eletrólito, as cargas fluem por diversos mecanismos de transporte principalmente pela migração dos íons, ou seja,

os ânions movem-se em direção ao ânodo e cátions movem-se em direção ao cátodo (SCHULTZ, 2003; KAMINARI et al., 2007).

É importante salientar que em uma célula eletroquímica existe um balanço de carga de tal modo que a quantidade de carga envolvida no processo de redução no cátodo tem que ser a mesma que a envolvida no processo de oxidação no ânodo (PONTE, 1998).

2.9 Eletrorremediação

A eletrorremediação, ou remediação eletrocinética é uma técnica passível de aplicação em qualquer meio permeável umidificado, onde o contaminante a ser removido é do tipo inorgânico, orgânico ou organometálico, adsorvidos ou não em superfícies sólidas, ou de espécies carregadas (iônicas) e não carregadas (polar e não polar) em solução (DENISOV et al.,1996).

Também conhecido como processamento eletrocinético do solo, envolve a dessorção, captura, transporte e remoção dos contaminantes pela eletromigração, descontaminação eletrocinética, ou eletrorremediação. Tem sido usada para extrair metais pesados e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos e sedimentos (ACAR et al., 1995; ACAR; ALSHAWABKEH, 1996; PUPPALA et al.,1997; BAPTISTA, 2005; GUARACHO, 2005; CREPLIVE, 2008; VALT, 2012; DENIZ, 2015).

A remediação eletrocinética é um processo complexo, no qual ocorre o transporte de contaminantes sob a influência de gradientes hidráulicos e elétricos combinando reações eletroquímicas e interações solo-contaminante (YEUNG, 2011).

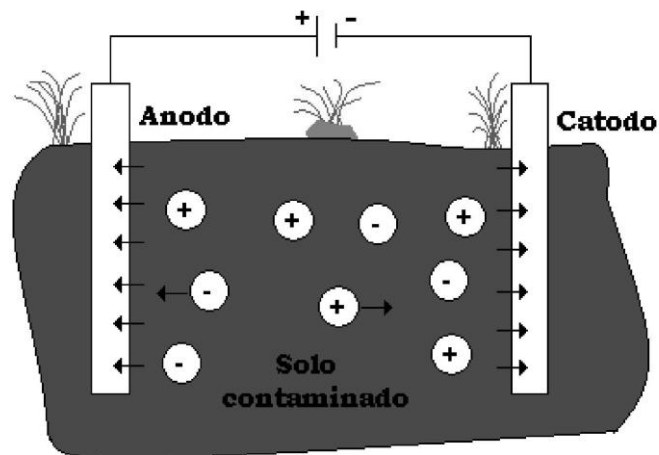
A aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade, na ordem de mA/cm² promove a remoção dos metais na forma de espécies iônicas ou partículas carregadas. São observados os fenômenos de eletromigração, eletroosmose e eletroforese e como consequência, ocorrem reações paralelas, como a redução do hidrogênio (RRH) ou geração de oxigênio, que consomem energia reduzindo a eficiência do processo (ACAR et al.,1995; JEON et al.,2010).

Dentre as reações paralelas, está a geração de H_2 , ocasionada pela quebra eletrolítica da água conforme mostra a equação 6.



Na Figura 6, pode ser observado um esquema básico de remediação eletrocinética de um solo contaminado, onde o princípio da célula eletroquímica¹ é aplicada ao solo. Dois eletrodos são dispostos em uma fração de solo contaminado umidificado. Então é fornecida uma corrente de baixa intensidade e conseqüentemente, os íons positivos irão se direcionar ao catodo e os íons negativos para o anodo.

FIGURA 6 – REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA DE SOLO CONTAMINADO



FONTE: IRYODA (2008).

¹ A célula eletroquímica pode ser classificada em: Célula eletrolítica: que opera consumindo energia elétrica e célula galvânica ou voltaica, que opera produzindo energia elétrica.

2.9.1 Fenômenos de Transporte Eletrocinético

Os fenômenos que comandam os processos eletrocinéticos são: eletromigração; eletroosmose; eletroforese; eletrólise; advecção; convecção; difusão e eletrólise e estes são apresentados a seguir (COELHO et.al.,2003; TICIANELLI; GONZALEZ, 1998; MORENO, 2000; BAPTISTA, 2005):

- **Eletroforese:** é o 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:** é o movimento da fase líquida devido a uma diferença de potencial elétrico externo aplicado a uma fase sólida contínua que contém a fase líquida.
- **Advecção:** é o 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:** é o 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:** é o fenômeno em que os cátions migram em direção ao eletrodo negativo (cátodo) e os íons OH^- e gás hidrogênio são formados por redução eletrolítica da água e os ânions migram em direção ao eletrodo positivo (ânodo), onde geralmente, íons H^+ e gás oxigênio são

formados pela oxidação eletrolítica da água. Além disso, ocorre o 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 eletrosmose (LI et al., 1997). Mas, o transporte dos contaminantes é geralmente regido pela eletrosmose e eletromigração (PUPPALA et al., 1997).

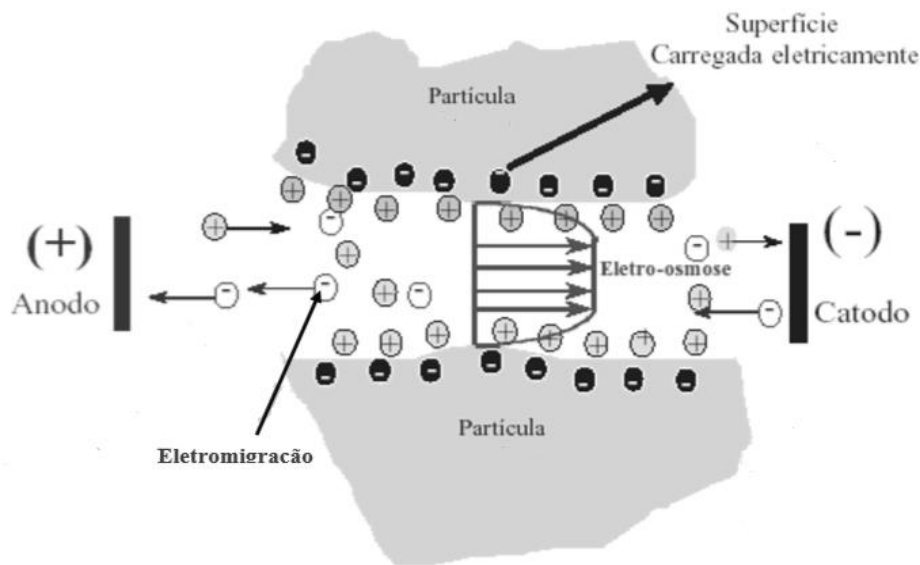
Algumas reações afetam a remediação eletrocinética negativamente, por exemplo, a reação de eletrólise da água nos eletrodos geralmente em meio ácido (pH 2-3) no ânodo e meio alcalino (pH 10-12) no cátodo (REDDY; SHIRANI, 1997).

Nestas situações, o pH baixo próximo ao ânodo promove a dessorção de metais pesados e outros cátions. Ao contrário, o Ph alto 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.] eletrodos especiais e membranas (PUPPALA et al., 1997).

A Figura 7 mostra os contaminantes mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas, em que algumas variações desta técnica envolvem a extração direta dos íons metálicos sendo que outras envolvem a extração dos íons metálicos utilizando um processo posterior como 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 7 – ELETROOSMOSE E ELETROMIGRAÇÃO DE ÍONS



FONTE: ACAR e ALSHAWABKEH (1996).

2.9.2 Os Eletrodos na Eletrorremediação

Durante a eletrorremediação, os eletrodos podem ser dispostos de modo horizontal ou vertical no solo a ser remediado, dependendo da localização e da porção de solo contaminado. Os contaminantes são isolados reduzindo a permeabilidade do resíduo para menos do que 10^{-7} m/s (de acordo com leis americanas).

A seleção do método mais apropriado para remediação do solo irá depender das suas características, da concentração dos metais e dos tipos de poluentes presentes (GUARACHO et al.,2009). Por exemplo, para aplicação em solo argiloso contaminado com petróleo, além do estudo dos fenômenos de migração dos íons, a seleção dos eletrodos também é de grande importância, pois os eletrodos metálicos podem dissolver-se como resultado da eletrólise e transferir contaminantes para o solo. Por isso indica-se o uso de eletrodos inertes, tais como carbono-grafite, platina ou DSA (Anodos Dimensionalmente Estáveis) para que não resulte na transferência de resíduos no solo tratado (JEON et al.,2010).

O eletrodo ideal para a maioria dos processos eletroquímicos deve ser fabricado a partir de um material totalmente estável no eletrólito de tal forma a

permitir que a reação desejada aconteça com maior eficiência de corrente a um baixo sobrepotencial².

As reações de eletrólise predominantes nos eletrodos dependem da forma de aplicação do campo elétrico no reator, da disponibilidade das espécies químicas, dos potenciais eletroquímicos, bem como do sobrepotencial destas reações. Em estágios mais avançados, quando se controla o processo de remediação pela imposição de corrente elétrica constante, uma frente ácida é gerada e avança para o cátodo através da migração de H^+ .

Após certo tempo do processo, as reações de eletrólise reduzem o pH no ânodo para abaixo de 2 e aumenta no cátodo para acima de 12, dependendo da corrente total aplicada (ACAR et al., 1993; PEDRAZZOLI, 2004).

O tipo de material usado nos 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 é indicado por reduzir consideravelmente os custos energéticos devido à redução da diferença de potencial operacional da célula (ANDRADE et al., 2004).

Entretanto, em alguns processos eletrolíticos é desejável que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (reações paralelas) seja o mais alto possível. O eletrodo que tem demonstrado um bom potencial para este tipo de ânodo é o óxido de estanho (IV), SnO_2 (LIPP e PLETCHER, 1997). O uso desse óxido depositado sobre o titânio ($Ti-SnO_2$) tem sido muito estudado como ânodo para oxidação, parcial ou completa, de poluentes orgânicos ou inorgânicos em efluentes (COMNINELLIS, 1994).

Em busca de materiais que apresentem altos valores de sobrepotencial de anodo (η_a) e sobrepotencial de catodo (η_c), têm-se estudado o uso do Ti/RuO_2 no anodo e aço inox no catodo em meio de ácido nítrico 0,01 mol/L. (HUNSOM et al., 2005).

2

² Sobrepotencial (η) é uma medida do quanto o potencial se afasta do equilíbrio. O sobrepotencial de ativação consiste na aplicação de um potencial adicional a E^0 necessário para que o processo redox do sistema possa acontecer, desta forma o sobrepotencial está diretamente relacionado com a energia livre de Gibbs do sistema, tornando de grande importância mudanças no eletrodo que possam reduzir esta energia, aumentando a velocidade da reação (PEREIRA et al., 2002).

Assim como o uso de carbono-grafite no anodo e aço inox no catodo em diferentes meios eletrolíticos ácidos, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e nítrico e também carbono-grafite como anodo e catodo. (WANG et al., 2006). Algumas ligas com alto teor de Ti também tem sido utilizadas como catodo e anodo em meio ácido contendo agentes complexantes orgânicos para Ni e Cr. (ZHOU. et al., 2005).

Seguindo os bons resultados encontrados com anodos de Ti, foi encontrada uma nova tendência em se trabalhar com eletrodos de alta área superficial, como por exemplo o eletrodo utilizando tela de Ti recoberto por eletrodeposição com óxido de irídio como anodo e tela de aço inox como catodo. Neste caso, os melhores resultados foram obtidos em meio de ácido sulfúrico comparado ao ácido acético. (AL-SHAHRANI; ROBERTS,2005).

Para este estudo, o eletrodo selecionado como anodo foi o de Ti/Ru – Ir por obedecer aos critérios de seleção em função do alto sobrepotencial para as reações de eletrólise da água e resistência à corrosão, tanto em meio alcalino quanto em meio ácido, comparada à do eletrodo de platina (Pt) que por sua vez é o material de referência de menor sobrepotencial para a eletrólise da água no anodo e no catodo.

2.9.3 Membranas Íon-seletivas

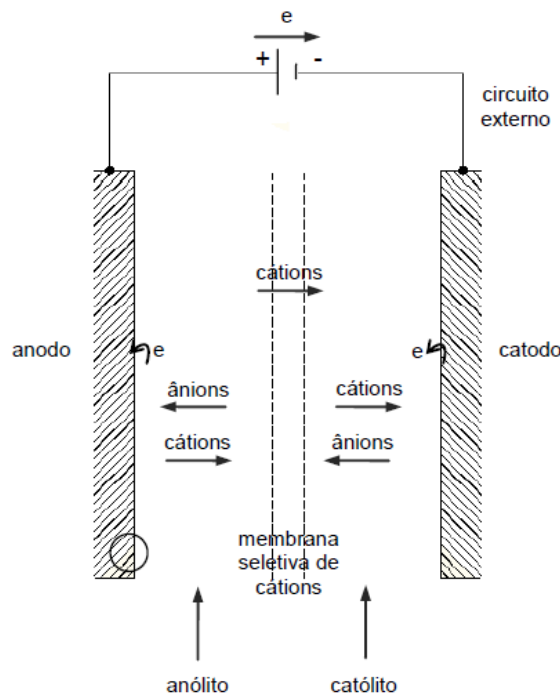
As membranas íon-seletivas vem sendo aplicadas atualmente com êxito na dessalinização de água do mar, água salobra, para o tratamento de efluentes industriais a partir da remoção de contaminantes metálicos em um processo de separação conhecido por eletrodialise, que consiste na separação dos íons de uma solução a partir de um potencial de corrente contínua. Estas membranas possuem a propriedade de serem permeáveis a espécies iônicas, especificamente a cátions - catiônicas ou a ânions - aniônicas (MACHADO, 2008).

Quando o potencial é aplicado aos eletrodos, os cátions são atraídos para o eletrodo negativo (catodo) e os ânions para o eletrodo positivo (anodo) ocorrendo reações de dissociação da água envolvendo o ganho de elétrons (redução) no catodo, e perda de elétrons (oxidação) no anodo. Estas reações dão origem à produção de cloro, oxigênio e íons H^+ no anodo e hidrogênio e íons hidroxila no catodo (PLETCHER; WALSH, 1990).

Na eletrólise, os elétrons passam do anodo para o catodo através de um circuito elétrico que interconecta os dois eletrodos. Os ânions movem-se em direção ao anodo e os cátions em direção ao catodo em quantidade suficiente para manter o balanço de carga e a neutralidade das cargas dentro do eletrólito é mantida pelo movimento dos íons através da solução eletrolítica e de algum separador entre os eletrodos, neste caso, a membrana seletiva de cátions (MATTIUSI, 2012).

A Figura 8 mostra um esquema de processo de transferência de carga em uma célula eletroquímica, a qual contém uma membrana íon seletiva de troca catiônica.

FIGURA 8 – ESQUEMA DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM UMA CÉLULA CONTENDO MEMBRANA ÍON SELETIVA CATIÔNICA



FONTE: PLETCHER; WALSH (1990)

O uso da membrana de troca iônica combinada ao eletrólito adequado e de um eletrodo com alto sobrepotencial para as reações de O_2 , teve por objetivo neste estudo, evitar precipitações indesejadas, aumentar o efeito do campo dentro da câmara eletrolítica, favorecendo a dessorção dos metais.

As membranas aniônicas e catiônicas, são insolúveis em solução aquosa e semirrígidas de maneira a facilitar manuseio durante montagem do módulo,

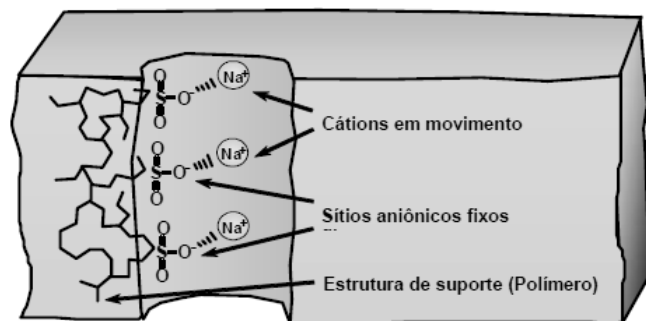
resistentes à mudanças de pH entre 1 e 10 e às temperaturas acima de 46 °C.

Possuem a aparência física semelhante a uma lamina plástica, são essencialmente impermeáveis à água em baixa pressão e são reforçadas por um tecido de fibra sintética (MACHADO, 2008).

Basicamente, são compostas por uma matriz polimérica contendo íons fixados em sua estrutura, as membranas de troca catiônica são negativamente carregadas e, por sua vez as membranas de troca aniônica, são carregadas positivamente.

A membrana catiônica é essencialmente uma resina trocadora de cátions moldada em forma de chapa, com espessura que varia entre 0,5 e 2 mm, possuindo coloração âmbar. Durante sua produção, cargas negativas e grupos sulfonados, são fixados em sua matriz, sendo responsáveis por repelir íons negativos e permitir a transferência de íons positivos. A Figura 9 mostra a estrutura típica de uma membrana íon seletiva de troca catiônica.

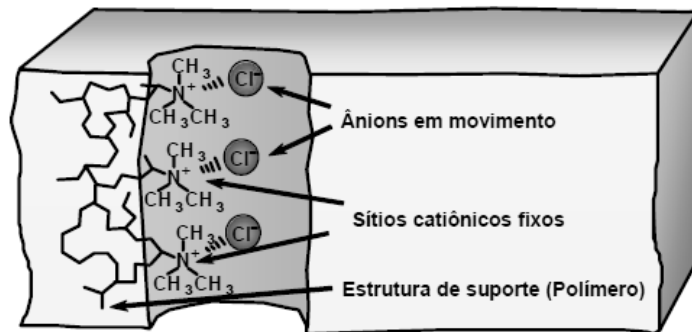
FIGURA 9 – MEMBRANA ÍON SELETIVA DE TROCA CATIÔNICA



FONTE: MACHADO (2008)

A membrana aniônica, conforme mostrada na Figura 10 é essencialmente uma resina trocadora de ânions moldada em forma de chapa com espessura variável. Durante sua produção, cargas positivas formadas por íons quaternários de amônio são fixadas na matriz polimérica. Essas cargas repelem os íons positivos e permitem a transferência de íons negativos (MACHADO, 2008; GALUCHI, 2010).

FIGURA 10 - MEMBRANA ÍON SELETIVA DE TROCA ANIÔNICA



FONTE: MACHADO (2008)

2.9.4 Os Eletrólitos na Eletrorremediação

As propriedades do eletrólito, basicamente são determinadas em função dos solventes, reagentes e do pH.

A água é certamente o solvente mais usado para muitos processos eletroquímicos e industriais e como reagentes têm-se as espécies eletroativas e também uma espécie inerte, chamada eletrólito suporte, o qual é essencial para ser dissociado em cátions e ânions, produzindo uma solução com alta condutividade (SCHULZ, 2003).

O ácido sulfúrico tem sido um meio eletrolítico amplamente estudado em processos de eletrorremediação por apresentar uma excelente característica de desorção dos íons das superfícies sólidas em análise. Eletrólitos compostos por ácidos fortes, como o ácido sulfúrico, são capazes de promover o deslocamento dos potenciais de RRH (Redução das Reações de Hidrogênio) para valores mais negativos no catodo. No entanto, para o anodo quanto maior o pH do meio, ou seja, mais alcalino, maior é o sobrepotencial para reação de oxidação do oxigênio - ROO (BARD et.al., 2000; BOCKIS; REDDY, 2000).

O ácido sulfúrico apresenta, entretanto, alta agressividade ao meio ambiente e além de remover os metais pesados presentes no catalisador, promove a remoção dos componentes de terras raras que são responsáveis pela estabilização da zeólita durante a regeneração.

O meio eletrolítico contendo o íon citrato foi selecionado devido ao fato deste ânion ter facilidade em complexar íons V, tanto em meio alcalino quanto em meio

ácido. O complexo apresenta estruturas distintas em pH = 0 e pH = 8, porém com mesmo poder de complexação. (CRUYWAGEN et al., 1995; SANCHES et al., 2003)

2.9.5 Estudos envolvendo Eletrorremediação

Dentre os estudos iniciais para o tratamento dos solos contaminados com íons metálicos catiônicos, tais como: chumbo, cobre e cádmio por eletrorremediação, destacam-se os de Hamed et al. (1991); Pamucku e Wittle (1992); Acar et al. (1993); Hicks e Tondorf (1994).

Vários outros estudos têm mostrado que o processo de eletrorremediação é aplicado efetivamente em argilas com baixa sorção e capacidade tampão, pois o sucesso da aplicação em solos depende diretamente da estrutura mineralógica do solo (AL-HAMDAN; REDDY, 2008).

A eletrorremediação tem sido estudada pelo Grupo de Eletroquímica Aplicada - GEA, da Universidade Federal do Paraná, desde 2004, inicialmente em solos contaminados com chumbo, no estudo de Pedrazzoli (2004), onde foram analisados os perfis de pH, potencial elétrico e concentração e as suas variações com o tempo ao longo do reator eletrocinético.

Guaracho (2005) aplicou esta técnica para remediação de solos de landfarming de refinaria, contaminados com chumbo e níquel, cujo estudo simulou a contaminação destes metais em concentrações conhecidas, utilizando areia como leito.

Em 2008, Iryoda estudou a influência da caulinita na eletrorremediação de solo contaminado com chumbo, onde 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 no aumento efetivo na taxa de transporte de íons no processo.

Paralelamente aos trabalhos em solos, Baptista (2005) iniciou as pesquisas de avaliação do potencial de recuperação de metais em catalisadores desativados do processo de FCC utilizando a técnica de eletrorremediação visando a reutilização do material após a remoção dos metais níquel e vanádio. Como eletrólito suporte foram empregadas soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações, com e

sem a aplicação de campo elétrico. Como anodo, foi utilizado o chumbo e aço inox como catodo. Observou-se que a maior remoção de metais ocorreu com a aplicação do ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1} como eletrólito.

Creplive (2008) continuou os estudos com aplicação de campo elétrico e lavagem do catalisador com eletrólito (solução de ácido sulfúrico 1 mol.L^{-1}) separadamente e concomitantemente. Constatou-se que a melhor forma de tratamento foi aquela em que o catalisador ficou imerso previamente no eletrólito por 24 horas com posterior aplicação de campo e passagem de eletrólito por 48 horas e concluiu que a viabilidade do tratamento e a recuperação do vanádio dependem da concentração deste metal no catalisador de equilíbrio e com a utilização de petróleos mais pesados. A tendência é que as contaminações do catalisador sejam maiores se as correntes processadas não forem previamente tratadas.

Valt (2012) aplicou a eletrorremediação no estudo da regeneração do catalisador avaliando a capacidade adsortiva do catalisador em relação ao dióxido de carbono, e também a capacidade catalítica após sua remediação.

Deniz (2015) estudou os parâmetros de um reator eletrocinético para a recuperação de Vanádio em uma parceria da UFPR com o CENPES/Petrobrás.

3 OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICOS

Este trabalho tem por objetivo principal avaliar o potencial de remoção de vanádio de catalisadores desativados, conhecidos como *E-Cat*, utilizando um reator de leito fixo e o processo de eletrorremediação, de forma que se possa aumentar a concentração do vanádio removido na solução de eletrólito, aumentar o tempo de vida útil dos catalisadores na refinaria, tem como objetivos específicos:

- a) Avaliar a influência de diferentes eletrólitos na mesma concentração em diferentes potenciais aplicados em relação à quantidade de vanádio removido do catalisador;
- b) Avaliar o perfil de remoção do Vanádio ao longo do reator em diferentes tempos de remediação (8 h, 24 h, 48 h e 72 h) com sistemas de câmara simples e câmara dupla;
- c) A partir da melhor condição experimental obtida, avaliar o efeito da utilização da dupla câmara catódica na eficiência energética do processo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo foi dividido em duas fases, sendo que na primeira fase, utilizou-se um reator eletroquímico tal qual o modelo utilizado por Yeung (1997). O qual é descrito no item 4.1.1.

Para aumentar a taxa de remoção do Vanádio do catalisador e reduzir o consumo energético, partiu-se da melhor condição de remediação observada na primeira fase e adaptou-se o reator para a continuação dos experimentos.

Na segunda fase do estudo foi acoplada uma segunda câmara junto à câmara catódica do reator, onde foi acoplado um conjunto contendo uma membrana catiônica, como mostra a Figura 10.

O objetivo desta mudança no reator eletroquímico foi a busca de um sistema que possibilitasse o aumento do campo elétrico aplicado pelo aumento do sobrepotencial e como consequência, obter uma maior taxa de remoção do metal com menor corrente elétrica de reação, isto é, maior eficiência energética.

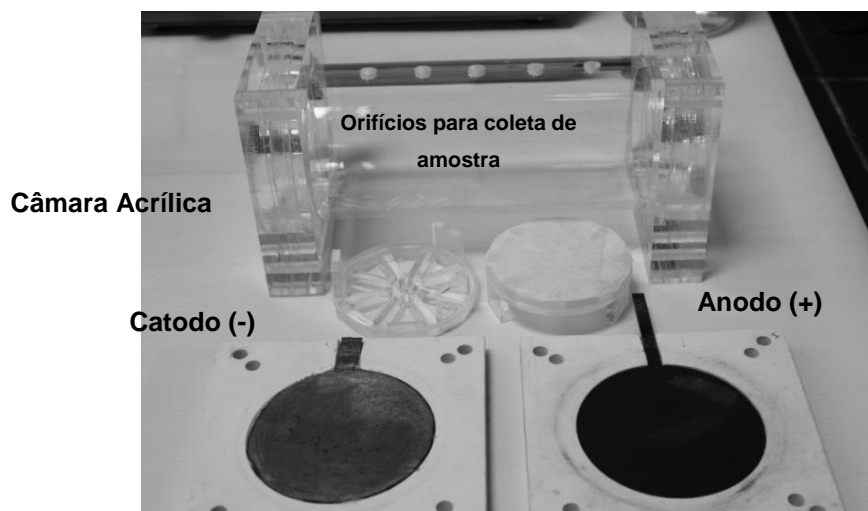
4.1 MATERIAIS

4.1.1 Unidade Experimental – Reator Eletroquímico

O reator eletroquímico original construído para este trabalho, foi também utilizado nos trabalhos de Baptista (2005), Creplive (2008) e Valt (2012).

A Figura 11 apresenta uma vista detalhada dos componentes do reator usado na primeira fase do estudo, o qual é composto por: câmara circular construída em acrílico transparente possuindo 9,5 cm de diâmetro interno e 22 cm de comprimento onde é colocado o catalisador (leito fixo). Esta câmara possui 5 orifícios superiores para coleta de amostra de eletrólito e aberturas nas extremidades para encaixe das bases que contém os eletrodos. Os eletrodos possuem uma haste que será conectada ao gerador de corrente e potencial por meio de garras ligadas aos cabos elétricos. A alimentação da câmara com o eletrólito se faz com o auxílio de mangueiras de silicone, as quais estão conectadas a uma bomba peristáltica que controla a entrada e saída de eletrólito na câmara eletrolítica a uma vazão de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pelos orifícios existentes nas extremidades da câmara. Esta alimentação ocorre no sentido do anodo para o catodo.

FIGURA 11 – COMPONENTES DO REATOR ELETROQUÍMICO



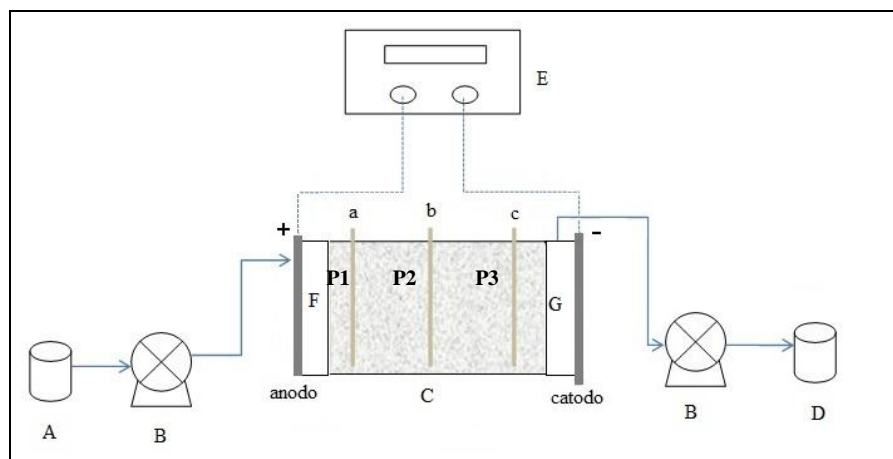
FONTE: A autora (2014)

Os componentes da unidade experimental ou sistema de eletrorremediação obedecem às seguintes especificações:

- a) bomba dosadora peristáltica marca *Milan* com potência de 1,0 HP;
- b) fonte da marca *Power Supply* modelo EMG 18134, com capacidade de fornecer 30 V e 10 A e controlada por corrente;

Para melhor ilustrar a unidade experimental, a Figura 12 apresenta esquema da montagem de todas as partes que compõem este sistema, sendo elas: (A) reservatório de eletrólito; (B) bomba peristáltica; (C) câmara de remediação em acrílico; (D) reservatório para o eletrólito efluente; (E) fonte geradora de potencial.

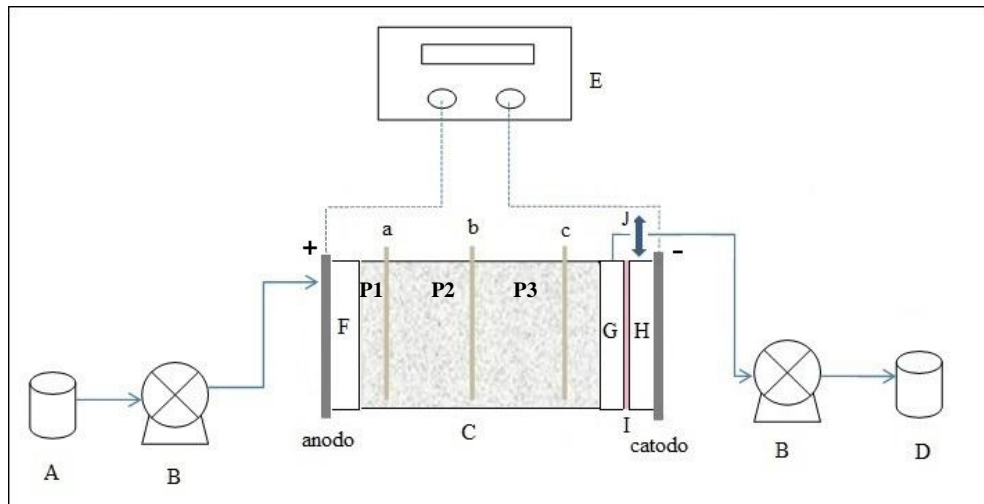
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PRIMEIRO SISTEMA DE ELETORREMEDIAÇÃO.



FONTE: A autora (2015)

Com a adaptação da câmara catódica, o reator eletroquímico adquiriu a aparência conforme mostrado na Figura 13. Os componentes para bombeamento de líquidos e condutores de corrente elétrica permaneceram inalterados, foi acoplado mais um sistema de bombeamento de solução catódica, que necessitou uma bomba peristáltica independente.

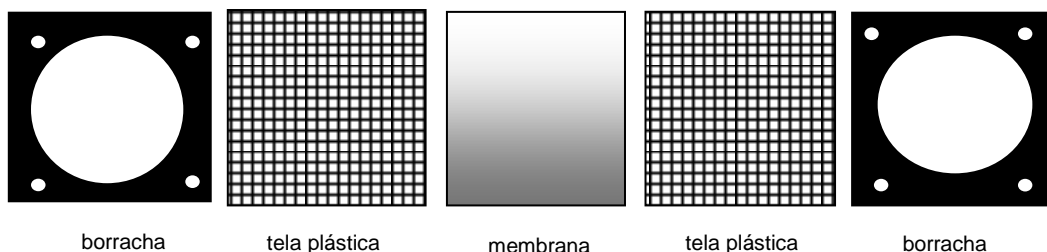
FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SEGUNDO SISTEMA DE ELETORREMEDIAÇÃO.



FONTE: A autora (2015)

A Membrana de troca catiônica foi acoplada ao sistema com o auxílio de um conjunto composto por duas lâminas de borracha, cortadas de maneira a vedar a saída do reator, com uma circunferência aberta no centro e duas telas plásticas, entre as quais foi colocada a membrana catiônica. Todo o conjunto contém furos por onde passam os parafusos de inox que mantêm o conjunto unido ao reator. Para melhorar ainda mais o sistema de vedação, foi utilizada uma cola de silicone, entre a tela e a borracha de vedação. Todo este conjunto tem o mesmo tamanho das chapas que comportam os eletrodos e pode ser visualizado na Figura 14.

FIGURA 14 - CONJUNTO COM A MEMBRANA DE TROCA CATIÔNICA PARA ACOPLAGEM NA CÂMARA ELETROLÍTICA.



borracha

tela plástica

membrana

tela plástica

borracha

FONTE: A autora (2015).

4.1.2 Eletrólitos

As especificações técnicas dos reagentes utilizados como eletrólitos são apresentadas na Tabela 3.

TABELA 3 – ESPECIFICAÇÕES DOS REAGENTES UTILIZADOS COMO ELETRÓLITOS

<i>Reagente</i>	<i>Ácido Sulfúrico</i>	<i>Citrato de Sódio</i>	<i>Cloreto de sódio</i>
Fórmula química	H ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O	NaCl
Marca	Vetec	Vetec	Nuclear
Pureza (%)	P.A.	98,4	100,2
g mol ⁻¹	66,0	294,10	58,44

Para controle e medição de pH das soluções foi utilizado pHmetro Metrohm, alocado no Laboratório de Eletroquímica Aplicada – LEA da UFPR.

4.1.3 Catalisador

O catalisador usado neste estudo foi fornecido pela refinaria Presidente Getúlio Vargas (Unidade Petrobrás/ REPAR). Sendo este utilizado em quantidade de 600 g por corrida experimental. e apresentava uma densidade de 0,86 g/cm³.

4.1.4 Eletrodos

No reator eletrocínético são necessários dois eletrodos, um catodo e um anodo. Como catodo foi utilizado um eletrodo de chumbo (Pb) e como anodo foi utilizado eletrodo de Ti/Ru-Ir produzido pela DENORA, Ti 2 mm, recoberto com Ir e Ru, conhecido pelo nome comercial DSA (Anodo dimensionalmente estável).

Estes eletrodos foram selecionados com base em estudos realizados, conforme detalhado no item 2.9.2.

As placas metálicas para os eletrodos foram cortadas em forma de raquete de modo a permitir melhor contato elétrico. Sendo fixadas às placas de acrílico com cola de silicone.

4.1.5 Membrana de troca catiônica

No reator de câmara dupla foi utilizada uma Membrana de troca catiônica NAFION da marca DuPont®. Cujas especificações técnicas constam no Apêndice A.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Eletrorremediação – Condições experimentais

Como citado no início deste capítulo, este estudo foi dividido em duas partes, sendo a primeira parte realizada apenas para observar o perfil de remoção do Vanádio, onde se utilizou o reator eletrocinético de câmara simples e como eletrólitos o Ácido Sulfúrico e o Citrato de Sódio nas concentrações de $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$, sendo estabelecidas duas condições experimentais iniciais:

Condição 1 - com o potencial aplicado de 11 V;

Condição 2 - com o potencial aplicado de 5 V;

O resumo destas condições experimentais da primeira fase é apresentado na Tabela 4.

TABELA 4 - RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A PRIMEIRA FASE

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8
	Condição 1				Condição 2			
Eletrólito	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	Citrato de Sódio	Citrato de Sódio	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	Citrato de Sódio	Citrato de Sódio
Concentração (Mol.L ⁻¹)	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
Anodo	DSA	DSA	DSA	DSA	DSA	DSA	DSA	DSA
Catodo	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
Tempo (h)	48	48	48	48	48	48	48	48

Após a análise dos resultados obtidos na primeira fase, foram estabelecidas as condições experimentais para a segunda fase dos experimentos, na qual a eletrorremediação foi realizada no reator eletrocinético com câmara dupla mostrado na Figura 13.

O eletrólito, utilizado foi o Citrato de Sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e como solução catódica, o NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sendo estabelecidas as novas condições experimentais:

Condição 1 – com o potencial aplicado de 0 V;

Condição 2 - com o potencial aplicado de 5 V;

Condição 3 – com o potencial aplicado de 11 V;

Condição 4 – com o potencial aplicado de 20 V.

O resumo das condições experimentais da segunda fase é apresentado na Tabela 5.

TABELA 5 – RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A SEGUNDA FASE

Experimento	1	2	3	4
Potencial (V)	-	5	11	20
Eletrólito	Citrato de Sódio	Citrato de Sódio	Citrato de Sódio	Citrato de Sódio
Concentração(Mol.L ⁻¹)	0,5	0,5	0,5	0,5
Anodo	DSA	DSA	DSA	DSA
Catodo	Pb	Pb	Pb	Pb
Tempo (h)	48	48	48	48

A condição experimental de 20 V (condição 4) foi estabelecida com o objetivo de estudar o efeito do aumento do potencial aplicado ao reator.

4.2.2 Eletrorremediação – Corrida Experimental

A corrida experimental segue uma sequencia de etapas, conforme descritos a seguir:

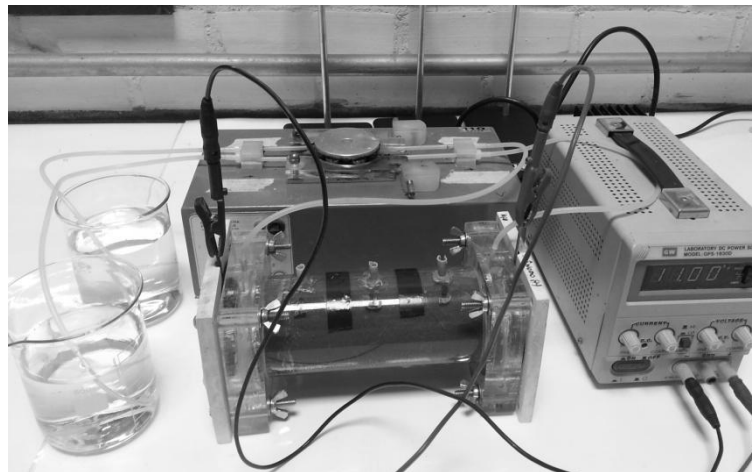
- a) preparação do eletrólito na concentração a ser utilizada e em volume suficiente (foram preparados 3 litros de solução);
- b) pesagem do catalisador a ser utilizado no reator;
- c) montagem do reator na unidade experimental (Figuras 12 e 13);
- d) adição de um volume de eletrólito sobre o catalisador para que permaneça em repouso por um período de 24 horas.
- e) conexão das mangueiras para alimentação e escoamento do eletrólito nas extremidades próximas ao anodo (entrada) e catodo (saída);
- f) regulagem da vazão na bomba peristáltica em 60 ml.h⁻¹;
- g) aplicação do potencial e início da corrida experimental após 24 horas de repouso;
- h) retirada de alíquotas do eletrólito (com auxílio de uma seringa) dos três pontos de amostragem (P1, P2 e P3) a cada 1 hora nas primeiras oito

horas de operação, uma alíquota no tempo de 24 horas e a última no tempo de 48 horas.

- i) após 48 h, a fonte de energia é desligada e o catalisador é lavado, bombeando-se água destilada pelo período de 24 horas na câmara eletroquímica.
- j) desmontagem do reator, retirada do catalisador e limpeza de todas as peças;
- k) quando utilizada a membrana de troca catiônica, a mesma é deixada em repouso em água deionizada até a sua próxima utilização.

A Figura 15 mostra o reator eletrocinético de câmara simples montado para uso em bancada para a primeira fase dos experimentos.

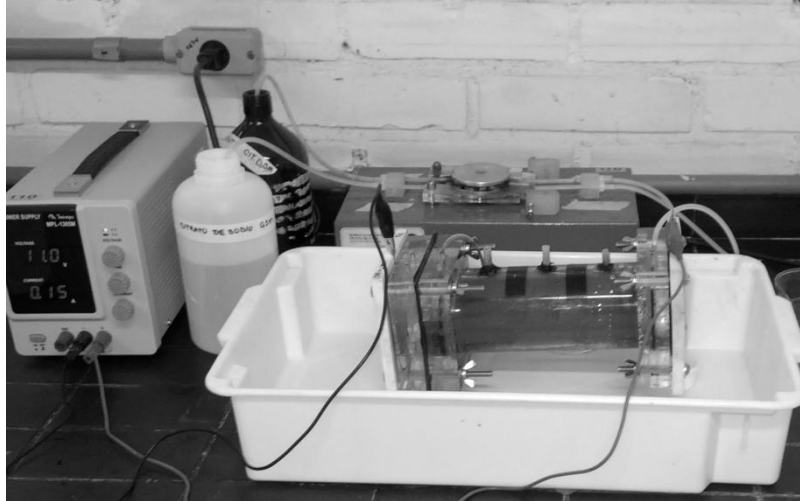
FIGURA 15 - REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA SIMPLES MONTADO EM BANCADA



FONTE: A AUTORA (2013)

A Figura 16 mostra o reator eletrocinético com câmara catódica dupla montado em bancada para a segunda fase dos experimentos.

FIGURA 16 - REATOR ELETROKINÉTICO DE CÂMARA DUPLA MONTADO EM BANCADA.



FONTE: A AUTORA (2015)

4.2.3 Amostragem

As coletas de amostras do catalisador após a eletrorremediação e do eletrólito, durante o processo seguem planos de amostragem específicos, os quais serão detalhados nos itens a seguir.

4.2.3.1 Amostragem do Eletrólito

Os eletrólitos receberam a identificação de acordo com a concentração das soluções eletrolíticas utilizadas, conforme mostra a Tabela 6.

TABELA 6 – IDENTIFICAÇÃO DOS ELETRÓLITOS

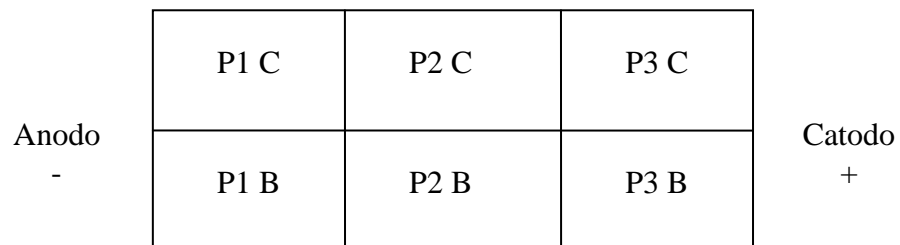
<i>Eletrólito</i>	<i>Concentração (Mo.L⁻¹)</i>	<i>Identificação</i>
Ácido Sulfúrico	0,5	H05
Citrato de Sódio	0,5	C05

As alíquotas retiradas dos pontos de amostragem foram transferidas para frascos tipo *Eppendorf* e receberam uma identificação conforme, o ponto de amostragem (P1, P2 ou P3), o tempo correspondente ao que foram coletadas (1h a 48 h) e a identificação dos eletrólitos utilizados. Por exemplo, a amostra de ácido sulfúrico de concentração $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$, coletada no ponto 1 na primeira hora recebeu a identificação “P1 1h H05”.

4.2.3.2 Amostragem do Catalisador

Após a desmontagem do reator, foram retiradas porções iguais do leito (catalisador) de diferentes regiões do reator, dividindo-as e identificando-as conforme mostra a Figura 17. O catalisador foi submetido à secagem em banho de areia a uma temperatura de $\pm 45^\circ\text{C}$ por aproximadamente 48 h.

FIGURA 17 - MAPEAMENTO DAS POSIÇÕES DE AMOSTRAGEM NO REATOR.



FONTE: A AUTORA (2013)

4.2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos para a caracterização do catalisador foram realizados antes e após a eletrorremediação. São eles: Distribuição granulométrica e Espectrometria de Absorção Atômica com digestão Nitrico-fluorídrica e Espectrometria de Raios-X.

No eletrólito coletado, foi realizada a análise voltamétrica de polarografia para quantificar a concentração de Vanádio removida do catalisador, presente no eletrólito.

As análises químicas realizadas no catalisador e no eletrólito coletado serão detalhadas nos itens a seguir.

4.2.4.1 Análise Granulométrica

A análise granulométrica consiste na análise física para a determinação do diâmetro médio e densidade aparente do catalisador.

As análises de granulometria e do diâmetro médio ponderado das partículas (DMP) foram realizados com auxílio do Granulômetro CILAS 1064, com tempo de ultrassom de 30 segundos para a desagregação do material, na faixa analítica de 0,04 a 500 microns e emissores de laser secundários.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas – LAMIR/UFPR.

A densidade aparente (DA) do catalisador foi determinada preenchendo-se uma proveta graduada de 25 ml de volume. As amostras foram pré-tratadas a 300 °C por 1 hora e a densidade aparente foi então calculada pela equação 7.

$$Densidade\ Aparente = \frac{Massa\ de\ catalisador\ (g)}{volume\ da\ proveta\ (ml)} \quad (7)$$

4.2.4.2 Fluorescência de Raio-X (FRX)

Com o auxílio desta técnica, foram determinados os teores de vários metais presentes no catalisador e principalmente o teor de vanádio, onde as amostras antes e depois da remediação eletrocinética, foram trituradas e prensadas em forma de pastilha da seguinte maneira:

Primeiramente fez-se a moagem de uma pequena quantidade do material em moinho de Carbetto de Tungstênio. Em seguida pesou-se 7g do catalisador moído (com erro máximo de $\pm 0,0001g$) e adicionou-se 1,4g de aglomerante a base de sílica. Após homogeneização da mistura a mesma foi prensada em uma prensa PFAFF utilizando uma pressão de até 40 tf/cm^2 .

A porcentagem dos metais presentes nas amostras foi analisada pelo espectroscópio de fluorescência de raios- X da marca Philips, modelo PW 2400 no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas - LAMIR / UFPR.

4.2.4.3 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

A análise de espectrometria por Absorção Atômica (EAA) foi realizada no catalisador desativado e remediado para a quantificação do Vanádio, em Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama AA240FS Marca Varian. Para a preparação da amostra, utilizou-se um sistema de digestão total com Ácido Fluorídrico, Ácido Nítrico e Ácido Bórico, nas proporções de 1:2;10. Foi utilizado padrão de Vanádio 1000 mg.L^{-1} , marca Fluka e Lâmpada de Vanádio Hamatsu Photonics. Esta análise foi realizada no Laboratório de Espectrometria do Instituto SENAI de Tecnologia em Meio Ambiente e Química.

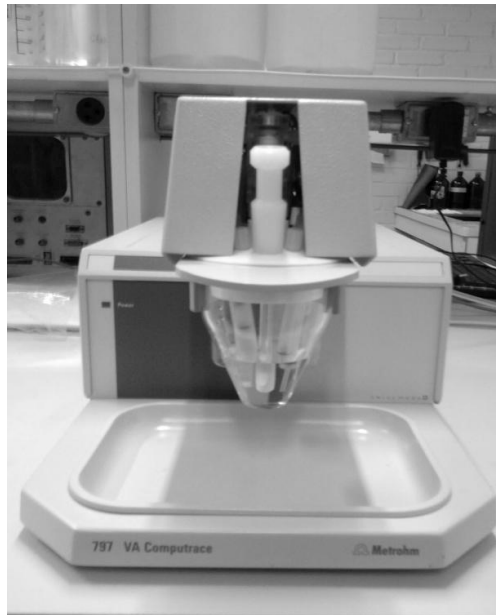
4.2.4.4 Polarografia

A análise de Polarografia foi realizada para verificar a concentração de vanádio no eletrólito coletado durante a remediação eletrocinética e no efluente residual do processo. O equipamento utilizado foi o analisador voltamétrico da marca Metrohm, modelo MVA-1, que possibilita a análise do perfil de concentração com a retirada de amostras com volume reduzido não interferindo significativamente no experimento.

Este método de ensaio voltamétrico utilizou o sistema HMDE (*hanging Mercury drop electrode*) ou método de gota pendente. O qual possui maior sensibilidade, permitindo a detecção de traços de elementos, ou seja, na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou ng.L^{-1} . As alíquotas foram diluídas e seus fatores de diluição foram devidamente anotados para efeito de cálculo dos resultados.

A Figura 18 mostra uma imagem do Polarógrafo da Metrohm utilizado nas análises voltamétricas para a determinação do teor de Vanádio na solução eletrolítica após a remediação.

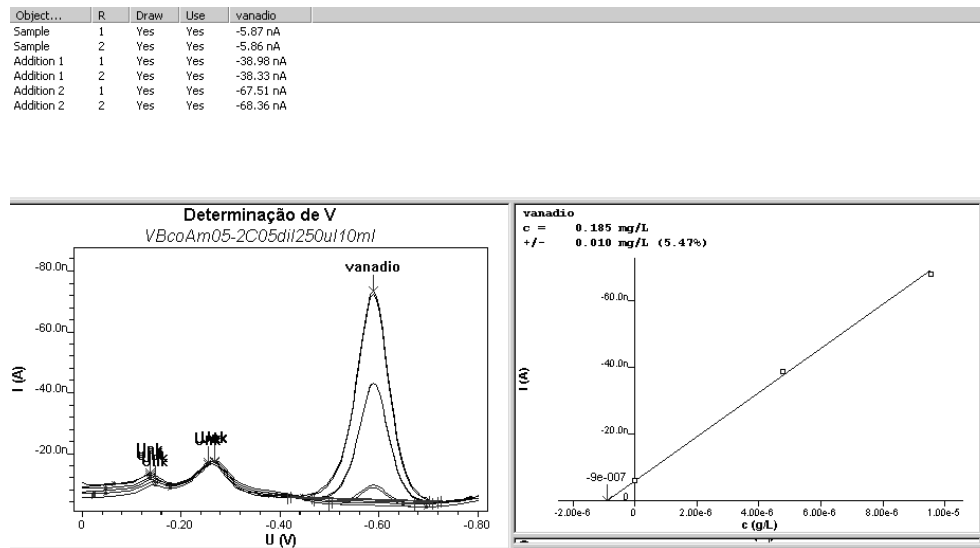
FIGURA 18 - POLARÓGRAFO METROHM



FONTE: A AUTORA (2014)

A Figura 19 mostra a curva obtida em uma das análises do teor de Vanádio em solução eletrolítica coletada em um dos pontos de amostragem durante a remediação eletrocinética, onde, no voltamograma a curva em azul representa a concentração encontrada de Vanádio em solução e as maiores são as adições de padrão de Vanádio requeridas pelo método de ensaio. Observa-se acima os resultados em nano Ampére (nA) obtidos nas leituras.

FIGURA 19 - CURVA POLAROGRÁFICA OBTIDA NA ANÁLISE DO TEOR DE VANÁDIO



FONTE: SOFTWARE METROHM (2014)

4.2.5 Cálculo do Consumo Energético e Eficiência Energética

O cálculo do consumo energético, eficiência energética e balanço de massa para os sistemas de eletrorremediação seguem de acordo com as seguintes etapas (equações 8 a 12):

a) Cálculo da potência do Reator

$$P = V \times I \quad (8)$$

Onde: P é a Potência do reator (W) e V é a voltagem referente ao potencial aplicado (V) e I é a corrente que passa pelo reator (A)

b) Cálculo do consumo energético específico

$$E = P \times T / m \quad (9)$$

Onde: E é o consumo energético específico (Wh/kg); P é a potência calculada (W); T é o tempo de remediação (h) e m , a massa de catalisador (kg).

b) Cálculo do custo energético

$$CE = E \times T_m / 1000 \quad (10)$$

Onde: CE é o custo energético ($R\$/t$), E é o consumo energético específico calculado (Wh/kg); T_m é a tarifa média de fornecimento de energia ($R\$/kW h$)

c) Cálculo da eficiência energética

$$EE = m (kg V) / E (kWh) \quad (11)$$

Onde: EE é a eficiência energética, m é a massa de Vanádio removida do catalisador (kg) e E é o consumo energético calculado (kWh).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos após as análises físicas e químicas realizadas para a caracterização do catalisador antes e depois da eletrorremediação, assim como, os resultados das análises realizadas nas alíquotas de eletrólito coletadas durante a corrida experimental de eletrorremediação nas duas fases do experimento, as quais envolveram o reator eletroquímico de câmara simples e o reator eletroquímico de câmara dupla.

5.1 Análise granulométrica do catalisador

Com esta análise pretendia-se mostrar se houve ou não alterações granulométricas no catalisador após a eletrorremediação e pela análise do resultado obtido, concluiu-se que não houve variação significativa na distribuição granulométrica do catalisador antes e após a eletrorremediação. O que indica que a remediação eletrocinética não provoca a quebra ou ruptura das partículas do catalisador, mantendo a sua estrutura morfológica inalterada.

A Figura 20 mostra as curvas de variação granulométrica no catalisador desativado e remediado com ácido sulfúrico e citrato de sódio. O diâmetro médio das partículas, calculado com o auxílio do granulômetro CILAS para o catalisador desativado foi de 66,05 μm , para o catalisador remediado com ácido sulfúrico foi de 66,78 μm e para o catalisador tratado com citrato de sódio, foi de 68,45 μm , resultando em uma variação geral de diâmetro médio de 0,3 % entre o material desativado e tratado com ambos os eletrólitos.

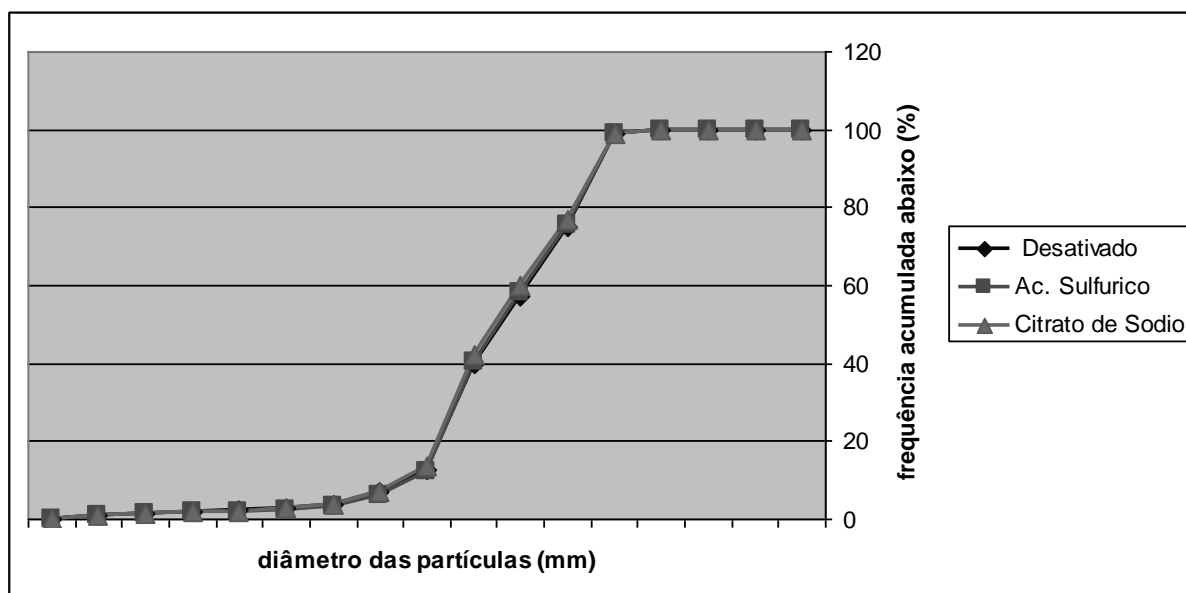
Conclui-se que independente do tipo de eletrólito usado, a granulometria do catalisador permanece inalterada, mostrando que por mais agressivo que este seja, não há perda significativa de massa, que possam afetar a distribuição granulométrica do mesmo.

Este fato tem seus aspectos positivos e negativos, podendo ser positivo, por demonstrar que o processo não provoca a quebra da estrutura do catalisador, favorecendo o seu reaproveitamento. No entanto, como não há a destruição das

partículas, pode significar que a eletrorremediação pode não ser eficiente para retirar os metais presentes em sua estrutura. O que para isso exige a comparação com outros métodos analíticos, não sendo a análise granulométrica suficiente para dar base à esta afirmação.

Por outro lado, o uso de um eletrólito como o citrato de sódio, pode complexar o Vanádio presente no catalisador, retirando-o. Porém, uma lavagem ineficiente para remover o excesso de eletrólito, pode causar a obstrução dos poros do catalisador, fazendo com que este permaneça com a mesma granulometria inicial.

FIGURA 20 - DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO CATALISADOR DESATIVADO E REMEDIADO



FONTE: A AUTORA (2013)

5.2 Eletrorremediação

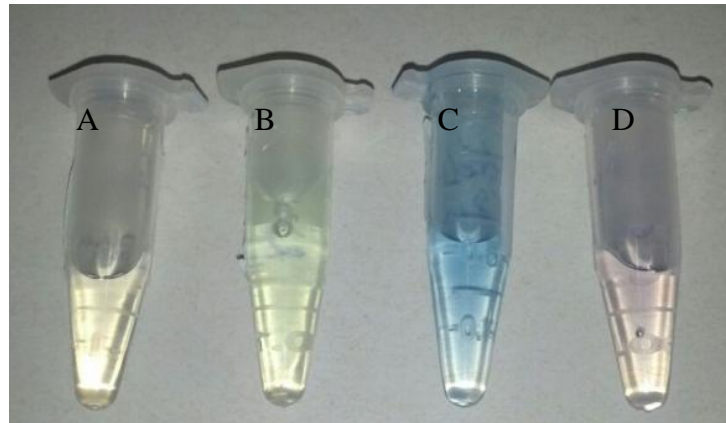
A eletrorremediação do catalisador desativado em escala de bancada é considerada a etapa mais importante do estudo, pois irá mostrar quais as condições que fornecerão melhores resultados na extração do Vanádio do catalisador desativado e os melhores parâmetros para otimizar este projeto piloto para aplicação em campo.

Na primeira fase foram realizados experimentos com dois eletrólitos diferentes (Ácido Sulfúrico e Citrato de Sódio), na concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, com eletrodos de Ti/Ru-Ir (DSA) como ânodo e Pb como cátodo. O tempo de remediação foi de 48 horas e o potencial aplicado no reator foi de 11 V^3 . Estas condições foram adotadas com base em resultados obtidos por estudos já realizados pelo grupo de pesquisa, citados anteriormente.

No experimento realizado por Deniz (2015) com H_2SO_4 , observou-se a formação de uma coloração azul no eletrólito devido a presença de um complexo de Vanádio provavelmente no estado de oxidação +3, proveniente da reação com o H_2SO_4 que, neste caso forma o íon Vanádico.

A Figura 21 mostra exemplos de amostras de eletrólitos coletadas após a remediação eletrocinética com diferentes eletrólitos, sendo (A) incolor, provavelmente no estado de oxidação +4; (B) verde, no estado de oxidação +3; (C) azul, provavelmente no estado de oxidação +3 ou +4 e (D) violeta, provavelmente no estado de oxidação +2. Sendo que A e B foram remediados com Citrato de Sódio $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ e C e D, tratados com H_2SO_4 $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$.

FIGURA 21 - AMOSTRAS DE ELETRÓLITOS APÓS ELETRORREMEDIAÇÃO COM VARIAÇÕES DE COLORAÇÃO.



FONTE: A AUTORA (2015)

Observou-se também uma grande evolução de H_2 na região catódica quando se usou os eletrólitos em altas concentrações. Este fenômeno é mais evidente na remediação com H_2SO_4 $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ do que com o Citrato de Sódio na mesma concentração.³

Ao analisar os resultados obtidos da concentração de vanádio na primeira fase experimental com ambos os eletrólitos, verificou-se que era necessário fazer algumas mudanças no projeto inicial do reator devido à necessidade de se controlar algumas variáveis que seriam de grande importância nos resultados e que, com o sistema atual, seria impossível de se controlar, como por exemplo, a baixa corrente elétrica e a manutenção do pH.

Com o intuito de se obter melhores resultados de remoção de vanádio e controle das reações paralelas que ocorrem durante a eletrorremediação, dentre elas, reduzir as reações de H_2 na região catódica, optou-se por adaptar uma câmara catódica extra, separada por uma membrana íon-seletiva de troca catiônica.

Na segunda fase dos experimentos, além do potencial de 11 V, também foram aplicados potenciais de 5, e 20 V, conforme planejamento experimental, observando-se desta forma, as variações na concentração do vanádio em solução eletrolítica coletada e os fenômenos que ocorrem com o aumento do potencial. Os

³ Apesar de serem estabelecidas as condições experimentais de 5 V e 11 V, na primeira fase do estudo, foram realizados os experimentos apenas com a condição de 11 V, utilizando como eletrólitos o Ácido Sulfúrico e Citrato de Sódio nas concentrações de 0,5 e 1,0 Mol.L^{-1} . A condição experimental de 5 V foi utilizada após o incremento da câmara catódica extra ao reator na segunda fase deste estudo.

resultados obtidos na segunda fase experimental, foram comparados aos resultados obtidos na primeira fase do estudo.

Ao se aplicar o potencial de 20 V, observou-se a evolução de hidrogênio na câmara catódica e a formação de uma coloração amarela na solução de Citrato de sódio na saída do reator, onde simultaneamente foram feitas medidas de pH da solução eletrolítica e na solução de NaCl da câmara catódica. As variações observadas no pH da solução eletrolítica foram na ordem de 8,2 (inicial) até 12,5 (após 24 horas de remediação) quando houve a precipitação do eletrólito. E na câmara acoplada, o pH do NaCl variou de 8,8 para 13,3 nas primeiras horas de experimento.

5.2.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Através do ensaio de Fluorescência de raios-X foi possível analisar a composição química do catalisador de forma abrangente. Os resultados, em termos de V_2O_5 foram determinados, nas amostras antes e após a eletrorremediação com H_2SO_4 e Citrato de Sódio e podem ser vistos na Tabela 7, que apresenta os valores analisados após a remediação com sistema de câmara simples e câmara dupla.

TABELA 7 - PORCENTAGEM DE VANÁDIO ENCONTRADA FRX

% de Vanádio encontrada no catalisador em termos de V_2O_5							
Amostra	Desat.	Potencial (V)	Ponto 1 B (%)	Ponto 1 C (%)	Ponto 2B (%)	Ponto 2C (%)	Ponto 3 B (%)
H05	0,33	-	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
C05	0,33	-	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
H05	0,33	11	0,21	0,21	-*	-*	-*
C05	0,33	11	0,22	0,21	-*	-*	-*
C05**	0,33	-	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
C05**	0,33	5	0,20	0,22	0,25	0,26	0,24
C05**	0,33	11	0,20	0,20	0,17	0,18	0,15
C05**	0,33	20	0,18	0,20	0,20	0,25	0,26

*Análise não realizada neste ponto de amostragem

**Análise realizada com sistema de câmara dupla

Vide nota de rodapé na página 75.

As porcentagens removidas de vanádio das amostras do catalisador remediado nas duas fases deste estudo podem ser vistas na Tabela 9, e o cálculo desta porcentagem é feito conforme a equação 13:

$$\% \text{ removida} = \frac{\text{desativado} - \text{removido}}{\text{desativado}} \times 100 \quad (13)$$

A porcentagem de Vanádio (V) removida do catalisador pode ser calculada multiplicando-se a porcentagem removida em termos de V_2O_5 , conforme os dados da Tabela 7 por 0,5602, que é a porcentagem de V presente no V_2O_5 .

TABELA 8 – PORCENTAGEM DE VANÁDIO REMOVIDA FRX

% de Vanádio removida em termos de V ₂ O ₅								
Amostra	Desat.	Potencial (V)	Ponto 1 B	Ponto 1 C	Ponto 2 B	Ponto 2C	Ponto 3B	Média (%)
H05	0,33	-	22,07	22,07	22,07	22,07	22,07	22,07
C05	0,33	-	22,07	22,07	22,07	22,07	22,07	22,07
H05	0,33	11	19,86	20,88	-*	-*	-*	20,37
C05	0,33	11	18,67	20,03	-*	-*	-*	19,35
C05**	0,33	-	5,09	5,09	5,09	5,09	5,09	5,09
C05**	0,33	5	22,07	18,67	13,58	11,88	15,27	16,29
C05**	0,33	11	22,07	22,07	27,16	25,46	30,55	25,46
C05**	0,33	20	25,46	22,07	22,07	13,58	11,88	19,01

*Análise não realizada neste ponto de amostragem

**Análise realizada com sistema de câmara dupla

Esta análise teve por objetivo traçar um perfil de remoção do vanádio nas diversas regiões do reator eletrocinético após a remediação, obedecendo ao mapeamento mostrado na Figura 16, no item “Amostragem”.

Comparando-se os resultados obtidos nas duas fases do estudo, com câmara simples e câmara dupla, observa-se que a porcentagem de vanádio em termos de V₂O₅ contida no catalisador foi menor após o ensaio com Citrato de Sódio 0,5 Mol.L⁻¹ e 11 V, usando o reator com câmara dupla. O aumento do potencial para 20 V fez com que ocorresse a precipitação do eletrólito, devido o aumento do pH do eletrólito e o resultado obtido de vanádio removido foi menor em função da presença do precipitado, que pode ter obstruído os poros do catalisador.

No entanto, esta análise é semi-quantitativa e não oferece segurança na interpretação dos resultados, por não haver um padrão específico para o catalisador, sendo utilizado durante a análise um padrão genérico para minerais, necessitando de outra análise que confirme ou dê confiabilidade aos resultados. Neste caso, esta confirmação foi feita através da análise de Espectrometria de Absorção Atômica, que por sua vez analisou a concentração de Vanádio nas amostras de catalisador antes e após a eletrorremediação.

5.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

O ensaio de espectroscopia de Absorção Atômica foi realizado nas amostras do catalisador desativado e no catalisador remediado com citrato de sódio 0,5 Mol/L nas condições experimentais de 5 V e 11 V, em sistema de reator de câmara dupla e 11 V em sistema de câmara simples. Os resultados encontrados podem ser vistos na Tabela 9. A linha marcada em azul mostra os melhores resultados encontrados, que por sua vez apresentaram grande aproximação para as amostras de catalisador após a eletrorremediação com 11 V e 5 V, no sistema de câmara dupla.

TABELA 9 – VANÁDIO QUANTIFICADO NO CATALISADOR POR EAA

Amostra	V (mg/kg) encontrado
Catalisador desativado	531,97
Catalisador 11 V Câmara Simples	455,31
Catalisador 5 V Câmara dupla	438,29
Catalisador 11 V Câmara dupla	435,53

A porcentagem de Vanádio removida do catalisador pode ser visualizada na Tabela 10 e com base neste cálculo, é possível fazer um balanço de massa do processo, pois estes valores mostram com maior fidelidade as porcentagens de Vanádio removidas.

TABELA 10 – PORCENTAGEM DE VANÁDIO REMOVIDA - EAA

Amostra	V (mg/kg) encontrado	V (mg) removido	% removida
Catalisador desativado	531,97		-
Citrato de Sódio 0,5 Mol/L E = 11 V Câmara Simples	455,31	45,99	14,41
Citrato de Sódio 0,5 Mol/L E = 5 V Câmara dupla	438,29	56,21	17,61
Citrato de Sódio 0,5 Mol/L E = 11 V Câmara dupla	435,53	57,90	18,14

Considerando que foram utilizados 600 g de catalisador, isto representa um total de 319,2 mg de vanádio contido em cada experimento no reator. Para o caso de maior remoção, este valor corresponde a 57,90 mg de vanádio removidas.

Usando a equação (9), utilizada para calcular as porcentagens removidas, obtêm-se a porcentagem removida de Vanádio.

Para calcular a quantidade de Vanádio removida, basta multiplicar a porcentagem removida por 319,2.

Observa-se que os resultados obtidos após a eletrorremediação com Citrato de Sódio $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ aplicando potenciais de 5 V e 11 V foram próximos entre si. No entanto, a escolha da melhor condição depende de qual sistema apresentará o menor consumo energético, logo, da maior eficiência energética, a qual será calculada no item 5.2.3.5.

5.2.3 Determinação de vanádio por Polarografia

A análise polarográfica do eletrólito coletado durante as eletrorremediações foram importantes para traçar o perfil de remoção dos sistemas de eletrorremediação. Na primeira etapa do estudo, ao ser aplicado um potencial de 11 V no sistema de eletrorremediação com câmara simples, a quantidade de vanádio removida com H_2SO_4 foi bem maior em comparação à utilizando Citrato de Sódio. Porém, como o objetivo deste estudo é substituir o uso do H_2SO_4 pelo Citrato de Sódio em função da agressividade do ácido que remove, concomitantemente os elementos terras raras, procurou-se estabelecer uma comparação entre os perfis de remoção do H_2SO_4 e do Citrato de Sódio $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$.

5.2.3.1 Análise dos Perfis de Remoção

A análise dos perfis de remoção nos permitem avaliar o comportamento de remoção do Vanádio ao longo do reator. Como os pontos de amostragem estão distribuídos ao longo da câmara eletrolítica, ou seja, o Ponto1, próximo à região anódica, o Ponto 2, na região central e o Ponto 3 próximo da região catódica, espera-se que durante a corrida experimental, os íons metálicos se desloquem do

Ponto 1 ao Ponto 3 por eletromigração. Assim como os íons metálicos presentes no Ponto 2 e Ponto 3 migrem em direção a saída do reator.

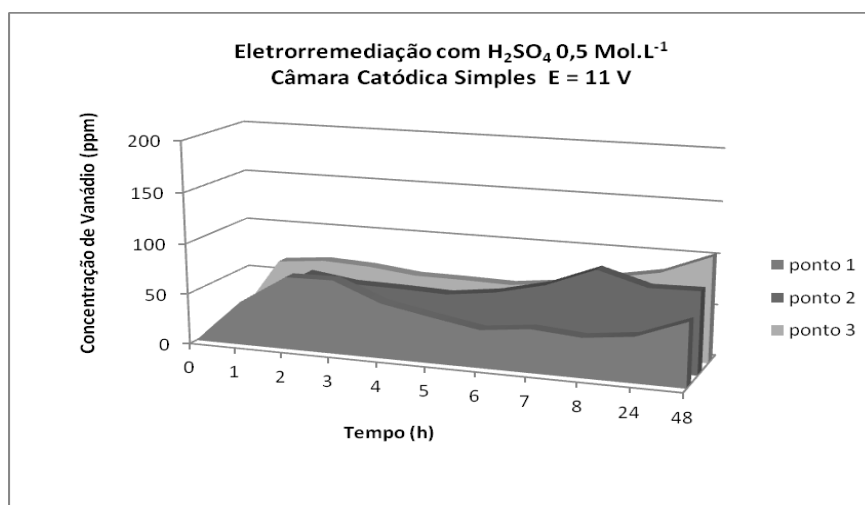
As alíquotas coletadas nestes pontos, durante a corrida experimental, mostram quais as concentrações de Vanádio nestes pontos, no exato momento da coleta e os gráficos plotados e mostrados a seguir, mostram o perfil que se desenhou seguindo o regime de remoção exercido pela eletrorremediação.

Na eletrorremediação com o H_2SO_4 $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$, a concentração máxima analisada de V foi em torno de 100 ppm no ponto 3 (P3) ao final de 48 h, sendo que os valores médios que correspondem de 50 a 70 ppm, foram encontrados no ponto 1 (P1) e no ponto 3 (P3), nas primeiras 4 horas de experimento e no ponto 2 (P2) a concentração se mantém neste patamar durante todo o tempo do experimento.

A Figura 22 mostra um perfil no qual se observa um regime estável e progressivo de remoção. Podendo inclusive sugerir que o tempo estipulado de 48 h fora insuficiente para que a remoção máxima fosse atingida, podendo se estender por mais 24 horas.

Pelo perfil apresentado, observa-se que há uma tendência dos íons metálicos se concentrarem na região próxima ao anodo nas primeiras horas e esta concentração manter-se relativamente estável até o fim do experimento. No entanto, neste processo é difícil saber o que influencia este comportamento, pois, as demais variáveis, como pH não foram controladas.

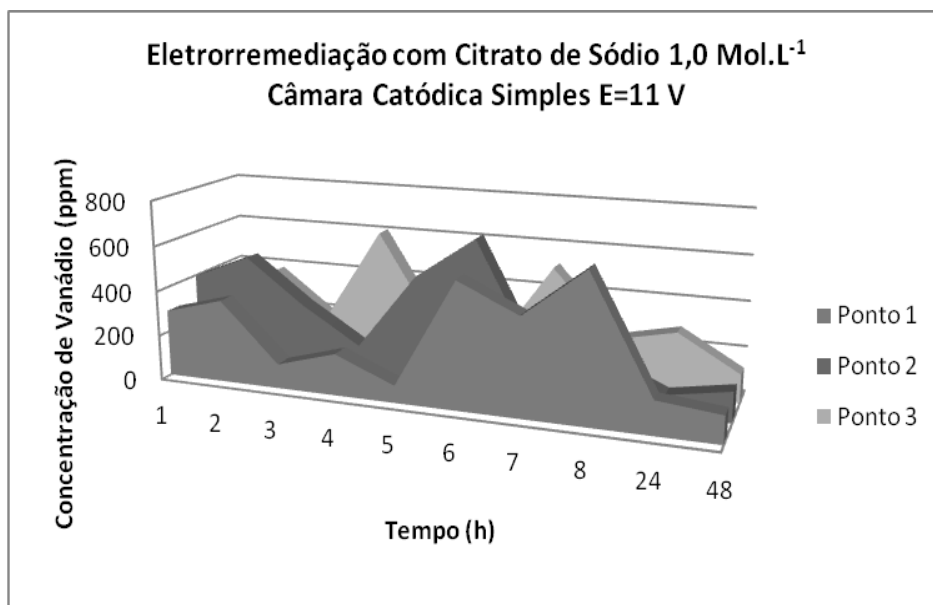
FIGURA 22 - REMOÇÃO DE VANÁDIO COM ÁCIDO SULFÚRICO $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$ NO REATOR ELETROCINÉTICO DE CÂMARA CATÓDICA SIMPLES, COM POTENCIAL DE 11V.



FONTE: A autora (2014)

Ao realizar a eletrorremediação com o Citrato de Sódio $1,0 \text{ Mol.L}^{-1}$, obteve-se como resultado uma concentração máxima analisada de aproximadamente 500 ppm de Vanádio e muitas variações de concentração, onde os valores mínimos encontrados foram em torno de 50 ppm. Estas oscilações aconteceram durante todo o tempo da corrida experimental em todos os pontos de amostragem. O perfil apresentado na Figura 23 sugere que as altas concentrações nos eletrólitos favorecem um regime de remoção descontínuo e o uso da câmara simples não permite o controle das reações paralelas, aumentos bruscos do pH, precipitação do eletrólito e a geração de H_2 na região catódica. Ainda que os valores obtidos de Vanádio sejam elevados, em consonância com os valores obtidos nas análise de EAA para o catalisador desativado, a instabilidade do processo não é favorável à aplicação do mesmo em larga escala.

FIGURA 23 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO $1,0 \text{ MOL.L}^{-1}$ NO REATOR ELETROQUÍMICO DE CÂMARA CATÓDICA SIMPLES COM POTENCIAL DE 11V.

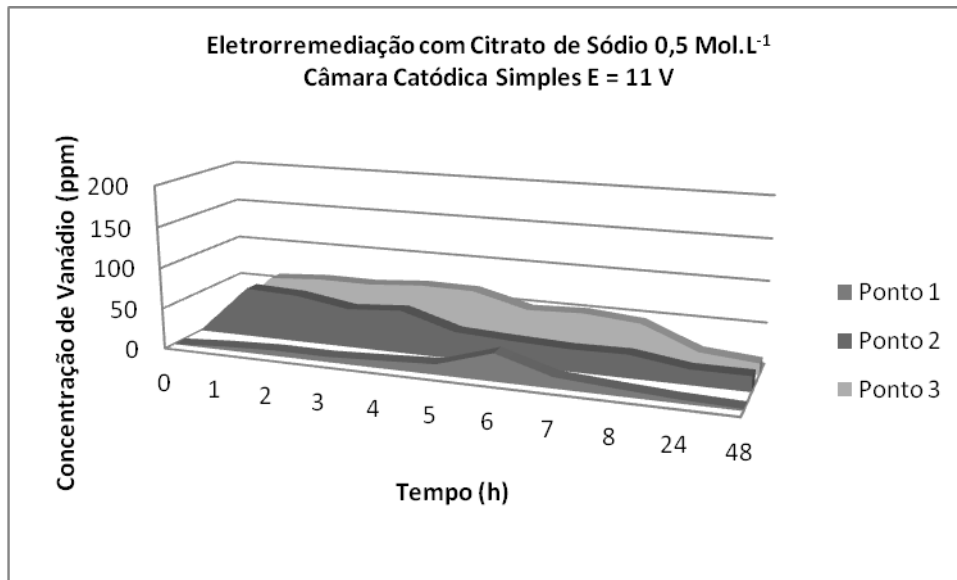


FONTE: A autora (2014)

A Figura 24 mostra o perfil analisado na eletrorremediação com Citrato de Sódio $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$, onde a concentração máxima de Vanádio removida foi aproximadamente de 70 ppm nos pontos 2 e 3 durante as primeiras 8 horas de experimento. Este valor é inferior ao encontrado com o uso do H_2SO_4 . Porém, o regime de remoção é mais estável, podendo-se observar que a maior concentração se desloca da região anódica com maior intensidade para a região catódica,

decaindo consideravelmente no final de 48 h, sugerindo que este período é suficiente para este experimento.

FIGURA 24 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L⁻¹ NO REATOR ELETROQUÍMICO DE CÂMARA CATÓDICA SIMPLES COM POTENCIAL DE 11 V.



FONTE: A autora (2014)

Na segunda fase deste estudo, foi incluída a câmara extra ao reator, na sua extremidade catódica, separada pelo conjunto contendo a membrana íon-seletiva de troca catiônica. A este reator, se deu o nome de “Reator eletroquímico de câmara dupla”.

Usou-se somente o Citrato de Sódio 0,5 Mol.L⁻¹ como eletrólito para a remediação do catalisador e NaCl 0,1 Mol.L⁻¹ na câmara extra. O tempo de remediação foi de 48 horas, em alguns casos prolongado para 72 horas, com o objetivo de observar melhor o perfil de remoção dos íons e se o aumento do tempo iria influenciar o processo. Porém, foi considerado o tempo de 48 horas, igualmente nas duas fases deste estudo.

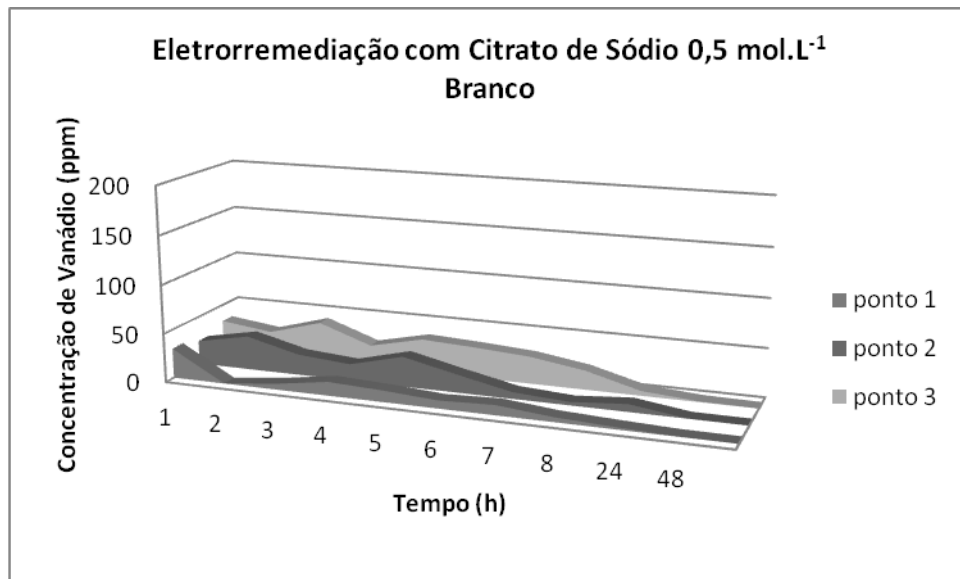
Foram aplicados os potenciais de 5 V, 11 V, 20 V e sem aplicação de potencial (branco). Os resultados obtidos estão apresentados por ordem crescente de potencial, começando pelo branco, até o potencial de 20 V.

O perfil analisado referente ao branco pode ser observado na Figura 25, onde foram usadas as mesmas condições experimentais das outras corridas, experimentais, porém sem a aplicação do potencial.

Após o período de 48 h, o valor máximo removido foi inferior a 50 ppm e a tendência é que as maiores concentrações se desloquem para os pontos 2 e 3.

Neste sistema foram controlados o pH do eletrólito e a corrente gerada durante o processo.

FIGURA 25 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L⁻¹ NO REATOR ELETROQUÍMICO DE CÂMARA DUPLA SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL (BRANCO)

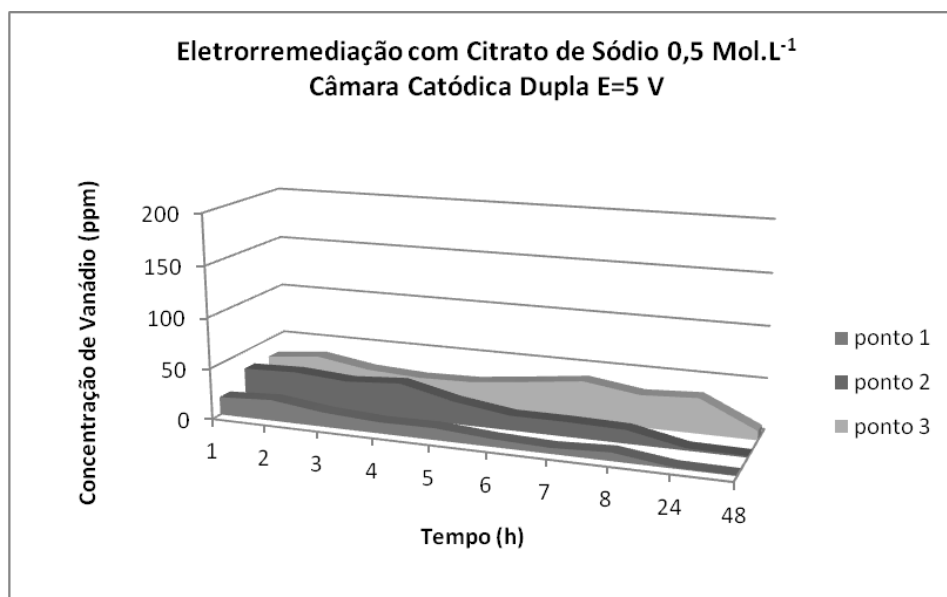


FONTE: A autora (2014)

Na eletrorremediação com 5 V, usando o reator de câmara dupla, observa-se um perfil semelhante ao do branco, inclusive com valores quantificados bem próximos. Estes valores são inferiores a 50 ppm e mantidos neste patamar durante todo o tempo do experimento, até o término de 48 h. O experimento foi prolongado até 72 horas e observou-se que as concentrações analisadas eram quase zero, o que significa que em 48 horas a remediação já é suficiente para remover os íons de vanádio do catalisador.

A Figura 26 mostra o perfil de remoção deste experimento, o qual apresenta uma tendência das maiores concentrações removidas se deslocarem para a região catódica (saída do reator).

FIGURA 26 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L⁻¹ NO REATOR ELETROQUÍMICO DE CÂMARA CATÓDICA DUPLA COM POTENCIAL DE 5 V.



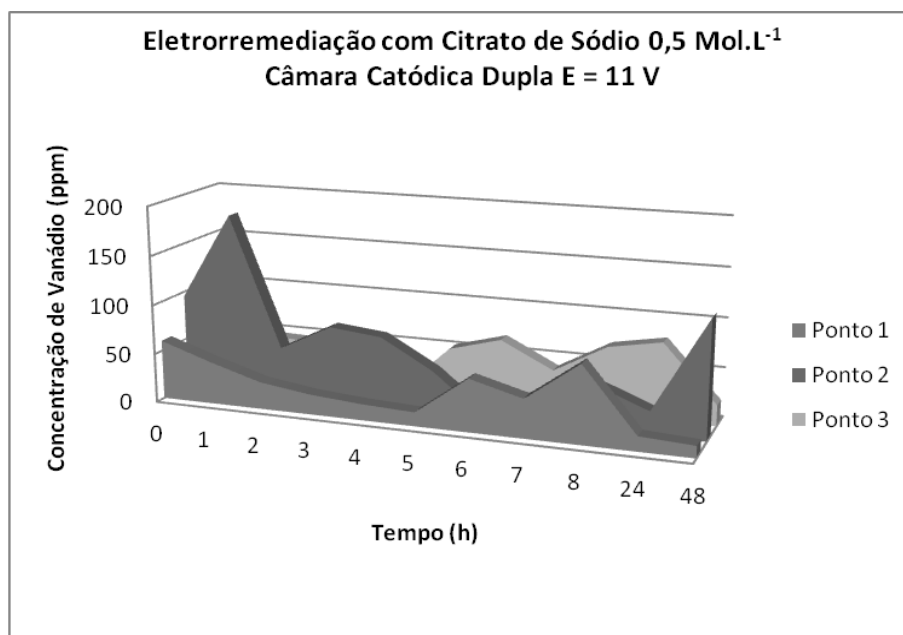
FONTE: A autora (2014)

O regime de remoção manteve-se estável durante todo o processo devido ao efeito causado pelo do aumento do efeito do campo elétrico, o qual é esperado ao se empregar o uso da membrana íon-seletiva de troca catiônica. Já que a mesma é impregnada por cargas negativas, tende a atrair com mais força os cátions para si e com a ajuda do eletrólito complexante, faz com que a remoção seja mais eficiente e a reação controlada.

A redução das reações paralelas faz com que não haja geração de H₂ no catodo e muito menos a precipitação do eletrólito. A manutenção do pH do eletrólito mais estável (em torno de 8,0) resulta na maior estabilização do leito, onde a corrente gerada no processo é baixa (na ordem de 0,03 A) ocasionando um menor gasto energético e por consequência, uma melhor eficiência energética no sistema.

Ao usar o potencial de 11 V, a concentração máxima de Vanádio removida foi de aproximadamente 200 ppm, conforme mostra a Figura 27. Os valores mais altos foram analisados no ponto 2. Observa-se no ponto 1 um aumento da concentração de Vanádio analisada ao término de 8 horas de experimento, pois no início da corrida experimental, a maior parte do vanádio presente no catalisador já havia se deslocado para os pontos 2 e 3, onde se observa os maiores valores analisados e o efeito do campo é bem definido neste experimento.

FIGURA 27 - REMOÇÃO DE VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L⁻¹ NO REATOR ELETROQUÍMICO DE CÂMARA CATÓDICA DUPLA COM POTENCIAL DE 11 V.

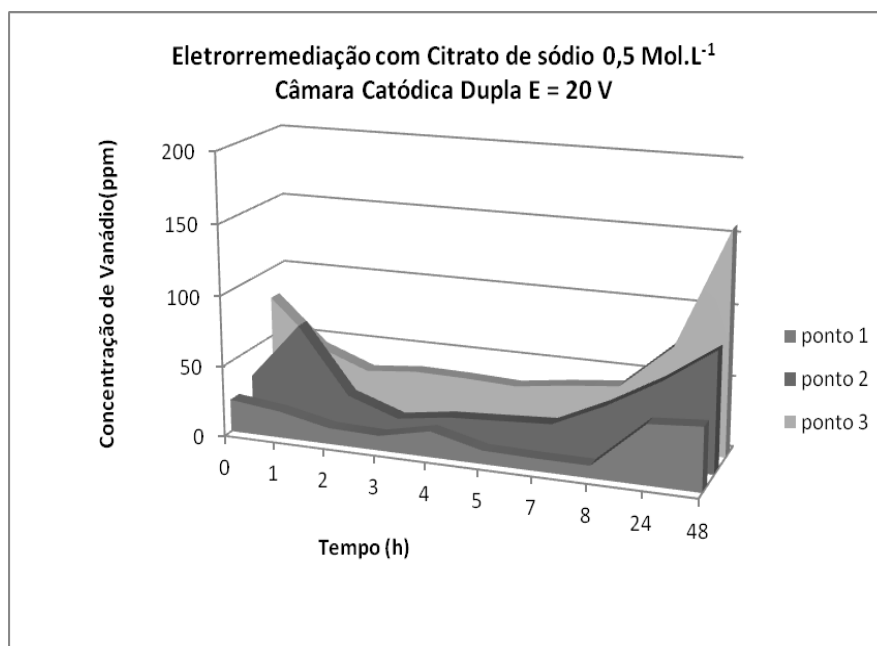


FONTE: A autora (2015)

Ao se aplicar o potencial de 20 V ao reator, os resultados mostram um valor máximo de 20 ppm no ponto 1, conforme mostra a Figura 28. No ponto 2, o máximo obtido foi de 50 ppm e no ponto 3, removeu-se no máximo 80 ppm nas primeiras quatro horas de experimento. Porém, estes foram os valores máximos obtidos com segurança, pois os valores encontrados ao final da curva são duvidosos, pois a partir de vinte e quatro horas de experimento, houve a precipitação do eletrólito em função do alto potencial aplicado. O precipitado branco que se formou, contaminou o eletrólito e o leito, na região próxima a pré-câmara catódica, causando interferência nas análises voltamétricas.

Uma amostra do eletrólito contendo precipitado foi coletada e analisada qualitativamente por FRX, para se determinar a sua composição e verificou-se predominantemente a presença de íons sódio nesta solução.

FIGURA 28 - REMOÇÃO DO VANÁDIO COM CITRATO DE SÓDIO 0,5 MOL.L⁻¹ NO REATOR ELETROKINÉTICO DE CÂMARA CATÓDICA DUPLA COM POTENCIAL DE 20 V.



FONTE: A autora (2015)

Com base nestas observações é possível concluir que o aumento do potencial é capaz de desestabilizar o sistema, fazendo com que haja variações significativas de pH e de corrente elétrica. Como resultado, a remoção dos íons metálicos pode ser comprometida, uma vez que o aumento brusco no potencial pode ocasionar a precipitação do eletrólito.

A Figura 29 apresenta uma amostra do eletrólito coletado contendo um pouco do precipitado.

FIGURA 29 - AMOSTRA DE SOLUÇÃO ELETROLÍTICA CONTENDO PRECIPITADO.



FONTE: A autora (2015)

5.2.3.2 Efeito da Corrente Elétrica

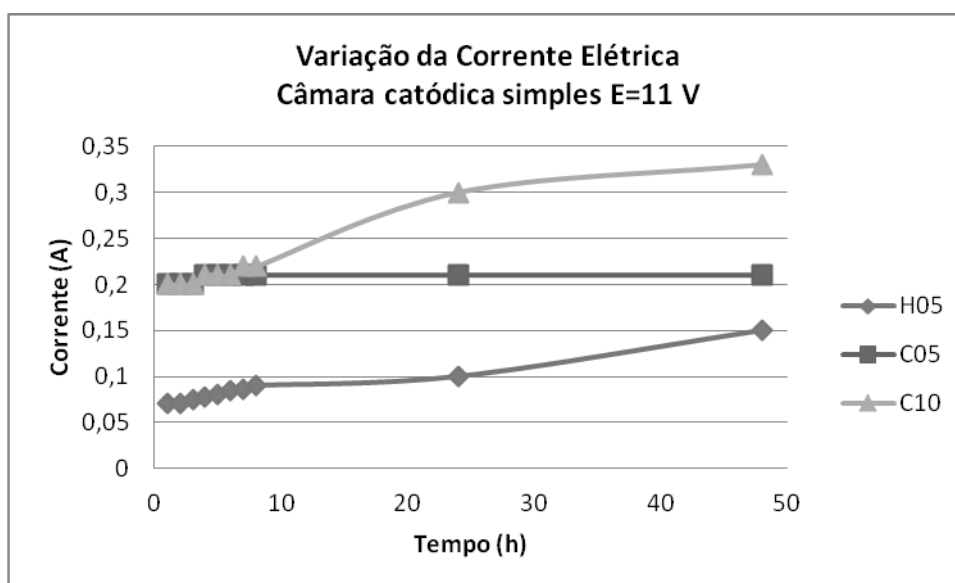
Conforme mencionado, o monitoramento da corrente elétrica durante a eletrorremediação é um fator de grande relevância, quando se pretende mensurar o consumo energético durante o processo, pois este dado é importantíssimo para o dimensionamento do reator para a aplicação em larga escala onde as variações de corrente e condutividade, podem auxiliar na avaliação do perfil da remoção dos metais em campo.

Com o passar do tempo de experimento e com as alterações do pH devido a aplicação do potencial ocorre a solubilização das espécies e a complexação dos íons metálicos pelo citrato, o que acarreta o aumento da corrente elétrica no sistema. Se monitorarmos a condutividade iônica, observaremos o aumento desta em função das espécies solubilizadas.

O efeito esperado com a adição da dupla câmara é a melhor distribuição do campo elétrico e equalização do meio, reduzindo a corrente elétrica e aumentando a remoção dos íons metálicos em função do aumento deste efeito.

A Figura 30 mostra a variação da corrente para os experimentos com Citrato de Sódio $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$, $1,0 \text{ Mol.L}^{-1}$ e com H_2SO_4 $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ para o sistema de eletrorremediação de câmara simples.

FIGURA 30 - VARIAÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA PARA O SISTEMA DE CÂMARA CATÓDICA SIMPLES.



FONTE: A autora (2016)

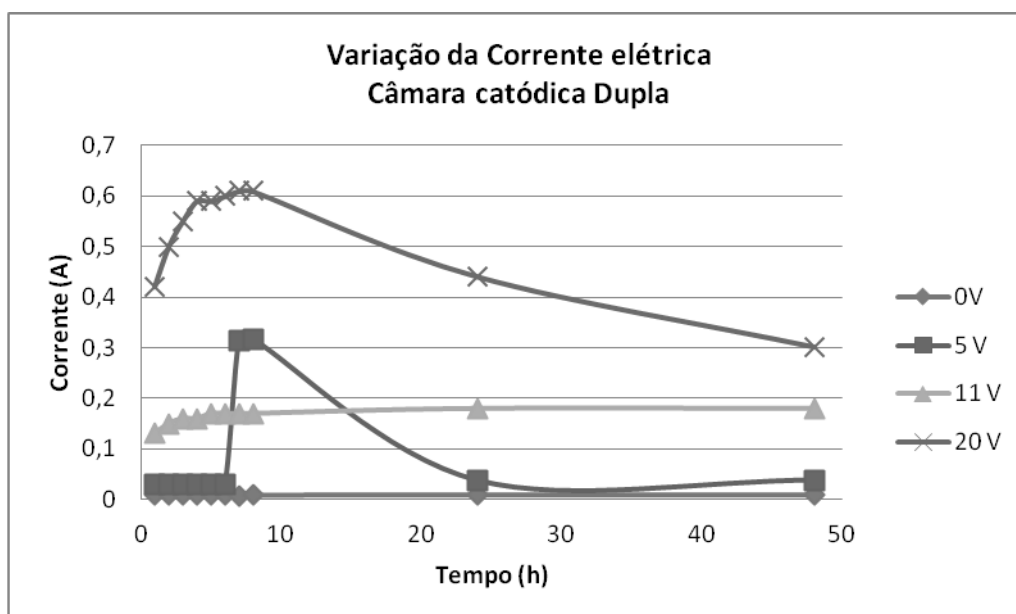
A Figura 31 mostra a variação da corrente elétrica para os experimentos da segunda fase deste estudo. Observa-se que os valores alcançados durante os experimentos com 11 V e 5 V foram próximos aos obtidos na primeira fase, com 11 V, onde com Citrato de Sódio 0,5 Mol/L manteve-se em torno de 0,2 A.

Enquanto que na segunda fase, durante o experimento com 5 V, houve uma súbita oscilação no início da corrida experimental e depois, manteve-se na ordem de 0,1 A. Este fato se deve à alta concentração das espécies iônicas solubilizadas no eletrólito e demonstra que este valor tende a diminuir ao longo do tempo, conforme reduz a condutividade iônica da solução e, por consequência, a concentração dos íons Vanádio.

No experimento com potencial de 11 V, a oscilação observada na segunda fase é na mesma ordem de grandeza da primeira fase (em torno de 0,2 A).

Observa-se também, que com o potencial aplicado de 20 V, a corrente se mantém elevada, devido à grande precipitação das espécies iônicas em solução, resultando num gasto energético superior aos demais experimentos.

FIGURA 31 - VARIAÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA PARA O SISTEMA DE CÂMARA CATÓDICA DUPLA.



FONTE: A autora (2016)

5.2.3.3 Efeito do pH do eletrólito

Na primeira fase dos estudos, o controle do pH do eletrólito considerou os valores encontrados nos estudos anteriores para o H_2SO_4 , este apresentou variação entre 2,0 e 7,0, segundo de Baptista (2005). E nos experimentos com Citrato de Sódio, realizados no trabalho de Valt (2012) o pH encontrado foi em torno de 8,0 a 12,0.

Nos experimentos realizados com a dupla câmara catódica, o pH foi rigorosamente controlado e se mostrou bem mais estável. Este comportamento era esperado com o uso da membrana de troca iônica na segunda câmara catódica acoplada ao reator. Pois com a eletrólise, o Hidrogênio ocupa o lugar do Vanádio no catalisador, estabilizando o pH do leito. Fazendo com que este se comporte semelhante a uma coluna de troca iônica.

Os valores obtidos do controle de pH do Citrato de Sódio em todas as remediações com o sistema de dupla câmara podem ser observados na Tabela 11.

TABELA 11 – CONTROLE DE PH DO CITRATO DE SÓDIO NO REATOR DE CÂMARA DUPLA

tempo	Valores de pH por experimento			
	Branco	5 V	11 V	20 V
0 h (inicial)	8,40	8,40	8,40	8,40
1 h	7,75	8,19	7,33	-
2 h	8,00	8,26	-	8,50
3 h	8,06	8,41	7,57	-
4 h	8,06	8,44	-	8,78
5 h	7,97	8,38	8,49	-
6 h	8,27	8,46	8,57	8,61
7 h	8,27	8,33	-	-
8 h	7,75	8,64	8,70	8,64
24 h	8,52	8,66	13,12	12,50*
48 h	8,83	8,08	12,50	12,50

*Precipitado

Observa-se pelos dados da Tabela 11, que houve uma variação significativa do pH após 24 h nos sistemas com potencial de 11 V e 20 V. Porém, estas variações eram esperadas e foram melhores controladas na segunda fase dos experimentos, pois com o uso da dupla câmara, um dos efeitos esperados é a estabilização do pH.

O uso da dupla câmara catódica, fez com que houvesse a manutenção do pH do eletrólito em todo o reator próximo a 8,0 e contribuiu para uma melhor remoção de metais e na não deposição dos mesmos no catodo.

O pH da solução de NaCl 0,1 Mol.L⁻¹ usado na câmara catódica extra também foi monitorado e os valores podem ser observados na Tabela 12.

TABELA 12 – CONTROLE DE PH DO NAACL 0,1 MOL/L

tempo	Valores de pH por experimento			
	Branco	5 V	11 V	20 V
0 h (inicial)	7,50	7,50	7,50	7,50
1 h	7,50	11,76	7,28	8,81
2 h	-	12,50	8,40	13,33
3 h	-	12,67	-	-
4 h	8,56	12,63	12,58	13,63
5 h	7,93	12,65	-	-
6 h	7,84	12,92	13,24	13,40
7 h	-	12,70	13,50	-
8 h	-	13,37	13,40	13,37
24 h	8,53	13,40	13,50	13,48
48 h	7,92	12,89	13,50	13,50

A solução de NaCl 0,1 Mol.L⁻¹ usada na câmara catódica foi circulada continuamente e mesmo assim apresentou aumento de pH de 7,3 para 13,5 logo após a aplicação do potencial nas três condições experimentais. Pois, a aplicação do potencial provoca a eletrólise da água e a formação de NaOH e ocasionando aumento do pH na região catódica, deslocando o sobrepotencial das Reações de Redução de Hidrogênio (RRH) e Reações de Oxidação de Oxigênio (ROO) para valores mais altos, contribuindo para a estabilização do pH do leito.

5.2.3.4 Consumo Energético Específico

O consumo energético específico, que envolve o consumo energético por quantidade de catalisador a ser remediado, é um dado de suma importância neste estudo, pois, com base neste cálculo, pode-se futuramente, dimensionar o reator para uso em *Scale Up* a partir de um modelo que ofereça maior eficiência energética.

Os cálculos de todos os experimentos envolvidos neste estudo foram realizados conforme os passos apresentados no item 4.5 e os resultados calculados podem ser observados na Tabela 13 e levaram em consideração as correntes medidas durante as corridas experimentais e os potenciais aplicados.

TABELA 13 – CONSUMO ENERGÉTICO

Sistema	Experimento	E (V)	Corrente Média (A)	t (h)	Consumo ¹ (Wh/kg)	Custo Energ. ²	
						R\$/t ³	U\$/t
Câmara Simples	1 H ₂ SO ₄ 0,5 Mol.L ⁻¹	11	0,09	48	77,44	60,41	15,45
	2 Citrato 0,5 Mol.L ⁻¹	11	0,21	48	184,80	144,20	36,88
Câmara Dupla	3 Branco	-	0,00	72	0,00	0,00	0,00
	4 Citrato 0,5 Mol.L ⁻¹	5	0,03	72	19,20	14,97	3,83
	5 Citrato 0,5 Mol.L ⁻¹	11	0,16	48	140,80	109,85	28,10
	6 Citrato 0,5 Mol.L ⁻¹	20	0,52	48	832,00	649,12	166,06

Observações:

1. Considerando 0,6 kg de catalisador;
2. Tarifa média de fornecimento de energia no mês de fevereiro de 2016 – R\$/Kwh 0,78020 para classe de consumo industrial. Resolução homologatória nº 1897 de 16 de junho de 2015 (ANEEL);
3. Cotação do dólar em 07/02/2016: 1 U\$ = R\$ 3,90

Com base nos valores calculados de Consumo Energético Específico do experimento 4 (C05 5 V) foi o melhor resultado, seguido pelo experimento 5, com Citrato 0,5 Mol.L⁻¹ e potencial de 11 V, utilizando o sistema de remediação com câmara dupla.

5.2.3.5 Cálculo da Eficiência Energética

O cálculo da eficiência energética depende dos valores encontrados no balanço de massa. Ou seja, a eficiência depende da quantidade real removida do catalisador. E para este cálculo, foi estabelecida uma relação entre a massa em kg de Vanádio encontrada no catalisador desativado e após a remediação. Os valores considerados foram os encontrados na análise de Espectrometria de Absorção Atômica (Tabela 10) .

A eficiência energética foi calculada a partir dos valores obtidos no balanço de massa, do consumo energético e dos dados apresentados na Tabela 10. Os valores foram calculados e constam na Tabela 14.

TABELA 14 – EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

<i>Experimento</i>	<i>EE (mg/Wh)</i>
Citrato de Sódio 0,5 Mol.L ⁻¹ – câmara simples 11 V	0,415
Citrato de Sódio 0,5 Mol.L ⁻¹ – câmara dupla 5 V	4,880
Citrato de Sódio 0,5 Mol.L ⁻¹ – câmara dupla 11 V	0,685

Considerando os valores quantificados pela análise de EAA, a melhor eficiência energética calculada foi para o experimento envolvendo o sistema de câmara dupla com aplicação do potencial de 5 V. Vale lembrar que os valores calculados são em mg/Wh.

CONCLUSÕES

As alterações realizadas no projeto inicial do reator eletroquímico favoreceram a remoção dos metais de interesse e melhoraram os perfis de remoção, podendo ser estabelecido um regime durante as remediações, o que impacta na melhoria da taxa de remoção.

A análise dos resultados obtidos pelos ensaios de polarografia, FRX e EAA após a remediação com a aplicação da câmara catódica extra ao reator, ajudou a concluir que as condições experimentais que mais se adequaram ao objetivo deste estudo, foram as que usaram um potencial de 5 V e 11 V, usando o Citrato de Sódio $0,5 \text{ Mol.L}^{-1}$ como eletrólito e a aplicação da câmara catódica extra ao reator eletrocínético.

A aplicação do potencial de 5 V ao reator garantiu um resultado melhor em termos de eficiência energética (4,88 mg/Wh), seguido pelo sistema com 11 V, que apresentou uma eficiência de 0,688 mg/Wh em comparação ao sistema com câmara simples e potencial aplicado de 11 V, que apresentou uma eficiência energética de 0,415 mg/Wh. Em ambos os casos, os resultados da remoção de Vanádio foram próximos: 17,61% para o sistema que utilizou 5 V e 18,14% para o sistema que usou 11 V.

Com isto, pode-se concluir que a aplicação de um potencial mais baixo em um espaço de tempo mais longo, pode melhorar este resultado, com a vantagem de se ter um consumo energético menor.

A manutenção das correntes elétricas consumidas nos processos em valores baixos, de 0,03 A e 0,16 A para os sistemas de 5 V e 11 V respectivamente, indica que a eletrorremediação utilizando o sistema de câmara catódica dupla, tem menor consumo energético por mol de Vanádio removido, o que pode ser observado pelos valores: 19,2 Wh/kg para o sistema operando com 5 V; 140,8 Wh/kg para o sistema operando com 11 V e no sistema com câmara simples, utilizando 11 V, a corrente medida foi em torno de 0,21 A e o consumo calculado foi de 184,8 Wh/kg.

Em comparação à remediação com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o novo sistema foi mais eficaz, apresentando resultados satisfatórios e favoráveis à substituição pelo Citrato de Sódio, atendendo assim as necessidades do Meio Ambiente.

As porcentagens removidas de Vanádio, obtidas pela análise de EAA foram menores em relação aos resultados obtidos por FRX. No entanto, o ensaio de Espectroscopia de Absorção Atômica possui maior sensibilidade e precisão em relação à Fluorescência de Raios-X para o caso do catalisador, devido ao fato de que a digestão ácida utilizada no ensaio de EAA é bem mais eficiente para a abertura da amostra e subsequente quantificação dos metais.

Uma vez que o ensaio de Fluorescência de Raio-X requer padrões específicos para a realização dos ensaios, o que neste caso é inviável, pois não existem padrões de catalisador para este método, sendo então utilizado um padrão genérico, comprometendo a confiabilidade dos resultados.

A análise dos resultados obtidos neste estudo mostrou que apesar da eletrorremediação não ser capaz de retirar todo o Vanádio do catalisador, ela apresenta uma boa alternativa para o tratamento do resíduo do catalisador e os resultados deste estudo favorecem a aplicação do reator de câmara dupla para a eletrorremediação do catalisador desativado.

No entanto, o fato do Vanádio não ser totalmente removido do catalisador, está relacionado à forma pela qual ele está mobilizado dentro da estrutura do catalisador, se ele está nas cavidades mais internas ou externas (intra ou extra rede). Um estudo mais aprofundado sobre este assunto possibilitará muitos progressos futuros em relação a este assunto.

Por ser o primeiro estudo a ser realizado nestas condições, ele não é estanque. Ou seja, pode haver aprimoramentos em seu modelo para que melhores resultados sejam obtidos em futuras aplicações.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como este trabalho faz parte e é a continuação de uma pesquisa realizada pelo grupo GEA, ele tem muito a ser aperfeiçoado. E, para tanto, deixo como sugestão para este estudo:

1. Além do controle do pH, o controle da condutividade iônica do sistema, para o qual está em desenvolvimento um sensor apropriado;
2. Acrescentar ao reator uma pré-câmara Anódica, composta por um conjunto contendo uma membrana íon-seletiva de troca aniônica;
3. Coletar amostras do efluente desde o início da corrida experimental, a fim de que os resultados analisados possam ser também considerados no balanço de massa global nas próximas corridas experimentais;
4. Testar outros eletrólitos na câmara catódica extra, que forneçam baixos sobrepotenciais para as RRH;
5. O estudo de como o Vanádio está mobilizado dentro da estrutura do catalisador propiciará novos avanços no desenvolvimento das tecnologias para a sua melhor remoção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADIE, E. **Processos de refino**. Curitiba: Petrobras, 2002.
- ACAR, Y. B. et al. **Electrokinetic remediation: basics and technology status**. Journal of Hazardous Materials, v. 40, n. 2, p. 117-137, 1995.
- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. **Electrokinetic remediation. I: pilot-scale tests with lead-spiked kaolinite**. Journal of Geotechnical Engineering, v. 122, n. 3, p. 173-185, 1996.
- ACAR, Y. B.; et.al. **Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics**. Waste Management, v. 13, n. 2, p. 141-151, 1993.
- AFONSO, J. C. et al. **Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas**. Química Nova, v. 27, n. 2, p. 315-319, 2004.
- AFONSO, J. C. **Processamento de catalisadores industriais**. In: Processamento de catalisadores industriais. UFRJ, 2000.
- AFONSO, J. C.; et.al. **O problema do descarte de catalisadores industriais de hidrotratamento**. Boletim Técnico Petrobras, Rio de Janeiro, v. 3-4, p.325 – 333, julho/dezembro, 2003.
- AL-HAMDAN, A. Z.; REDDY, K. R. **Transient behavior of heavy metals in soils during electrokinetic remediation**. Chemosphere, v. 71, n. 5, p. 860-871, 2008.
- AI-KHARAFI, F. M., BADAWY, W.A. **Electrochemical behaviour of vanadium in aqueous solutions of different pH**. Electrochimica acta V.42. n.4, p. 579-586, 1997.
- AL-SHAHRANI, S. S.; ROBERTS, E. P. L. **Electrokinetic removal of caesium from kaolin**. Journal of hazardous materials, v. 122, n. 1, p. 91-101, 2005.
- ANDRADE, L.S. et al. **Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica**. Quím. Nova, Vol. 27, N° 6, 866-872, 2004.
- ARENDS, I. W. C. E.; et.al. **Catalytic oxidations with biomimetic vanadium systems**. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 110, p. 1031-1040, 1997
- BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocínética**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2005.

- BARD, A. J. et al. **Electrochemical methods: fundamentals and applications** second edition. New York: Wiley, 2000.
- BERREBI, G.; et.al. **Recycling of spent hydroprocessing catalysts: EURECAT technology**. Resources, Conservation and Recycling, v. 10, n. 1, p. 1-9, 1994.
- BERRY, R.E. et al. **The structural characterization of amavadin**. Angewandte Chemie International Edition, v. 38, n. 6, p. 795-797, 1999.
- BISWAS, J.; MAXWELL, I. E. **Recent process-and catalyst-related developments in fluid catalytic cracking**. Applied Catalysis, v. 63, n. 1, p. 197-258, 1990.
- BOCKRIS, J.O.M.; REDDY, A.K.N. **Electrochemistry in materials science. Modern Electrochemistry 2B: Electrodicts in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science**, p. 1637-1788, 2000.
- BOND, G.C., **Catálise Heterogênea**. In Processos Químicos em Interfaces. pp. 3–23. 1987.
- BRECK, D.W. et al. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. New York: Wiley, 1974.
- BUSCA, G. et al. **The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 486, p. 176-186, 2014.
- CARDOSO, L.C. **Petróleo do poço ao posto**. Qualitymark Editora Ltda, 2005.
- CERQUEIRA, H. S. et al. **Deactivation of FCC catalysts**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 292, n. 1, p. 1-13, 2008.
- CHEN, H.L. et al. **Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. Cement and concrete composites**, v. 26, n. 6, p. 657-664, 2004.
- COELHO, H.M.G. et al. **Transporte de contaminantes em meios porosos saturados**. Rio de Janeiro: ABES, p. 223-231, 2003.
- COMNINELLIS, C., **Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment**, Electrochim. Acta, 39, 1857-1862, 1994.
- CORRADI, S.R. **Ecoeficiência na Indústria de Petróleo: O Estudo do Craqueamento Catalítico na Petrobrás**. Fundação Getúlio Vargas. Dissertação de mestrado, São Paulo, 2008.
- COSTIGAN, M. et al. **Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds**. World Health Organization, Geneva, 2001.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics. 56th edition. Houston: CRC Press, 1976.

CREPLIVE, M. R. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2008.

CRUYWAGEN, J. J.; et. al. **Molybdenum (VI) complex formation – 8. Equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with citrate**. Polyedron. 14: 3481, 1995.

CUNHA, C.E.S.C.P.D. **Gestão de resíduos perigosos em refinarias de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade do Rio de Janeiro, 2009.

DENISOV, G. et al. **On the kinetics of charged contaminant removal from soils using electric Fields**. Journal of colloid and interface science, v. 178, n. 1, p. 309-323, 1996.

DENIZ, A. B. C. **Estudos de parâmetros de um projeto de reator eletrocinético para a recuperação de Vanádio a partir de catalisadores provenientes das unidades de FCC**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2015.

DOORYHEE, E. et al. **A study of cation environment and movement during dehydration and reduction of nickel-exchanged zeolite Y by x-ray absorption and diffraction**. The Journal of Physical Chemistry, v. 95, n. 11, p. 4514-4521, 1991.

E.P.A. **Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils**. U.S. Environmental Protection Agency, (703), p.64. 1997.

FALLA, F. S. et al. Characterization of crude petroleum by NIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 51, n. 1, p. 127-137, 2006.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3ª , Editora LTC, Rio de Janeiro, 2002.

GALUCHI, T. P. D. **Montagem e caracterização de unidade de eletrodiálise em escala de laboratório para tratamento de soluções salinas**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2010.

GARCIA, L. P. et al. **Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos**. Cerâmica. Vol. 55, n. 334 p. 145-150, 2009.

GUARACHO, V. V. et al. **Central composite experimental design applied to removal of lead and nickel from sand**. Journal of hazardous materials, v. 172, n. 2, p. 1087-1092, 2009.

GUARACHO, V.V. **Remediação Eletrocinética de chumbo e níquel em solos de landfarming de refinaria**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2005.

GUISNET, M.; GILSON, J.P. **Introduction to zeolite science and technology**. Catalytic Science Series, v. 3, p. 1-28, 2002.

HAMED, J et al. **Pb (II) removal from kaolinite by electrokinetics**. Journal of geotechnical engineering, v. 117, n. 2, p. 241-271, 1991.

HICKS, R. E.; TONDORF, S. **Eletrorestoration of metal-contaminated soils**. Environmental Science and Technology, V. 28, n.12, p. 2203-2210, 1994.

HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E. **Lehrbuch der Anorganischen Chemie (91–100 ed.)**. Walter de Gruyter, p. 675-681, 1985.

HUNSON, M.; et. al., **Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction**. Water Research, 39, 610-616, 2005.

INDUSTRIA HOJE. Como funciona uma refinaria de petróleo, 2014. Disponível em <http://www.industriahoje.com.br/como-funciona-uma-refinaria-de-petroleo>. acessado em 09/04/2016.

IRYODA, K. I. **Estudo da influência da caolinita na remediação eletrocínética em solo contaminado com chumbo**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2008.

JEON, C.S. et al. **Electrokinetic removal of petroleum hydrocarbon from residual clayey soil following a washing process**. CLEAN–Soil, Air, Water, v. 38, n. 2, p. 189-193, 2010.

KAMINARI, N. M. S. et al. Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method. **Chemical Engineering Journal**, v. 126, n. 2, p. 139-146, 2007.

KNEIFEL, H.; BAYER, E. **Determination of the structure of the vanadium compound, amavadine, from fly agaric**. Angewandte Chemie International Edition in English, v. 12, n. 6, p. 508-508, 1973.

LI, Z. et al. **Removal of Pb (II), Cd (II) and Cr (III) from sand by electromigration**. Journal of Hazardous Materials, v. 55, n. 1, p. 295-304, 1997.

LIPP, L. PLETCHER, D., **The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes**. Electrochimica Acta, 42, p. 1091-1099, 1997

LUNA, J.F. **Modificação de zeólitas para uso em catálise**. Química Nova, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MACHADO, M.B. **Avaliação do Processo de Eletrodíálise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. Diss. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2001.

MARTINS, A. H. **A Precipitação de Compostos de Vanádio..** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1988.

MATTIUSI, E.M., **Análise do comportamento de um reator eletroquímico de leito poroso no tratamento de efluentes industriais contaminados por sulfeto de hidrogênio.** Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2012.

MENEZES, M. A.; BESSA, I.. **O Plasma térmico, solução final para resíduos perigosos.** Disponível em: <http://www.centrovegetariano.org/Article-285> acesso em 13/02/2016

MOREIRA et al. **O papel da inovação tecnológica na Integração Refino Petroquímica no Brasil.** In 4° PDPetro. pp. 1–7, 2007.

MORENO, R. B. Z. L. **Efeitos eletrocínicos no escoamento de fluidos em meios porosos.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2000.

MOSKALYK, R. R.; ALFANTAZI, A. M. **Processing of vanadium: a review.** Minerals Engineering, v. 16, n. 9, p. 793-805, 2003.

MOTA, C.J.A. **Química e Tecnologia para o Desenvolvimento, Aplicações e Necessidades da Petrobrás à Produção de Gasolina.** Química Nova, v. 18, n. 2, p. 202-209, 1995.

NAN S.; et.al. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**,v. 30, n. 11, p. 1773-1783, 2000.

PACHECO, E. V. et al. **Tratamento de resíduos gerados em laboratórios de polímeros: um caso bem sucedido de parceria universidade-empresa.** Polímeros, 13(1), pp.14–21. 2003.

PAMUKCU, S.; WITTLE, J. K.. **Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil.** Environmental Progress, v. 11, n. 3, p. 241-250, 1992.

PEDRAZZOLI, C.D.. **Remediação eletrocínica de chumbo em resíduos industriais.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2004.

PEDROSO, A. M. **Utilização de resíduo catalítico de uma unidade de Craqueamento Petroquímico para a fabricação de blocos cerâmicos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2012.

PEREIRA, A. C., et.al. **Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas.** Química Nova, v. 25, n. 6/A, p. 1012-1021, 2002.

PLETCHER, D.; WALSH, F.C.. **Industrial Eletrochemistry. 2.ed.** Chapman and Hall, Londres, 1990.

POLYAK, D.E. **Vanadium 2014. Minerals yearbook – Vanadium (Advance Release)** U.S.Geological Survey, 2016.

PONTE, M. J. J. S. **Estudo da Remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1998.

PUPPALA, S.K. et al. **Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil**. Journal of Hazardous Materials, v. 55, n. 1, p. 203-220, 1997.

REDDY, K. R.; SHIRANI, A. B. **Electrokinetic remediation of metal contaminated glacial tills**. Geotechnical & Geological Engineering, v. 15, n. 1, p. 3-29, 1997.

REESE, R.G. **Vanadium**. U.S. Geological Survey Mineral Yearbook. 2000.

REHDER, D. **Structure and function of vanadium compounds in living organisms**. Biometals, v. 5, n. 1, p. 3-12, 1992.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. São Paulo: Editora McGraw-Hill do Brasil, 1981.

SANCHES, L. S. et al. **Electrodeposition of Ni-Mo and Fe-Mo alloys from sulfate-citrate acid solutions**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 14, n. 4, p. 556-563, 2003.

SANDOVAL-DÍAZ, L.E., et al. **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, 294, p. 89-98, 2012.

SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMM-22, HZSM-5 e HUSY-Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

SCHULTZ, D. R. **Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2003.

SCHWARZ, K.; MILNE, D. B. **Growth effects of vanadium in the rat**. Science, v. 174, n. 4007, p. 426-428, 1971.

STRUKUL, G. **Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant**. Vol. 9. Springer Science & Business Media, 2013.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17**. Edusp, 1998.

TRUJILLO, Carlos A. et al. **The Mechanism of Zeolite Y Destruction by Steam in the Presence**. Journal of Catalysis., Santafé De Bogotá, p. 1-15. 1997.

VALT, R.B.G. **Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2012.

VERONESE, G . **Diagnóstico dos resíduos sólidos e líquidos gerados na refinaria Alberto Pasqualini REFAP SA.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

WALSH, F. A.; **A First Course in Electrochemical Engineering.** The Electrochemical Consultancy, 1993.

WANG, J. **Analytical electrochemistry.** 3rd edition, John Wiley & Sons, 2006.

YEH, G.Y., et al. **Systematic review of herbs and dietary supplements for glycemic control in diabetes.** Diabetes care, v. 26, n. 4, p.1277-1294, 2003.

YEUNG, A. T. **Milestone developments, myths, and future directions of electrokinetic remediation.** Separation and Purification Technology, v. 79, n. 2, p. 124-132, 2011.

YEUNG, A.T.;et.al. **Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction.** Journal of Hazardous Materials, v. 55, n. 1, p. 221-237, 1997.

ZHOU, D. M. et al. **Effects of catholyte conditioning on electrokinetic extraction of copper from mine tailings.** Environment international, v. 31, n. 6, p. 885-890, 2005.

APÊNDICE A

Especificações da Membrana de Troca Catiônica

A membrana catiônica utilizada neste estudo foi fornecida pela DuPont do Brasil SA. A seguir estão apresentadas as informações técnicas do produto fornecidas pelo fabricante.

DuPont Fuel Cells

DuPont™ Nafion® PFSA Membranes
NRE-211 and NRE-212

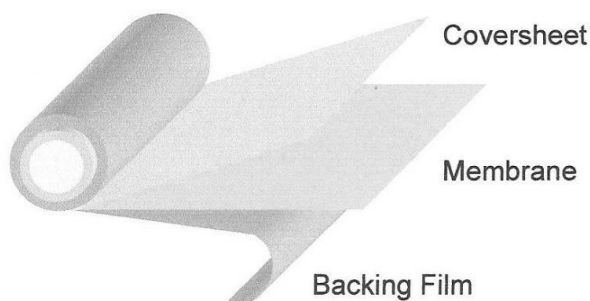
Membranes

Description

DuPont™ Nafion® PFSA NRE-211 and NRE-212 membranes are non-reinforced dispersion-cast films based on chemically stabilized perfluorosulfonic acid/PTFE copolymer in the acid (H^+) form. The physical properties remain the same for the chemically stabilized membranes, which exhibit substantially lower fluoride ion release compared to the non-stabilized polymer – a sign of improved chemical durability. Nafion® PFSA membranes are widely used for Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells and water electrolyzers. The membrane performs as a separator and solid electrolyte in a variety of electrochemical cells that require the membrane to selectively transport cations across the cell junction. The polymer is chemically resistant and durable.

The membrane is positioned between a backing film and a coversheet. This composite is wound on a 6 inch ID plastic core, with the backing film facing out, as shown in Figure 1. A 6 inch ID plastic roll core is the standard. However, a 3 inch ID plastic roll core is used for roll lengths that are less than 25 meters long.

Figure 1: Roll Unwind Orientation (Backing Film Facing Out)



The backing film facilitates transporting the membrane into automated MEA fabrication processes, while the coversheet protects the membrane from exposure to the environment during intermediate handling and processing. In addition, the coversheet (in combination with the backing film) eliminates rapid changes in the membrane's moisture content, and stabilizes the dimensions of the membrane as it is removed from the roll.



The miracles of science™

Order and Packaging Information

Nafion® PFSA membranes are made from standard equivalent weight Nafion® PFSA Polymer and available in two thickness values: NRE-211 (1-mil) and NRE-212 (2-mil).

Standard product dimensions for membrane rolls include:

- Width:** 12-in (305-mm) and 24-in (610-mm) standard roll widths, and intermediate widths from 200-mm (min.) up to 610-mm (max.) on special order. Intermediate widths available in increments of 0.125-in.
- Length:** 100-meter standard roll length, and intermediate lengths of 10-meter and 50-meter on special order

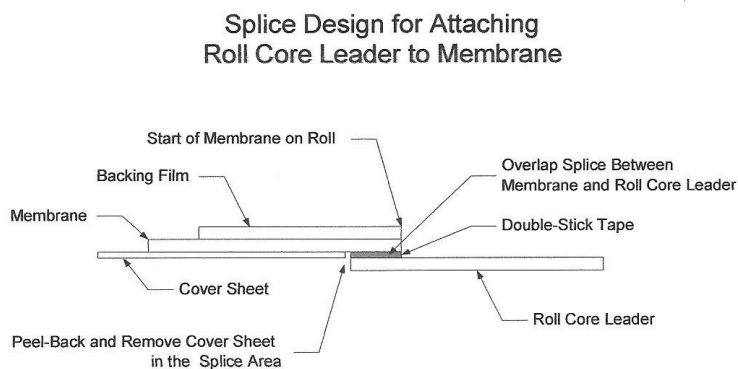
There is a 100-m² minimum order requirement for *non-standard* roll widths; and a per roll packaging surcharge for standard widths in non-standard lengths less than 100-meters. A roll core Leader is available at a nominal charge per roll. Please contact Nafion® Customer Service for details and availability.

Rolls are splice-free when ordered in standard 100-meter lengths. Non-standard roll lengths may contain splices under the following conditions: a 5-meter minimum distance between splices and a maximum of 3 splices per roll that is less than 100-meters in length.

The water content and conditioning of the membrane will affect its dimensions, and the change may not be symmetrical in the length, width, and thickness directions. Once the cover sheet is removed, the membrane will respond to the environmental conditions of the workplace. If the membrane remains on the backing film, the membrane's response to relative humidity conditions, for example, may cause the combination of membrane/backing film to curl. In addition, certain manufacturing steps performed by the customer also may affect the membrane's dimensions and flatness.

If specified in the purchase order, a roll core Leader is attached to the membrane as shown in Figure 2. The roll core Leader material is the same as the backing film, and the length specified in the purchase order.

Figure 2: Splice Design



Properties of Nafion® PFSA Membrane

A. Thickness and Basis Weight Properties¹

Membrane Type	Typical Thickness (micrometer)	Basis Weight (g/m ²)
NRE-211	25.4	50
NRE-212	50.8	100

B. Physical Properties

Property ²	Typical Values				Test Method
	NRE-211		NRE-212		
	MD	TD	MD	TD	
Physical Properties					
- measured at 50% RH, 23 °C					
Tensile Strength, max., MPa	23	28	32	32	ASTM D 882
Non-Std Modulus, MPa	288	281	266	251	ASTM D 882
Elongation to Break, %	252	311	343	352	ASTM D 882

C. Other Properties

Property	NRE-211	NRE-212	Test Method
Specific Gravity ¹	1.97	1.97	DuPont
Available Acid Capacity ³ meq/g	0.92 min.	0.92 min.	DuPont NAE305
Total Acid Capacity ⁴ meq/g	0.95 to 1.01	0.95 to 1.01	DuPont NAE305
Hydrogen Crossover ⁵ , (ml/min·cm ²)	< 0.020	< 0.010	DuPont

D. Hydrolytic Properties

Property	Typical Value	Test Method
Hydrolytic Properties		
Water content, % water ⁶	5.0 ± 3.0%	ASTM D 570
Water uptake, % water ⁷	50.0 ± 5.0%	ASTM D 570
Linear expansion, % increase ⁸		
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 23 °C	10	ASTM D 756
from 50% RH, 23 °C to water soaked, 100 °C	15	ASTM D 756

¹ Measurements taken with membrane conditioned to 23 °C, 50% RH.

² Where specified, MD - machine direction, TD - transverse direction. Condition state of membrane given.

³ A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and used the measurements to calculate the available acid capacity of the membrane (acid form).

⁴ A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer, and used the measurements to calculate the total acid capacity or equivalent weight of the membrane (acid form).

⁵ Hydrogen crossover measured at 22 °C, 100% RH and 50-psi delta pressure. This is not a routine test.

⁶ Water content of membrane conditioned to 23 °C and 50% RH (dry weight basis).

⁷ Water uptake from dry membrane to conditioned in water at 100 °C for 1 hour (dry weight basis).

⁸ Average of MD and TD. MD expansion is similar to TD expansion for NR membranes.

Product Labeling

A self-adhesive product label, similar to Figure 3, is located on the inside of the roll core and on the outside over-wrap of each roll. The label indicates the product roll's width and length in both Metric and English units.

Figure 3: Finished Product Roll Label

Product: NRE-212	SN: D12345678
Width: 30.50 cm	Length: 100 m
Width: 12 in	Length: 328 ft
BN: G0103-1003	SEQ: 1

- **SN** is a product setup code specific to the thickness, roll width and length, and other packaging features (e.g., core leader, etc.).
- **BN** is a 2-part code, with the first part identifying the dispersion batch number, and the second part indicating the master roll number (wide-stock roll before slitting).
- **SEQ** is a sequential roll number (starting at 1, 2, 3, etc.) indicating the total number of finished rolls slit from the wide-stock master roll. The **SEQ** roll number is indicated only on the labels attached to the membrane and the roll core's ID.

The **Manufactured** date is the wide-stock roll's slit date (mm/yyyy), and is printed on the label attached to the outside of the roll's shipping box.

Recommended Roll Storage Conditions

Unopened roll packages of Nafion® PFSA membrane should be stored in the original shipping box, out of direct sunlight, and in a climate-controlled environment, maintained at 10 to 30°C, and 30 to 70% relative humidity. Before opening the package, pre-condition the membrane roll to the processing area temperature for 24 hours.

Once opened and exposed to the environment, the membrane will equilibrate to the ambient relative humidity, and change in dimensions accordingly. Membrane order dimensions are specified and measured at 23°C and 50% Relative Humidity.

Handling Practices

Ventilation should be provided for safe handling and processing of Nafion® PFSA membrane. The amount of local exhaust necessary for processing Nafion® PFSA membrane at elevated temperatures will depend on the combined factors of membrane quantity, temperature, and exposure time.

Scrap Disposal

Preferred disposal options are (1) recycling and (2) landfill. Incinerate only if incinerator is capable of scrubbing out hydrogen fluoride and other acidic combustion products. Treatment, storage, transportation, and disposal must be in accordance with applicable federal, state/provincial and local regulations.

Static Discharges

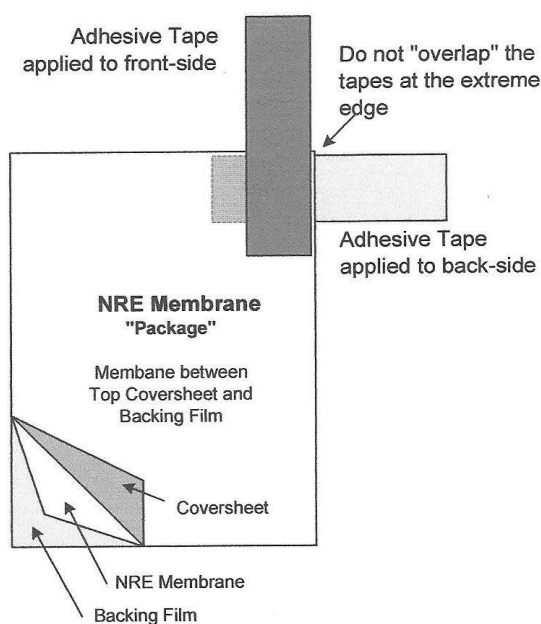
The composite structure and individual layers can pick up a strong charge of static electricity because of the good dielectric properties of the Membrane, Backing Film, and Coversheet. Unless this charge is dissipated as it forms, by using ionizing radiation devices or special conducting metal tinsel, it can build to thousands of volts and discharge to people or metal equipment. In dust- or solvent-laden air, a flash fire or an explosion could follow. Extreme caution is needed to prevent static accumulation when using flammable solvents while coating membrane surfaces. Solvent-coating equipment should incorporate the means for detecting and extinguishing fire.

Safe Handling and Use of Nafion® PFSA Membranes

The following information should be reviewed before handling and processing Nafion® PFSA Membranes:

- DuPont Material Safety Data Sheet for Nafion® PFSA Membranes NRE-211 and NRE-212
- Nafion® Technical Information "Safe Handling and Use"
- "Guide to Safe Handling of Fluoropolymer Resins", Third Edition, June 1998, Published by the Fluoropolymers Division of the Society of the Plastics Industry, Inc.

Separating NRE Membrane from the Coversheet and Backing Film:



- Attach tapes to front and back sides of the NRE membrane "package" at one corner, as shown in the diagram. To prevent the tapes from sticking to each other, do not "overlap" the adhesive surfaces at the extreme edges.
- Pull the tapes apart to separate the coversheet from the membrane/backing film. The membrane typically adheres to the backing film during this step. The coversheet is 0.7-mil polypropylene film.
- Attach tapes to the membrane side and the backing film side at one corner, as shown in the diagram. To prevent the tapes from sticking to each other, do not "overlap" the adhesive surfaces at the extreme edges.
- Pull the tapes apart to separate the membrane from the backing film. The backing film is 2-mil polyester film.

The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as the basis of design. This information is based on technical data that DuPont believes to be reliable. It is intended for use by persons having technical skill and at their own discretion and risk. This information is given with the understanding that those using it will satisfy themselves that their particular conditions of use present no health or safety hazards. Because conditions of product use are outside our control, DuPont makes no warranties, express or implied, and assumes no obligation or liability in connection with any use of this information or for results obtained in reliance thereon. The disclosure of the information is not a license to operate under or a recommendation to infringe any patent of DuPont or others.

Caution: Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications, see "DuPont Medical Caution Statement", H-50102.

For information about product offerings from DuPont Fuel Cells contact:**UNITED STATES, CANADA, MEXICO and CENTRAL AMERICA**

Nafion® Membranes and Dispersions
 DuPont Fuel Cells
 22828 NC Highway 87 W
 Fayetteville, NC 28306-7332
 Fax: (910) 678-1125

MEA Components
 DuPont Fuel Cells
 P.O. Box 80701
 Wilmington, DE 19880-0701
 Fax: (302) 999-3415

EUROPE, MIDDLE EAST and AFRICA

Nafion® Membranes and Dispersions
 DuPont
 Via A. Volta 16
 20093 Cologno Monzese
 Milano, Italy
 Fax: +39.02.27300969

MEA Components
 DuPont
 2 Chemin du Pavillion
 CH-1228 Le Grand-Saconnex
 Geneva, Switzerland
 Fax: +41.22.717.5411

JAPAN

DuPont Kabushiki Kaisha
 4th Floor Chiyoda Honsha Bldg.
 5-18, Sarugaku-cho 1-chrome
 Chiyoda-Ku, Tokyo 101-0064
 Fax: (03) 5281-5899

SOUTH AMERICA

DuPont do Brasil SA
 Alameda Itapecuru, 506 – Alphaville
 Barueri - S.P.
 Brasil
 CEP 06454-080

CHINA

DuPont China Holding Co., Ltd.
 15th Floor, Shui On Plaza
 333 Huai Hai Road (Central)
 Shanghai 200021, China

KOREA

DuPont Korea, Inc.
 3-5th Floors, Asia Tower #726
 Yeoksam-dong, Kangnam-Ku
 Seoul 135-719 Korea

TAIWAN

DuPont Taiwan Limited
 Hung Kuo Bldg.
 13th Floor, 167 Tun Hwa North Road
 Taipei, Taiwan 105

INDIA

E.I. DuPont India Pvt. Ltd.
 DLF Plaza Tower
 DLF Qutab Enclave, Phase 1
 Gurgaon 122 002
 Haryana, India

Visit DuPont Fuel Cells at: <http://www.fuelcells.dupont.com>



The miracles of science™