

**MARICELMA RECH CREPLIVE**

REMOÇÃO DE VANÁDIO A PARTIR DE CATALISADORES  
TERMODINAMICAMENTE ESTÁVEIS

CURITIBA

2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**MARICELMA RECH CREPLIVE**

**REMOÇÃO DE VANÁDIO A PARTIR DE CATALISADORES  
TERMODINAMICAMENTE ESTÁVEIS**

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

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Co-Orientadora: Profa. Dra. Maria José Jerônimo de Santana Ponte

CURITIBA

2008

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, João Gheno Creplive e Maria Rech, que sempre me apoiaram e sempre estiveram presentes em todos os momentos da minha vida.

Agradeço aos sogros André G. Brauer e Rosana M. Brauer pelo apoio e estrutura que me deram durante a realização deste mestrado.

Agradeço à meu noivo André Geraldo Brauer pela ajuda, pelo amor, carinho, companheirismo e pelas palavras de incentivo.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte e à minha co-orientadora Maria José Jerônimo de Santana Ponte, pelo apoio para desenvolvimento deste trabalho.

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

Agradeço à PETROBRAS (UN-REPAR) pelo catalisador de equilíbrio doado para que este trabalho pudesse ser realizado.

Agradeço ao José Regis quem muito me ajudou na parte prática deste trabalho.

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

Agradeço acima de tudo e de todos à Deus pelo dom da vida e por me tornar uma pessoa de bem.

Maricelma Rech Creplive

Concedei-nos Senhor,  
Serenidade necessária para aceitar as coisas que não podemos modificar,  
Coragem para modificar aquelas que podemos e  
Sabedoria para distinguirmos umas das outras.

(Autor desconhecido)

## RESUMO

O processo de refino de petróleo emprega catalisadores em unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC's) cujo objetivo é aumentar a eficiência através da catálise das moléculas. Quando a superfície catalítica destes é inativada, estes catalisadores devem ser tratados e/ou destinados de forma adequada uma vez que são considerados resíduos contaminados. Um dos metais presentes em abundância neste resíduo é o vanádio, metal, advindo do petróleo processado. Sendo assim o objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de remoção do vanádio de catalisadores termodinamicamente estáveis por meio de reator de leito particulado utilizando o processo de remediação eletrocínética. Através da aplicação de um gradiente elétrico no meio contaminado, os íons movem-se em direção ao eletrodo de carga oposta por migração e o fluido intersticial movimenta-se até o eletrodo por eletrosmose. Para isto foi projetado uma unidade experimental onde o catalisador foi submetido à tratamento em diferentes condições e duração. Foram aplicados campo elétrico e lavagem do catalisador com eletrólito ( $H_2SO_4$  concentração de 1mol/litro) separadamente e concomitantemente. Além disto foi testado o uso de eletrodo de Titânio/ $SnO_2$  como ânodo. Após tratamento a morfologia do catalisador foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) não havendo alterações visíveis na estrutura do mesmo. Os resultados dos tratamentos aplicados indicou que a melhor forma de tratamento verificada neste trabalho foi aquela onde o catalisador ficou imerso previamente no eletrólito (24horas) após conciliou-se a aplicação de campo e de bombeamento (48 horas) com duração total de 72 horas. Ou seja, os mecanismos de eletrosmose e convecção favorecem o tratamento por migração. A difusão, gradiente de concentração, trabalha contra o sistema. Portanto a convecção pode estar compensando o efeito negativo da difusão. O ápice de remoção ocorreu à 48 horas de experimento sendo de 464,5mg/l. O processo de remoção de metal do resíduo contribui para a redução de carga contaminante no catalisador, além do aumento do ciclo de vida do catalisador sendo direcionado para outros processos menos nobres.

**Palavras-chave:** Catalisadores de Equilíbrio. FCC. Remediação Eletrocínética. Vanádio.

## ABSTRACT

The process of refining oil employs catalysts in fluid catalytic cracking unit (FCC) whose goal is to improve efficiency through the catalysis of molecules. When the surface of these catalysts is inactivated, these catalysts should be treated and / or intended adequately since they are considered contaminated waste. One of the metals present in abundance in this waste is vanadium, metal, comes from oil processed. Therefore the objective of this study was to evaluate the potential removal of the vanadium from used of the equilibrium catalysts through the reactor bed particulate using the process of electrokinetic remediation. Through an applied electric gradient in the half polluted, the ions move in direction to the eletrodo of opposite charge for migration and the fluid interstitial it is moved until the eletrodo by eletrosmose. For this was designed a experimental unit where the catalyst was referred to treatment in different conditions and duration. Have been applied electric field and washing the catalyst with electrolyte ( $H_2SO_4$  1mol/l) separately and together. Furthermore was tested using the electrode Titânio/ $SnO_2$  as anode. After treatment the morphology of the catalyst was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) indicated that aren't visible changes in the structure of the catalysts. The results of treatments indicated that the best form of treatment found in this study was that where the catalyst was previously immersed in electrolyte (24 hours) after the application of field and pumping (48 hours) with total duration of 72 hours. In other words, the mechanisms of eletrosmose convection and encourage treatment by migration. The spread, gradient of concentration, working against the system. So the convection may be offsetting the negative effect of broadcasting. The apex of removal occurred in 48 hours of experiment being of 464.5 mg / l. The process of removal of metal from waste contributes to the reduction of pollutant load in the catalyst, besides increasing the life cycle of the catalyst being directed to other processes less noble.

**Key-words:** Equilibrium Catalysts. FCC. Electrokinetic Remediation. Vanadium.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Esquema de coluna fracional de destilação no processo de refino.....   | 22 |
| Figura 2 – Exemplos de peneiras moleculares: (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros da zeólita. ....    | 26 |
| Figura 3 - Os sítios catiônicos trocáveis da faujasita (zeólita X ou Y). ....   | 28 |
| Figura 4 – Percentual de coque formado x tempo de processo. ....  | 30 |
| Figura 5 – Formas de apresentação do vanádio (a) Folhas metálicas (b) Grânulos (c) Barras de aço (contendo V). ....   | 35 |
| Figura 6 - Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o Sistema Água / Vanádio a 25°C. ....   | 37 |
| Figura 7 - Conceito da extração eletrocinética de contaminantes. ....   | 40 |
| Figura 8 - Célula eletroquímica esquemática com os principais componentes. ....   | 40 |
| Figura 9 – Fatores que influenciam as reações eletroquímicas. ....  | 42 |
| Figura 10 - Diagrama esquemático da eletroforese do carregamento de partículas sob um campo elétrico. ....  | 44 |
| Figura 11 - Diagrama esquemático do transporte pela eletroosmose em um fluido em um solo saturado.....  | 45 |
| Figura 12 – (a) Pastilha de catalisador virgem (b) Pastilha de catalisador de equilíbrio.....   | 50 |
| Figura 13 - Reator construído para o estudo.....  | 52 |
| Figura 14 – Reator eletrocinético (à direita) acoplado a fonte (à esquerda).....  | 53 |
| Figura 15 – Experimento montado – vista frontal – da esquerda para direita o reservatório de eletrólito, a bomba peristáltica, o reator sob bandeja e a fonte. ....                             | 53 |
| Figura 16 – Experimento montado – vista lateral. ....   | 54 |
| Figura 17 - Representação do Reator Eletrocinético - (A) Câmaras de extremidade, (B) Base contendo eletrodo, (C) Corpo do reator eletrocinético, (1,2,3,4 e 5) Pontos de coleta da amostra..... | 54 |
| Figura 18 - Câmara de extremidade (A) Espaço adicional (B) Orifício de escoamento (C) Papel Filtro (D) O-ring. ....   | 55 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 19 - Base do eletrodo (A) Placa do metal (aço-inox 304 no ânodo e chumbo correspondente no cátodo). .....   | 56 |
| Figura 20 – Espectro EDS de uma amostra de Catalisador Virgem.....   | 63 |
| Figura 21 – Espectro EDS de uma amostra de Catalisador Equilíbrio. ....  | 63 |
| Figura 22 – Comparação dos espectros do catalisador virgem (vermelho) e do catalisador de equilíbrio (azul). ....  | 64 |
| Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura - Aumento de 130X - catalisador virgem (a) catalisador “envenenado” (b) e catalisador remediado (c). ....  | 66 |
| Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura - Aumento de 400X - catalisador virgem (a) catalisador “envenenado” (b) e catalisador remediado (c). ....  | 66 |
| Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura - Aumento de 1000X - catalisador virgem (a) catalisador “envenenado” (b) e catalisador remediado (c). .... | 67 |
| Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura - Aumento de 3500X - catalisador virgem (a) catalisador “envenenado” (b) e catalisador remediado (c). .... | 67 |
| Figura 27 – Resultados do experimento 1 – pH x tempo (horas) x pontos.....   | 68 |
| Figura 28 – Resultados do experimento 1 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) x pontos. ....   | 69 |
| Figura 29 – Ataque ao eletrodo de aço na câmara anódica.....   | 69 |
| Figura 30 – Formação de H <sub>2</sub> na câmara catódica. ....  | 70 |
| Figura 31 – Resultados do Experimento 1 – i (Âmperes) x tempo (horas).....   | 70 |
| Figura 32 - Resultados do experimento 2 – Concentração de Vanádio (ppm) x tempo (horas) x Pontos.....  | 71 |
| Figura 33 - Resultados do experimento 3 - pH x tempo (horas) x pontos. ....  | 72 |
| Figura 34 – Resultados do experimento 3 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) no ponto 5 do reator.....  | 73 |
| Figura 35 – Resultados do Experimento 3 – i (Âmperes) x tempo (horas).....   | 73 |
| Figura 36 - Resultados do experimento 4 - pH x tempo (horas) x pontos. ....  | 74 |
| Figura 37 – Resultados do experimento 4 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) no ponto 5 do reator.....  | 75 |
| Figura 38 - Resultados Experimento 4 – i (Âmperes) x tempo (horas).....  | 75 |
| Figura 39 - Resultados do experimento 5 - pH x tempo (horas) x pontos. ....  | 76 |
| Figura 40 - Resultados do experimento 5 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) no ponto 5 do reator.....  | 77 |
| Figura 41 - Resultados do Experimento 5 – i (Âmperes) x tempo (horas).....   | 77 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 42 - Resultados do experimento 6 - pH x tempo (horas) x Pontos.....  | 78 |
| Figura 43 - Resultados do experimento 6 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) no ponto 5 do reator..... | 79 |
| Figura 44 - Resultados Experimento 6 – i (Âmperes) x tempo (horas).....   | 79 |
| Figura 45 – Comparativos de resultados do pH durante os experimentos.....   | 80 |
| Figura 46 - Comparativo de resultados da concentração de vanádio durante os experimentos.....                     | 81 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Classificação do petróleo segundo o grau API e o teor de enxofre. ....                                 | 20 |
| Tabela 2 - Comparação entre propriedades de óleos crus. ....  | 20 |
| Tabela 3 – Potenciais de redução do vanádio .....   | 38 |
| Tabela 4 – Matriz de realização de experimentos. ....   | 57 |
| Tabela 5 – Resultados da análise de espectroscopia para as amostras de catalisador virgem e de equilíbrio. ....   | 61 |
| Tabela 6 – Resultados da análise de perda ao fogo para as amostras de catalisador virgem e de equilíbrio. ....    | 62 |
| Tabela 7 – Resultados das análises de pH e concentração de Vanádio em relação às condições dos experimentos. .... | 82 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|       |   |
|-------|---|
| FCC   | Craqueamento Catalítico Fluido          |
| CE    | Catalisador de Equilíbrio               |
| E-CAT | Equilibrium Catalyst                    |
| EDS   | Espectroscopia de Dispersão de Elétrons |
| MEV   | Microscopia Eletrônica de Varredura     |
| FRX   | Fluorescência de Raios X                |
| GLP   | Gás liquefeito de petróleo              |
| ICP   | Plasma indutivamente acoplado           |
| FAU   | Faujasita                               |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|     |                       |
|-----|-----------------------|
| $I$ | Corrente Elétrica (A) |
| $t$ | Tempo (s)             |
| $i$ | Resistência           |

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>  | <b>16</b> |
| <b>1.1 Motivação para o trabalho</b>  | <b>16</b> |
| <b>1.2 Objetivos</b>  | <b>17</b> |
| 1.2.1 Objetivos Específicos   | 18        |
| 1.2.2 Contribuições   | 18        |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>   | <b>19</b> |
| <b>2.1 PETRÓLEO</b>   | <b>19</b> |
| <b>2.2 O processo de refino</b>   | <b>21</b> |
| 2.2.1 Craqueamento catalítico   | 23        |
| <b>2.3 Catalisadores e zeólitas</b>   | <b>25</b> |
| <b>2.4 Causas e mecanismos de desativação de catalisadores</b>                  | <b>29</b> |
| 2.4.1 Envenenamento (poisoning)   | 29        |
| 2.4.2 Deposição de coque (fouling)  | 29        |
| 2.4.3 Sinterização do suporte/fase ativa (sintering - thermal degradation)      | 31        |
| 2.4.4 Volatilização de componentes do catalisador (leaching by vapor transport) | 31        |
| <b>2.5 Regeneração</b>  | <b>31</b> |
| <b>2.6 DESTINAÇÃO DE CATALISADORES EXAURIDOS</b>                                | <b>32</b> |
| <b>2.7 VANÁDIO</b>  | <b>33</b> |
| 2.7.1 Propriedades químicas   | 35        |
| 2.7.2 Efeitos do vanádio sobre o catalisador                                    | 38        |
| <b>2.8 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA</b>  | <b>39</b> |
| <b>2.9 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS</b>   | <b>40</b> |
| 2.9.1 Fatores que afetam a reação eletroquímica                                 | 41        |
| 2.9.2 Fenômenos de transporte eletrocínético                                    | 44        |
| <b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>   | <b>49</b> |
| <b>3.1 AMOSTRA (Catalisador termodinamicamente equilibrado)</b>                 | <b>49</b> |
| <b>3.2 ANÁLISES</b>   | <b>49</b> |
| <b>3.3 Equipamentos</b>   | <b>52</b> |
| 3.3.1 Reator eletrocínético   | 54        |
| <b>3.4 Eletrólito suporte</b>   | <b>56</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>3.5 Planejamento do experimento</b>                      | <b>57</b> |
| <b>3.6 Montagem do sistema</b>                              | <b>58</b> |
| <b>3.7 Amostragens</b>                                      | <b>59</b> |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                            | <b>60</b> |
| <b>4.1 Caracterização da amostra</b>                        | <b>60</b> |
| 4.1.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X            | 60        |
| 4.1.2 Perda ao fogo   | 62        |
| 4.1.3 Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS)         | 62        |
| 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)             | 64        |
| <b>4.2 Resultados dos experimentos</b>                      | <b>68</b> |
| 4.2.1 Experimento 1   | 68        |
| 4.2.2 Experimento 2   | 71        |
| 4.2.3 Experimento 3   | 71        |
| 4.2.4 Experimento 4   | 74        |
| 4.2.5 Experimento 5   | 75        |
| 4.2.6 Experimento 6   | 78        |
| <b>4.3 Comparativo dos experimentos</b>                     | <b>80</b> |
| <b>5. CONCLUSÃO</b>   | <b>83</b> |
| <b>6. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS</b> | <b>84</b> |
| <b>REFERÊNCIAS</b>  | <b>85</b> |
| <b>ANEXOS</b>   | <b>89</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 *Motivação para o trabalho*

Os processos de refino de petróleo vêm sendo aprimorados com objetivo de transformar frações pesadas do petróleo em frações mais leves e de maior valor agregado, tais como gasolina e diesel. Isto, pois o petróleo prospectado a ser processado apresenta frações mais pesadas.

A preocupação constante com a otimização dos custos de produção, tem incentivado as indústrias de refino de petróleo a projetar unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*FCC - fluid catalytic cracking*) destinadas ao processamento de cargas com maiores participações de resíduos atmosféricos pesados. A inserção destas cargas no processo, entretanto, traz uma série de conseqüências deletérias, tais como o envenenamento do catalisador causado por complexos naturais de vanádio presentes no petróleo da bacia de Campos (BAUGIS *et al.*, 2001).

O catalisador de craqueamento empregado nas FCCs tem sua atividade catalítica reduzida após algum tempo, sendo necessário um *blend* com catalisador virgem para que o processo mantenha os níveis de conversão e a qualidade dos produtos adequados. É necessário a retirada de certa parte do catalisador em processo para inserção do novo, o catalisador que é retirado é denominado catalisador de equilíbrio (CE), ou "*equilibrium catalyst*" (E-CAT) o qual passa a ser um resíduo, que deve ser tratado e/ou disposto adequadamente. Este catalisador de equilíbrio também é denominado envenenado por ter suas propriedades reduzidas.

O descarte de catalisadores industriais usados é um dos muitos temas ligados à área ambiental, que vêm sendo o foco de laboratórios de pesquisa, acadêmicos e industriais, em todo mundo, particularmente na última década. Essa preocupação se manifesta notadamente nos órgãos de proteção ambiental do primeiro mundo, como por exemplo, a agência norte-americana de proteção ao meio ambiente (EPA - *Environmental Protection Agency*) que classificou explicitamente o catalisador desativado como um resíduo industrial de alta periculosidade, posto que ele contenha metais pesados e compostos cancerígenos presentes no coque depositado sobre sua superfície. Além disso, esses materiais tendem a ser



corrosivos, podem liberar gases tóxicos e estão sujeitos à combustão espontânea (AFONSO *et al.*, 2003).

Conforme BAPTISTA (2005), alguns estudos comprovaram a eficiência da remediação eletrocinética para remoção de metais pesados destes catalisadores. A técnica baseia-se na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade, promovendo a remoção de metais (na forma de espécies carregadas ou partículas), na ordem de mA/cm<sup>2</sup> ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro (V/cm<sup>2</sup>) mediante a introdução de placas de eletrodos (YALCIN, *et al.*, 1997). Esta técnica também pode ser denominada Separação Eletrocinética, Eletromigração ou Eletroosmose.

Algumas vantagens do método de tratamento eletroquímico podem ser citadas (RAJESHWAR *et al.*, 1994), tais como:

- a) obtenção de um produto na sua forma metálica, o qual pode ser reutilizado ou reciclado;
- b) não é necessária a adição de reagentes extras e a água ou solução tratada pode frequentemente ser reciclada;
- c) produção de resíduos sólidos (lodo) é minimizada;
- d) deposição seletiva de um metal em uma mistura pode ser alcançada, em alguns casos, com um controle cuidadoso das condições de deposição ou através da utilização de reatores eletroquímicos em série, cada um adaptado para remover um tipo de íon metálico;
- e) proporciona deposição de ligas metálicas;
- f) custos operacionais competitivos;
- g) uso simples e compacto.

## **1.2 Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de vanádio de catalisador termodinamicamente estável através da técnica de remediação eletrocinética e variações de parâmetros do tratamento.

### *1.2.1 Objetivos Específicos*

Os objetivos específicos desta dissertação são os seguintes:

- i) Avaliar os parâmetros envolvidos no processo:
  - Variação do pH durante o processo;
  - Variação de taxa de reação;
  - Aplicação de novos materiais para uso como eletrodos.
- ii) Analisar o funcionamento do reator, incluindo:
  - Variação da concentração do íon metálico;
  - Tempo utilizado para a remediação x remoção.

### *1.2.2 Contribuições*

- i) Disponibilizar dados para otimização de estudos eletroquímicos análogos para remoção de metais de catalisadores e outros meios porosos;
- ii) Disponibilizar dados para estudos relacionados a reutilização de catalisador de equilíbrio remediado.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PETRÓLEO

O petróleo tem origem a partir da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após longo tempo sofrendo ações bacterianas e químicas, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, acabam por se transformar em hidrocarbonetos (CARDOSO, 2005).

Com isso o petróleo bruto é essencialmente uma complexa mistura de hidrocarbonetos, que apresenta contaminações variadas de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais e que cujas características variam amplamente em função de suas condições geológicas de formação, as quais originam diferentes tipos de óleo com características diversas (MARIANO, 2001).

As principais características de um 'tipo' de petróleo, economicamente relevantes para o processo de refino, são a densidade do óleo, o tipo de hidrocarboneto – ou base – predominante na mistura e o teor de enxofre (MARTÍNEZ apud MARTINS, 2003).

Quanto à densidade, os diferentes tipos de petróleo são classificados segundo uma gradação que vai de leves (menos densos) a pesados (mais densos). Essa classificação é convencionada de acordo com as normas do American Petroleum Institute (API), sendo por isso conhecida como grau API. Quanto menor a densidade do petróleo, maior o grau API e maior o valor comercial do petróleo, pois com um tipo de petróleo de maior grau API é possível produzir, em princípio, uma parcela maior de derivados nobres, de elevado valor comercial, tais como a gasolina, o diesel e o GLP (gás liquefeito de petróleo), relativamente a outro tipo de óleo, mais pesado.

Quanto à base, ou tipo de hidrocarboneto predominante, o petróleo é classificado em três categorias: parafínicos, naftênicos ou aromáticos. Os hidrocarbonetos parafínicos são mais comuns e quando refinados produzem frações de gasolina de qualidade inferior (menor octanagem) do que aquela produzida com óleos do tipo aromático ou naftênico (SHREVE e BRINK, 1977). No entanto, os óleos parafínicos são mais adequados à produção de ceras e lubrificantes, o que faz com

que seu valor de mercado possa oscilar em função da demanda por esses derivados.

Quanto ao teor de enxofre, o petróleo pode ser classificado como doce ou ácido. São classificados como ácidos os óleos com percentual de enxofre superior a 0,5%; estes têm seu valor comercial reduzido devido à corrosividade e toxicidade do enxofre, que resultam em maiores custos no processo de refino, conforme apresentado na tabela 1.

Tabela 1 – Classificação do petróleo segundo o grau API e o teor de enxofre.

| <b>Categoria</b>                         | <b>% Enxofre</b> | <b>grau API</b> |
|--|------------------|-----------------|
| Leve com baixo teor de enxofre           | 0-0,5            | >32             |
| Pesado com médio teor de enxofre         | 0,35-1,1         | >24             |
| Leve com e levado teor de enxofre        | >1,1             | >32             |
| Pesado com elevado teor de enxofre       | >1,1             | 24-33           |
| Muito pesado com elevado teor de enxofre | >0,7             | 0-23            |

Fonte: TAVARES, 2005.

No Brasil, em particular, o petróleo é extraído de inúmeros campos os quais produzem predominantemente petróleo pesado (FALLA *et al.*, 2006).

O petróleo pesado é caracterizado por apresentar concentrações elevadas de moléculas orgânicas contendo heteroátomos, por exemplo, enxofre e nitrogênio além de metais pesados e asfaltenos, os quais dificultam o seu processamento em plantas industriais de hidrocraqueamento catalítico, do ponto de vista ambiental.

A Tabela 2 apresenta as propriedades típicas de alguns petróleos processados no Brasil.

Tabela 2 - Comparação entre propriedades de óleos crus.

| <b>Propriedade</b> | <b>Tipo petróleo</b> |                 |                   |
|--------------------|----------------------|-----------------|-------------------|
|                    | <b>Marlim</b>        | <b>Cabiunas</b> | <b>Árabe leve</b> |
| grau API           | 19,7                 | 24,7            | 33,3              |
| S (%peso)          | 0,75                 | 0,47            | 1,63              |
| N (%peso)          | 0,45                 | 0,27            | 0,09              |
| Acidez (mg HOH/g)  | 1,01                 | 0,83            | 0,08              |
| Asfaltenos (%peso) | 2,6                  | 2,8             | 1,1               |
| Ni (mg/kg)         | 19,0                 | 14,0            | 3,5               |
| V (mg/kg)          | 24,0                 | 12,0            | 14,0              |

Fonte: CHANG, 1999.

O petróleo resultante de significativas descobertas da Petrobras varia entre 14° e 17° API, como é o caso do petróleo do campo de Jubarte na bacia de Campos (estado do Espírito Santo) com 17° API (ODDONE e PINTO, 2002). Essa perspectiva levou à busca de rotas alternativas para o refino e, mais especificamente, para o processamento de óleos pesados e resíduos, que vêm sendo avaliadas na Petrobras através do PROTER – Programa de Tecnologias Estratégicas de Refino (CHANG, 1999).

## **2.2 O processo de refino**

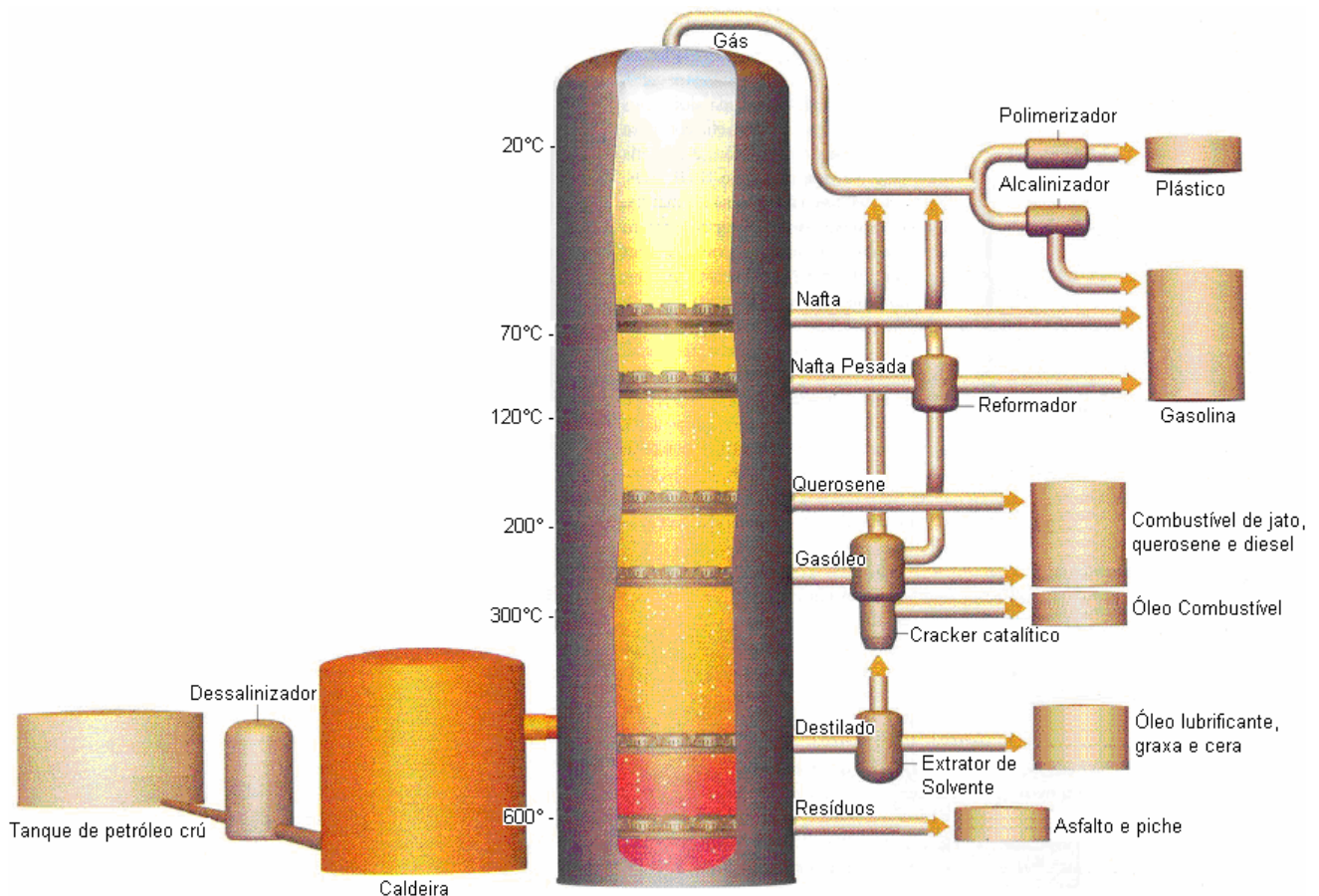
O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto, para a obtenção desses derivados, estes sim, produtos de interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas, e químicas de separação, que originam as frações de destilação. Estas frações são então processadas através de uma outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis (NEIVA, 1983).

Segundo Mariano (2001) 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, com máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração dos produtos de pequenos valores de mercado. As características do petróleo têm significativa influência sobre a escolha das técnicas que serão adotadas para a sua refinação, e de um modo geral são elas que irão determinar quais serão os produtos que melhor poderão ser obtidos de um dado 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. Também não existe uma técnica única de refino que seja aplicável a qualquer tipo de óleo bruto.

Além de realizar a separação dos vários componentes do petróleo por destilação, a indústria do petróleo tem como objetivo reformar o produto destilado de forma a produzir a variedade de produtos do petróleo: (a) hidrocarbonetos C1-C4; (b) gasolina; (c) nafta; (d) querosene; e (e) gásóleo leve (BOND, 1987). A indústria do

petróleo depende basicamente de catalisadores contendo zeólitas. O uso pioneiro de zeólitas no craqueamento de petróleo ainda continua sendo a mais importante aplicação prática desses materiais. Outros processos industriais catalisados por zeólitas são o hidrocraqueamento, isomerização de xileno, alquilação de benzeno e a produção de gasolina a partir de metanol.

A Figura 1 apresenta um 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 de refino o petróleo cru é “fervido” e os vapores entram em uma coluna de destilação, onde sobem e, conforme são resfriados abaixo de seu ponto de fervura, condensam. As cadeias longas e complexas de hidrocarbonetos ou suas frações condensam em altas temperaturas, próximas do fundo. Os hidrocarbonetos curtos e mais simples condensam em temperaturas mais baixas, nas partes superiores. Os processos secundários tais como o craqueamento (*cracking*) e a reformação (*reforming*) aumentam o rendimento do refino (Scientific American, 2006).



Fonte: SCIENTIFIC AMERICAN, 2006.

Figura 1 – Esquema de coluna fracional de destilação no processo de refino.

ABADIE (2002) classifica os processos existentes de uma refinaria em quatro grupos:

a) *Processos de separação*: são sempre de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida no sentido de retirar dela um grupo específico de componentes (destilação em suas várias formas, desasfaltação a propano, desaromatização a furfural e a desparafinação/desoleificação a solvente entre outros).

b) *Processos de conversão*: são sempre de natureza química e visam transformar uma fração em outra ou alterar profundamente a constituição molecular de uma fração, sem, no entanto, transformar a fração em outra (craqueamento, hidrocraqueamento, alcoilação, reformação e a isomerização, todos estes catalíticos; dentre os não catalíticos estão o craqueamento térmico, a viscorredução e o coqueamento retardado ou fluido).

c) *Processos de tratamento*: são de natureza química, porém não provocam reações profundas nas frações. Causam a melhoria de cortes de produtos semi-acabados, eliminando ou reduzindo impurezas presentes em suas constituições; são bastante utilizados em frações leves (gases, GLP e naftas) não requerendo condições operacionais severas nem de grandes investimentos para sua implantação. Exemplos são o tratamento cáustico simples e regenerativo (Merox), o tratamento com etanolaminas (MEA/DEA) e o tratamento Bender). Quando se necessita adequar a qualidade de frações médias (querosene e óleo diesel) ou pesadas (gasóleos, lubrificantes e resíduos) são necessários processos que operam em condições mais severas e em que o agente responsável pela remoção de impurezas é o hidrogênio, atuando na presença de um catalisador. Embora não converta frações em outras, pode aumentar o rendimento de certas frações ao especificar corte segundo diferentes qualidades.

d) *Processos auxiliares*: são aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros anteriormente citados ou tratar rejeitos desses mesmos processos (geração de hidrogênio, recuperação de enxofre e utilidades).

### 2.2.1 Craqueamento catalítico

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos principais processos das indústrias de refino, por ser capaz de converter frações de petróleo

de baixo valor, como o gasóleo pesado (GOP), em produtos de alto valor e demanda no mercado, como gasolina automotiva e gás liquefeito de petróleo (GLP) (BISWAS,1990).

O craqueamento catalítico usa calor, pressão e um catalisador para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves. O craqueamento catalítico substituiu amplamente o craqueamento térmico, pois é possível, através dele, produzir mais gasolina de alta octanagem, assim como menores quantidades de óleos combustíveis pesados e de gases leves, em condições operacionais consideravelmente mais brandas.

A maioria dos catalisadores utilizados no processo é composta de:

- a) um aluminossilicato cristalino, a zeólita;
- b) uma alumina;
- c) uma argila, usualmente caulim;
- d) um ligante, geralmente um sol de sílica.

O processo de craqueamento catalítico, assim como outros processos de refino que utilizam catalisadores, produz coque, que se deposita sobre a superfície do catalisador, diminuindo suas propriedades catalíticas. O catalisador precisa, portanto, ser regenerado continuamente ou periodicamente. Isto é realizado essencialmente através da queima do coque em altas temperaturas. O método e a frequência com os quais o catalisador será regenerado constituem o fator principal do projeto das unidades de craqueamento catalítico. Vários tipos de reatores de craqueamento catalítico estão em uso no mundo atualmente, incluindo reatores de leito móvel e leito fluidizado. Os de leito fluidizado são, de longe, os mais comuns.

As unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCCs), são as mais habitualmente utilizadas atualmente. 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), a uma temperatura de 700°C, dentro do próprio reator, ou antes, na própria linha de alimentação. Esta linha de alimentação, chamada de *riser*, é a zona na qual a maioria das reações ocorre, já que o tempo de contato catalisador/óleo é inferior a um segundo nos sistemas mais modernos.

O catalisador é um granulado muito fino, e, quando misturado com o vapor, apresenta muitas das propriedades de um fluido. O catalisador fluidizado e os vapores de hidrocarbonetos que já reagiram são separados, e qualquer resíduo de



óleo que permaneça sobre o catalisador é removido através de retificação com vapor d'água. Os vapores craqueados alimentam então uma torre de fracionamento, onde as várias frações obtidas são separadas e coletadas. Já o catalisador segue para um vaso separado, onde será regenerado em um processo de queima com ar, que promove a remoção dos depósitos de coque. A queima dos depósitos de coque gera uma grande quantidade de energia, que serve como fonte de calor para a carga, e supre não apenas a energia necessária às reações de craqueamento, como também o calor necessário para o aquecimento e a vaporização da mesma. A etapa de regeneração pode ter um ou dois estágios, dependendo da natureza do processo utilizado (MARIANO, 2001).

O perfil de rendimentos de produtos em função das cargas que são utilizadas pode variar tanto pela composição de hidrocarbonetos de cada uma delas quanto pelo seu grau de contaminação por metais e outros elementos indesejáveis. O processamento de cargas pesadas, além de esbarrar na menor craqueabilidade intrínseca pelos tipos de hidrocarbonetos nelas presentes, normalmente também leva ao aumento de contaminantes, tais como vanádio, níquel e sódio, que desvirtuam o craqueamento catalítico.

### **2.3 Catalisadores e zeólitas**

O catalisador pode ser definido como uma substância que acelera a velocidade de uma dada transformação química, e é ciclicamente regenerada no processo catalítico. Isto implica que o catalisador se mantém inalterável. Todavia, é um fato bem conhecido que o catalisador perde atividade com o correr do tempo. Um catalisador de craqueamento, por exemplo, pode durar apenas alguns segundos, enquanto que em outros processos como exemplo a síntese de amônia, a durabilidade pode durar vários anos.

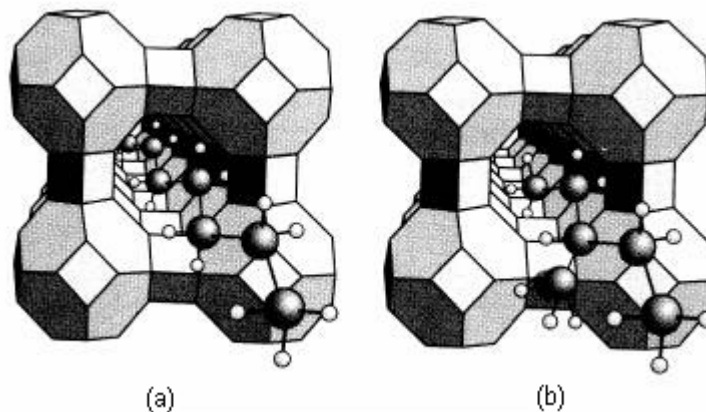
O motivo pelo qual a utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) tornou-se uma tecnologia promissora foi, principalmente, por conta das vantagens que tais catalisadores mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A acidez da zeólita encontra-se no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Além disso, alguns tipos possuem acidez

cerca de 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado (THOMAS apud LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

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

Segundo a definição clássica, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio (BRECK, 1974).

Doze séculos antes de Berzelius estabelecer o conceito e os princípios da catálise, alquimistas árabes já utilizavam catalisadores para produzir éter (THOMAS, 1994). Em 1756, o barão sueco Axel Cronstedt descobriu uma nova classe de minerais que denominou zeólitas, em grego “pedra que ferve”, porque quando aquecidas com um maçarico, observa-se que elas eliminam de vapor d’água. Axel porém, não chegou a concluir que suas pedras “ferviam” devido à água armazenada nos microporos (ROLAND, 1996). Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram necessários para que McBain criasse o conceito de peneira molecular em 1932 onde o termo se aplica aos sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais (FLANIGEN, 1991). A Figura 2 ilustra este conceito de peneira molecular, onde as moléculas “penetram”, sendo adsorvidas, pela zeólita a, já a zeólita b não adsorve as moléculas devido às ramificações que impedem a passagem da mesma.



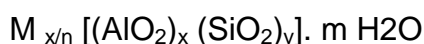
Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001.

Figura 2 – Exemplos de peneiras moleculares: (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros da zeólita.

No entanto, somente há três décadas zeólitas, como a estilbita de Cronstedt, começaram a ser empregadas como catalisadores para as mais variadas reações químicas (BRECK, 1974).

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

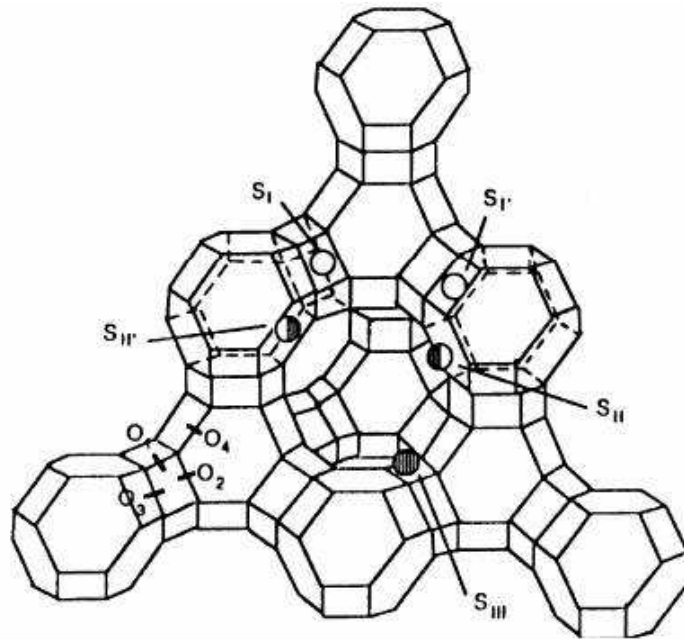
Quimicamente, as zeólitas abrangem os aluminossilicatos cristalinos hidratados, de estrutura aberta, constituída por tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...$ ) ligados entre si através de átomos de oxigênio. Nas zeólitas mais comuns, na fórmula  $TO_4$ , T representa o Si ou o Al (AFONSO *et al.*, 2004). A fórmula química por célula unitária é:



Onde: M é o cátion de valência n, m é o número de moléculas de água e  $(x + y)$  é o número de tetraedros por célula unitária. Considerando a carga trivalente do alumínio em especial, os tetraedros  $AlO_4$  induzem cargas negativas na estrutura das zeólitas.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas 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 por esta zeólita. A Fonte: DOORYHEE, 1991.

Figura 3 apresenta os sítios ativos (si, si', sii, sii' e siiii) da faujasita (zeólita X ou Y). Nestes sítios diferentes moléculas são adsorvidas, havendo a seletividade da zeólita.



Fonte: DOORYHEE, 1991.

Figura 3 - Os sítios catiônicos trocáveis da faujasita (zeólita X ou Y).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais, tais sejam (LUNA e SCHUCHARDT, 2001):

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

A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões ton/ano, sendo que parte se destina à manufatura de detergentes, e cerca de 1/3 aos processos catalíticos. A produção brasileira (Fábrica Carioca de Catalisadores), da ordem de 25 mil ton/ano, é destinada ao craqueamento catalítico de petróleo (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

## **2.4 Causas e mecanismos de desativação de catalisadores**

Envenenamento e volatilização de componentes são fenômenos de natureza essencialmente química, enquanto que sinterização e deposição de coque tem natureza física. A catálise heterogênea envolve basicamente as seguintes etapas de processo: i) adsorção de reagentes na superfície do catalisador e ii) reação e dessorção dos produtos. Segundo AFONSO (1990) existem quatro mecanismos básicos de desativação, os quais estão citados a seguir.

### **2.4.1 Envenenamento (*poisoning*)**

Define-se envenenamento como uma quimissorção forte de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios cataliticamente ativos. O veneno bloqueia os sítios por onde se liga, mas também induz mudanças na superfície ou ainda acarreta a formação de compostos quimicamente definidos.

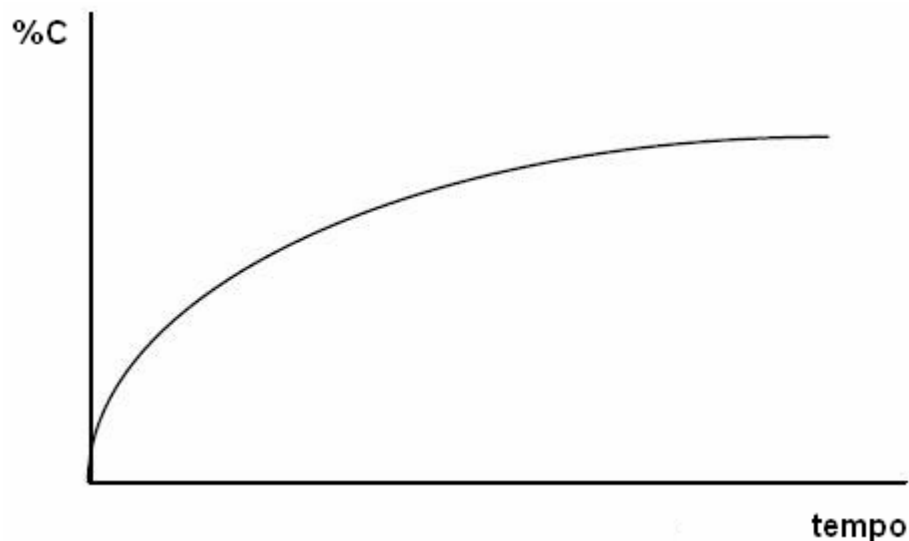
### **2.4.2 Deposição de coque (*fouling*)**

É definido como sendo a deposição física de espécies da fase fluida (líquida ou mais comumente gasosa) para a 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 da partícula e entupimento do reator. A deposição de carbono ou coque em catalisadores porosos é também considerada *fouling*, mas espécies que agem como venenos catalíticos podem estar também envolvidas. Eventualmente, há referência a um efeito de envenenamento por carbono; mas restringe-se aos sítios onde ele se deposita, através de efeito de modificação da densidade eletrônica.

As definições de carbono e de coque são um tanto quanto arbitrárias, sendo relacionadas às origens do material. Carbono é o produto do desproporcionamento do CO, enquanto coque é produzido na decomposição ou condensação de matérias-primas hidrocarbônicas. As formas usualmente denominadas coque variam de compostos de alto peso molecular (carbono polimérico) até carbono sob a forma grafitizada. Não há relação direta entre aromaticidade do coque depositado e o tipo de carga. A distribuição, ainda que possa ser aparentemente uniforme, não é

obrigatoriamente assim, segundo as condições de processo, carga, tempo de uso, etc. O tipo de catalisador e a natureza básica da reação catalítica envolvida influenciam a natureza do coque depositado: o coque de um catalisador de reforma é mais refratário que o de um catalisador de hidrogenação ou de hidrotratamento.

A cinética de deposição de coque é um fenômeno rápido no início, atingindo um equilíbrio segundo as condições experimentais. É seguramente esta a razão, nos processos envolvendo compostos de carbono, que explica a desativação inicial dos catalisadores (AFONSO, 1990). A Figura 4 apresenta o comportamento do percentual de formação de coque *versus* tempo.



Fonte: AFONSO, 1990.

Figura 4 – Percentual de coque formado x tempo de processo.

Contudo, apesar do equilíbrio, a razão atômica H/C, que dá uma idéia da aromaticidade do coque, evolui constantemente; ela cai com o tempo, empobrecendo-se em hidrogênio e tornando o coque mais refratário, o que dificultará mais tarde o processo de regeneração. Isto se dá através de nucleação aromática dos ciclos hidrocarbônicos formados. A presença de heteroátomos (N, S, O), com pares de elétrons disponíveis, favorece a formação de coque (reação de coqueificação) via adsorção sobre os sítios ácidos do catalisador.

Contudo o coque pode também servir como moderador de envenenamento. O envenenamento de catalisadores de hidrotratamento por sais de Ni e V pode ser minimizado se o coque é depositado antes dos metais. O filme de coque protege o catalisador e, durante eventual regeneração, o metal é fisicamente removido.

### 2.4.3 Sinterização do suporte/fase ativa (*sintering - thermal degradation*)

A desativação dos catalisadores induzida pelo calor é o resultado da perda da área catalítica devido ao crescimento de cristais da fase ativa, bem como da queda da área do suporte devido ao colapso do mesmo (por exemplo, a transformação  $\gamma$ -alumina a partir de 800°C). Tais fenômenos são chamados de sinterização (*sintering*). Além da óbvia queda da atividade catalítica, as propriedades texturais e de quimissorção são reduzidas. Um outro efeito térmico é a transformação de fases cataliticamente ativas em outras não ativas como, por exemplo, a transformação de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (aluminato de níquel). Aqui, ocorre uma segregação de fases na superfície via mobilidade de espécies, seguida de reação entre elas.

Os processos de sinterização normalmente ocorrem à 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 a qual submete-se o catalisador (oxidante/redutora) também têm a sua importância.

### 2.4.4 Volatilização de componentes do catalisador (*leaching by vapor transport*)

A volatilização direta de metais do catalisador não tem geralmente importância no processo catalítico (exceto no caso da combustão catalítica) posto que a temperatura de volatilização da maioria dos metais ultrapassa 1000°C. Mais importante é a perda de componentes da fase ativa através da formação de compostos voláteis, tais como carbonilas, óxidos, sulfetos e haletos em meios contendo CO, NO,  $\text{H}_2\text{S}$ , HCl, etc.

## 2.5 Regeneração

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.

A desativação relaciona-se às mudanças estruturais nos sítios ativos e a fenômenos de superfície. 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, 1990).

Já a sinterização é de natureza irreversível, ainda que alguns estudos tenham tentado redispersar fases metálicas sinterizadas via tratamento com agentes químicos. Alguns venenos podem ser eliminados por tratamento com calor, lavagem química ou oxidação. Em outros casos, isto não é possível sem destruir de alguma forma a estrutura do catalisador. Quanto à perda de metais por arraste, a irreversibilidade do processo é total.

Para que um processo regenerativo seja bem sucedido as condições ideais são: recuperar as propriedades texturais originais do catalisador (área específica, volume de poros, entre outras) e da fase metálica (dispersão, redutibilidade, atividade catalítica, entre outras).

A decisão de descartar ou de regenerar uma amostra desativada depende da taxa de desativação (coque em catalisadores de reforma ou de craqueamento).

## **2.6 DESTINAÇÃO DE CATALISADORES EXAURIDOS**

As zeólitas inicialmente foram consideradas como resíduo não perigoso pela EPA (Agência Norte Americana de Proteção ao Meio Ambiente). Entretanto, em 1996, a própria agência foi obrigada a reavaliar seus conceitos a respeito desses materiais catalíticos. O fato que, após serem usados, nas unidades petroquímicas em especial, tais catalisadores tornam-se poluentes em potencial (um dos piores contaminantes oriundos de refinaria de petróleo) devido à três fatores básicos (AFONSO *et al.*, 2004):

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

Em 1998, a EPA publicou uma listagem final de considerações sobre resíduos perigosos, em especial aqueles gerados nas refinarias de petróleo, sendo revisada em 2002. Nesta norma, a EPA caracterizou definitivamente os catalisadores usados das unidades de hidrotreatamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e hidrocraqueamento como resíduos perigosos, dentre os quais figuram as zeólitas. O tratamento prescrito antes do descarte é uma oxidação a alta temperatura, que visa



eliminar o coque, insolubilizar os componentes inorgânicos (eliminando a acidez do sólido), mas é altamente consumidora de energia. Dada a produção mundial e a periculosidade intrínseca das zeólitas deativadas, o aproveitamento desse material usado, dentro de uma perspectiva de desenvolvimento de tecnologias limpas, torna-se vital. Dados de 1995 indicam um descarte, a nível mundial, de quase 500.000 toneladas de zeólitas de craqueamento de petróleo (AFONSO *et al.*, 2004).

Nan Sue *et al.* (2000) pesquisaram a incorporação de catalisadores de equilíbrio ao concreto em substituição ao cimento e obtiveram resultados satisfatório onde 15% de catalisador pode ser adicionado à argamassa sem comprometer a qualidade do concreto.

Chen *et al.* (2003) analisaram o desempenho de catalisadores de equilíbrio empregados como material pozolânico nas argamassas verificando que a resistência das argamassas compostas deste material podem apresentar resistência à compressão superior à das argamassas convencionais entre 10% e 36%.

Atualmente pode-se destinar os catalisadores exauridos aos seguintes fins:

- Aterros classificados;
- Coprocessamento;
- Incorporação à cerâmicas ou ao concreto;
- Remediação eletrocinética (técnica em desenvolvimento).

## **2.7 VANÁDIO**

O histórico de descoberta do vanádio inicia-se em 1801 onde Manuel Del Rio declarou ter descoberto no México um novo metal ao qual deu o nome de eritrônio (do grego *erythros*, que significa vermelho), isto pois quando o metal era tratado com ácidos gerava sais de coloração vermelha. Quatro anos depois, o químico francês, o Hippolyte Victor Collet-Descotils convenceu Del Rio que o metal que ele havia descoberto era na verdade um cromato básico de chumbo.

Em 1830, o sueco Nils Gabriel Sefström descreveu um novo metal que havia isolado de um minério advindo de minas próximas à Taberg, na Suécia e batizou-o de vanádio em honra a deusa nórdica da beleza: *Vanadis*, isto porque os compostos de vanádio apresentavam cores variadas e brilhantes. Um ano após, em 1831, Friedrich Woehler concluiu que este elemento se tratava do mesmo elemento descoberto, em 1801, por Andrés Manuel del Rio.

Em 1867, o vanádio foi obtido de uma forma pura por Henry Enfield Roscoe, mediante a redução do tricloreto de vanádio ( $VCl_3$ ) com hidrogênio (RIBEIRO, 2005).

A extração de vanádio é feita de minérios, escórias e resíduos do petróleo (REESE, 2001). Durante 2001 a produção mundial atingiu 58.000 toneladas extraídas de diversas fontes. O Vanádio é encontrado em 50 minerais distintos e é o 22º elemento mais abundante na crosta terrestre, em uma concentração média de 150 g/ton, similar à concentração do zinco e mais abundante que o cobre ou níquel (HABASHI, 2002a).

Embora seja distribuído escassa e extensamente, o vanádio nunca é encontrado em seu estado puro, mas em combinação com os vários minerais que incluem “carnotite”, “roscoelite”, “vanadinite”, “mottramite” e “patronite” como importantes fontes do metal (PERRON, 2001).

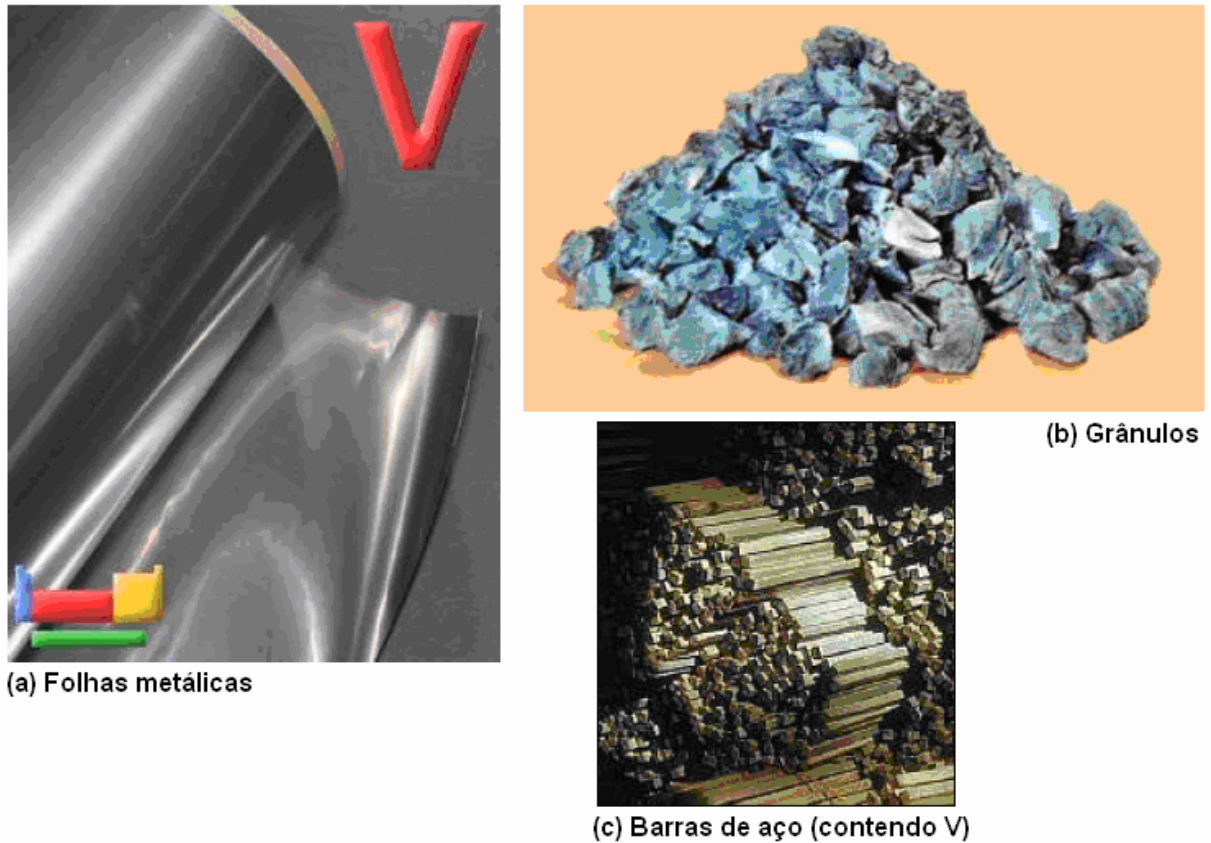
As quantidades significativas estão atuais na bauxita e em materiais carboníferos tais como o carvão, o xisto de óleo e as areias de piche. O elemento Vanádio apresenta dois isótopos,  $50V$  (0,24%) e  $51V$  (99,76%) onde a forma  $50V$  é ligeiramente radioativa e tem uma meia vida maior que 1017 anos (VANADIUM, 2003 apud MOSKALYK *et al.*, 2003; BAUER *et al.*, 2002).

A partir de 1980 os resíduos de processamento de óleo mineral adquiriram importância, por se tratar de uma nova fonte secundária de vanádio. Muitos tipos de petróleo bruto podem conter de 10ppm (Oriente Médio) a 1400ppm (Venezuela) (FILHO, 2005).

Os processos para produzir o metal puro incluem a redução do cálcio, a decomposição térmica, extração por solvente, o refino eletrolítico (VANADIUM PRODUCTION, 2003 apud MOSKALYK *et al.*, 2003).

Aproximadamente 80% do vanádio produzido é empregado como ferrovanádio ou como aditivo em aço.

O vanádio é disponível em diversas formas, folhas metálicas, grânulos, pó, barras, varas e torneados (FILHO, 2005), algumas destas formas podem ser observadas na Figura 5 a seguir.



Fonte: RIBEIRO, 2005.

Figura 5 – Formas de apresentação do vanádio (a) Folhas metálicas (b) Grânulos (c) Barras de aço (contendo V).

### 2.7.1 Propriedades químicas

O vanádio é um metal de transição do bloco d com seis estados de oxidação possíveis, apresenta alta dureza e grande resistência à corrosão.

O vanádio, um elemento d3, exibe os estados de oxidação +2, +3, +4 e +5 em seus compostos. Óxidos, haletos e complexos aniônicos, neutros e catiônicos são encontrados na maioria desses estados (RUSSEL, 1981).

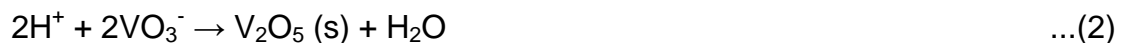
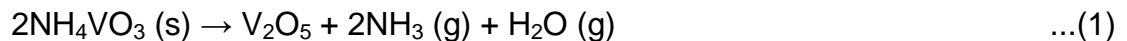
- Estado +2: O íon vanadoso,  $V^{2+}$ , existe em solução aquosa como um hexaaquocomplexo, violeta. É facilmente oxidado pelo  $O_2$ . Pode ser formado pela redução de estados de oxidação superiores, tanto eletroliticamente, como através de agentes redutores, por exemplo zinco em solução ácida.

- Estado +3: O vanádio forma uma série extensa de complexos, como o complexo catiônico azul  $V(H_2O)_6^{3+}$ , chamado íon vanádico, o aniônico  $VF_6^{3-}$  e o neutro  $VF_3(H_2O)_3$ . A adição de base a uma solução contendo o íon vanádico faz precipitar um composto verde representado como hidróxido,  $V(OH)_3$ , ou como óxido

hidratado,  $V_2O_3 \cdot nH_2O$ . É um óxido básico e dificilmente se oxida ao ar ao estado +4.

- Estado +4: Aquecendo uma mistura de  $V_2O_3$  e  $V_2O_5$  se obtém o dióxido azul escuro  $VO_2$ . É um óxido básico que se dissolve em ácidos dando o íon oxipentaaquovanádio, azul esverdeado, chamado íon vanadilo (IV), formulado como  $VO^{2+}$ . Este íon forma uma série de sais de vanádio, no estado +4, tais como  $VOCl_2$  e  $VOSO_4$ .

- Estado +5: O pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) é formado ao se aquecer o metavanadato e amônio. Isto pode ser visualizado na equação (1). Também é formado o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) ao se acidificar a solução com  $H_2SO_4$  conforme a equação (2).



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

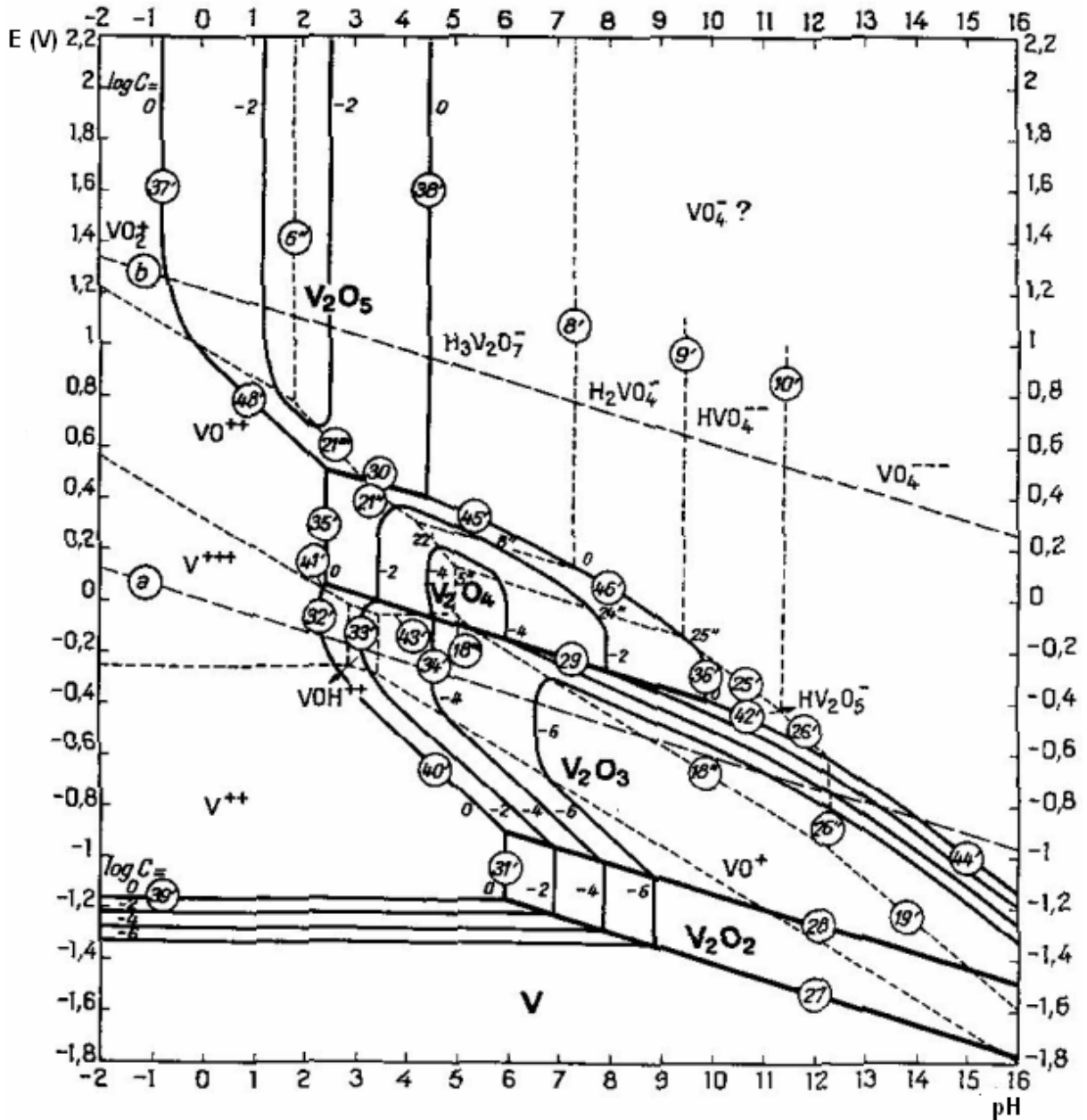


Já se dissolvido em ácido o pentóxido de vanádio gera uma mistura complexa de espécies hidroxó e oxo. Acredita-se que em soluções fortemente ácidas o íon dioxovanádio (V),  $VO^{2+}$ , esteja presente.

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

A Figura 6 mostra o diagrama de equilíbrio potencial – pH (diagrama de Pourbaix) para o elemento Vanádio. O 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  $\text{pH} < 6$  existe uma zona de oxidação e para  $\text{pH} = 14$  existe uma possibilidade de formação de vanadato (BAPTISTA, 2005).



Fonte: POURBAIX, 1996.

Figura 6 - Diagrama de equilíbrio potencial - pH para o Sistema Água / Vanádio a 25°C.

Quanto aos potenciais de redução do vanádio estes variam de acordo com sua forma conforme apresentado na Tabela 3 (Handbook of Chemistry and Physics, 1975).

Tabela 3 – Potenciais de redução do vanádio

| Reação   | Potencial (Volts) |
|--|-------------------|
| $V^{+2} + 2e^{-} \leftrightarrow V$                            | -1,2              |
| $V^{+3} + e^{-} \leftrightarrow V^{+2}$                        | -0,255            |
| $V^{+5} + e^{-} \leftrightarrow V^{+4}(1fNaOH)$                | -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             |

### 2.7.2 Efeitos do vanádio sobre o catalisador

Os metais em petróleo e derivados, mesmo em quantidades traço, catalisam reações de oxidação destes produtos comprometendo a sua qualidade final. Em relação ao vanádio, sabe-se que este metal causa envenenamento dos catalisadores e corrosão nos dutos durante o refinamento do petróleo. Além disso, os compostos de vanádio contribuem para a poluição ambiental e sua emissão durante a queima dos combustíveis deve ser avaliada devido aos seus efeitos maléficos à saúde humana (REYES, 2006).

Os complexos de vanádio depositam-se sobre as partículas do catalisador e, subsequentemente, 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 é capaz de permear as camadas mais internas das partículas do catalisador (TRUJILLO *et al.*, 1997). A queda da atividade catalítica e a redução da cristalinidade provocada pelo colapso da estrutura da zeólita, na presença do ácido vanádico formado, são as conseqüências deste processo (AFONSO, 1990).

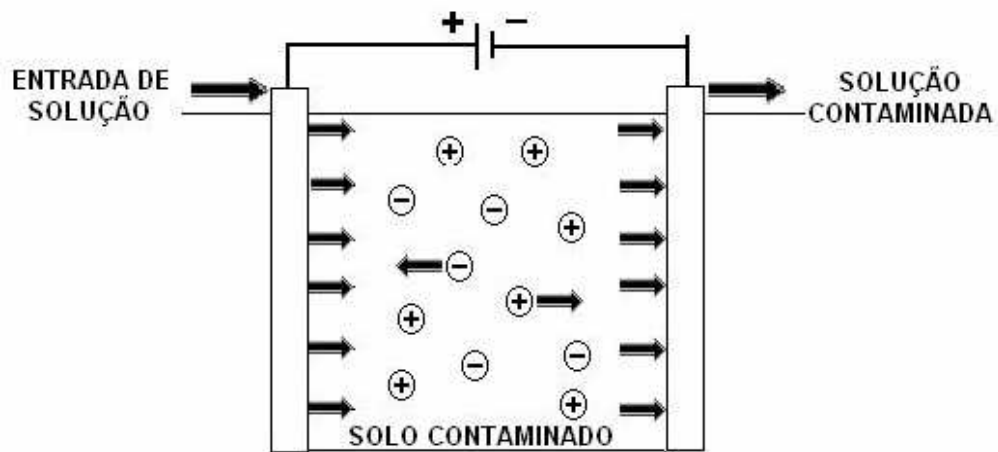
## 2.8 REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

A remediação eletrocinética, também chamada de processamento eletrocinético do solo, eletromigração, descontaminação eletrocinética, ou eletrocorreção, pode ser usada para separar (extrair) metais e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos (ACAR, 1995 apud EPA, 1997).

Em princípio, as técnicas eletrocinéticas são passíveis de aplicação em qualquer meio permeável humidificado, onde o contaminante a ser removido, é do tipo inorgânico, orgânico ou organometálico, adsorvidos ou não sob superfícies sólidas, ou de espécies carregadas (iônicas) e não carregadas (polar e não polar) em solução (DENISOV, *et al.*, 1996).

Aplica-se ao solo uma corrente direta de baixa intensidade, na ordem de mA/cm<sup>2</sup> ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro mediante a introdução de placas de eletrodos (YALCIN *et al.*, 1994). Os contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas. Algumas variações desta técnica envolvem a extração direta dos íons metálicos já na forma de metal sendo que outras envolvem a extração dos íons metálicos utilizando um processo posterior de resinas de troca iônica. A remediação eletrocinética também pode ser usada para retardar ou prevenir a migração e/ou difusão de contaminantes, direcionando-os para pontos específicos e desviando-os de lençóis freáticos (PEDRALOZZI, 2004).

Um esquema representativo da técnica de remediação eletrocinética está apresentado a seguir na Figura 7, onde as forças motrizes principais para remover contaminantes dos poros do solo durante o processo de extração eletrocinética são a eletroosmose e a eletromigração. Os cátions são movidos em direção ao cátodo por reações combinadas de eletroosmose e migração iônica (ALSHAWABKEH *et al.*, 1999).

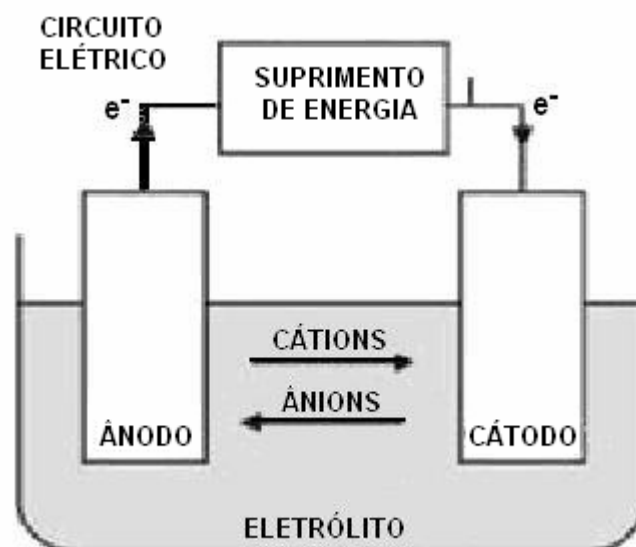


Fonte: YEUNG, 1997.

Figura 7 - Conceito da extração eletrocinética de contaminantes.

## 2.9 REAÇÕES ELETROQUÍMICAS

Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo, onde há uma interface sólido/solução e envolve a transferência de cargas para/de um eletrodo, geralmente um metal ou semicondutor. Na Figura 8 é apresentada esquematicamente uma célula eletroquímica em que podem ser identificados os componentes mínimos exigidos: dois eletrodos (ânodo e cátodo), contato iônico entre os eletrodos (por meio de um eletrólito) e um contato elétrico externo entre eles gerando um fluxo de elétrons.



Fonte: WALSH, 1993.

Figura 8 - Célula eletroquímica esquemática com os principais componentes.



Os eletrodos são usualmente bons condutores elétricos. Como o circuito elétrico externo, eles apresentam pequena resistência ao fluxo de elétrons. Normalmente os eletrodos são metais sólidos, embora uma grande variedade de outros materiais também pode ser utilizada, incluindo cerâmicas e polímeros condutivos.

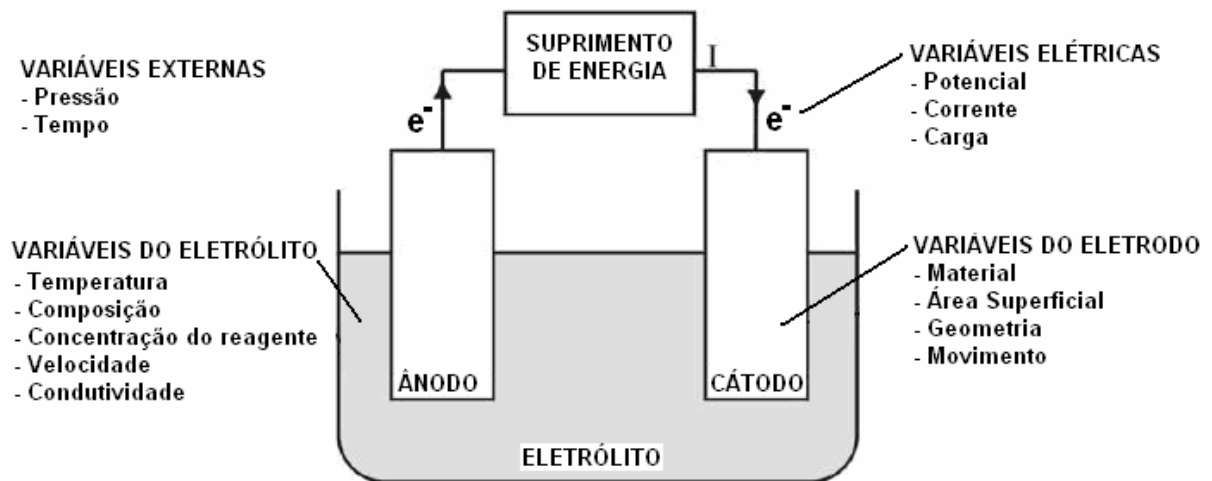
O eletrólito é usualmente um condutor iônico, como uma solução aquosa de um sal, um ácido ou uma base.

O circuito elétrico em uma célula eletroquímica pode ser convenientemente dividido em duas partes. No circuito elétrico externo, a corrente ( $I$ ) flui em uma direção, do ânodo para o cátodo, como um fluxo de elétrons. Dentro da célula, a corrente flui eletronicamente dentro da estrutura dos eletrodos e ionicamente no eletrólito entre os eletrodos. No eletrólito, a corrente flui por migração de íons, ânions movem-se em direção ao ânodo e cátions movem-se em direção ao cátodo (SCHULTZ, 2003).

É importante visualizar 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 (WALSH, 1993; PONTE, 1999).

### *2.9.1 Fatores que afetam a reação eletroquímica*

As reações eletroquímicas em uma célula são influenciadas por variáveis do sistema, abaixo apresentadas, na Figura 9 e por interações complexas entre as variáveis citadas.



Fonte: WALSH, 1993.

Figura 9 – Fatores que influenciam as reações eletroquímicas.

O material ideal para um eletrodo, para a maioria dos processos, deve ser totalmente estável no eletrólito e permitir que a reação desejada aconteça com maior eficiência de corrente a um baixo sobrepotencial.

As espécies eletroativas são aquelas que participam diretamente da reação. A concentração destas espécies determina o máximo possível da densidade de corrente, isto é, o valor da densidade de corrente limite (SCHULTZ, 2003).

As propriedades do eletrólito são determinadas pela escolha do solvente, reagentes, pH, etc. A água é certamente o solvente mais escolhido para muitos processos eletroquímicos industriais. Como reagentes têm-se as espécies eletroativas e também uma espécie inerte, chamada de eletrólito suporte. O eletrólito suporte é usualmente essencial para ser extensivamente dissociado em cátions e ânions, produzindo uma solução com alta condutividade, tendo as seguintes conseqüências (SCHULTZ, 2003 apud WALSH, 1993):

a) a solução entre os eletrodos fica com baixa resistência, o que evita altos valores de potenciais para uma dada corrente;

b) os ânions e cátions inertes migram através do eletrólito e carregam a maior parte da corrente; apenas uma pequena fração é carregada pelas espécies eletroativas. Então, migração não é um modo significativo de transporte de massa para as espécies eletroativas;

c) a forte força iônica do eletrólito resulta em um coeficiente de atividade igual e constante, tanto para o reagente como para o produto;

d) a estrutura da dupla camada elétrica é simplificada e isto influencia na cinética do eletrodo.

Quanto à pressão a maioria dos processos ocorre sobre pressão atmosférica. porém a temperatura é um parâmetro freqüentemente empregado. As temperaturas acima da ambiente são freqüentemente utilizadas, pois beneficiam os efeitos cinéticos nos processos eletroquímicos onde o coeficiente de difusão e a taxa da reação química são via de regra aumentados. A redução da viscosidade e o aumento do coeficiente de difusão aumentam a taxa do transporte de massa. Entretanto, a passagem de corrente através da célula leva a um aumento de temperatura, podendo ser necessário para manter a célula na temperatura ambiente (EL-SHAKRE,1994) .

A aplicação da corrente elétrica direta ou de potencial entre os eletrodos imersos na água induz à reações de eletrólise na vizinhança dos eletrodos. No ânodo, a oxidação da água gera uma frente ácida ( $H^+$ ) contribuindo para ionização de algumas espécies na solução (facilitando a remoção) enquanto no cátodo ocorre uma redução, produzindo uma frente básica ( $OH^-$ ) a qual faz com que algumas espécies precipitem (dificultando sua remoção).

BAPTISTA (2005) realizou estudo da remoção de metais pesados de catalisadores de equilíbrio e concluiu que o aumento da alcalinidade na região próxima ao cátodo favorece a precipitação dos íons metálicos e o aumento da acidez no ânodo causa uma frente de acidez que migra em direção ao cátodo. Este mecanismo favorece reações paralelas de dessorção dos metais contaminantes no solo, liberando os íons metálicos a serem removidos por migração.

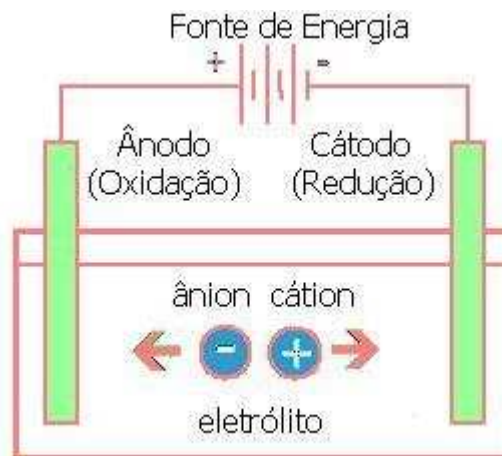
As reações de eletrólise predominantes nos eletrodos dependem da disponibilidade das espécies químicas, dos potenciais eletroquímicos, bem como do sobrepotencial destas reações. Em estágios mais avançados, uma frente ácida avança para o cátodo através da migração de  $H^+$ . Dentro das primeiras 100 horas do processo, reações de eletrólise reduzem o pH no ânodo para baixo de 2 e aumenta no cátodo acima de 12, dependendo da corrente total aplicada (PEDRALOZZI apud ACAR *et al.*, 1990/1993 in Acar, 1997).

## 2.9.2 Fenômenos de transporte eletrocinético

### 2.9.2.1 Eletroforese e Eletromigração

Eletroforese refere-se ao 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. Quando um campo contínuo é aplicado ao sistema, as partículas carregadas são atraídas eletrostaticamente por um dos eletrodos e repelidas pelo outro. Se as espécies carregadas são íons, este fenômeno é denominado eletromigração ou migração iônica. Os cátions movem-se para o cátodo e ânions para o ânodo (MORENO, 2000).

A Figura 10 apresenta um diagrama esquemático do fenômeno da Eletroforese onde, para que uma partícula se mova em um campo elétrico, é necessário que possua carga, isto é, um excesso ou deficiência de elétrons, resultando em carga eletrostática livre. 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)”.



Fonte: BAPTISTA, 2005.

Figura 10 - Diagrama esquemático da eletroforese do carregamento de partículas sob um campo elétrico.

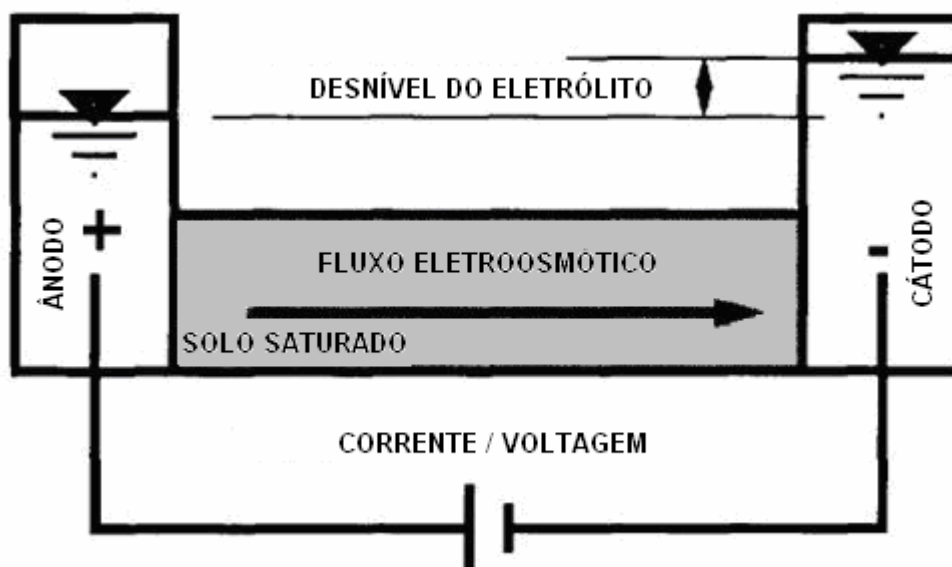
A velocidade com que uma partícula se movimenta no campo elétrico depende de vários fatores, mas o de maior importância é a sua propriedade em adquirir carga elétrica. Dessa maneira, quanto maior for a densidade de carga elétrica livre de uma partícula, maior será a sua velocidade quando submetida à

ação de um campo elétrico; as mais lentas serão aquelas de menor densidade de carga elétrica livre (BAPTISTA, 2005).

### 2.9.2.2 Eletrosmose

Eletrosmose refere-se ao movimento da fase líquida devido a uma diferença de potencial elétrica externa, aplicada a uma fase sólida contínua que contém a fase líquida. Para neutralizar as cargas elétricas de superfície da fase sólida (imóvel) existe um excesso de carga de sinal oposto na fase líquida (móvel), próxima à interface. O campo elétrico aplicado age sobre estas cargas (geralmente íons) presentes na fase móvel, e quando elas migram em resposta ao campo, arrastam líquido com elas (MORENO, 2000).

A Figura 11 apresenta o diagrama esquemático do fenômeno de eletrosmose onde o fluido no compartimento do ânodo flui através de uma rede contínua de partículas sólidas para o compartimento do cátodo sob um campo elétrico (YALCIN *et al.*, 1995).

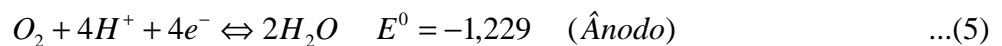
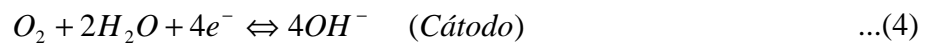


Fonte: YALCIN *et al.*, 1995.

Figura 11 - Diagrama esquemático do transporte pela eletrosmose em um fluido em um solo saturado.

### 2.9.2.3 Eletrólise

Wilson *et al.* (1995) descreveram o processo de eletrólise como o fenômeno em que os cátions migram em direção ao eletrodo negativo (cátodo), onde geralmente, íons  $\text{OH}^-$  e gás hidrogênio são formados por redução eletrolítica da água (Equação 4) e ânions migram em direção ao eletrodo positivo (ânodo), onde geralmente, íons  $\text{H}^+$  e gás oxigênio são formados por oxidação eletrolítica da água (Equação 5). Além disso, ocorre transporte difusivo de íons devido aos gradientes de concentração gerados pelas reações de eletrólise e pelas reações entre os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  e as várias espécies presente no sistema.



Podem ainda, existir reações secundárias dependendo da concentração das espécies disponíveis conforme Equações 6 e 7 abaixo.



Onde:

$E_{\text{H}_2}^0$  é o potencial padrão da reação de hidrogênio;

$\text{Me}$  são os Metais.

Estas reações químicas podem ser: reação entre  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  para formar água e reações de precipitação, dissolução, complexação e mudança de íons. Quando espécies inicialmente inertes são ionizadas, pode ocorrer um aumento da condutividade elétrica do meio, o que pode levar a um aumento na taxa de migração iônica e/ou eletrosmose. Porém, se espécies com carga são precipitadas em formas ionizáveis, pode formar-se uma região de condutância elétrica muito baixa, na qual ocorre uma queda de potencial elétrico e conseqüentemente geração de calor, restando somente um pequeno gradiente de potencial atuando nas zonas adjacentes, de condutividade elétrica mais elevada (MORENO, 2005).

As reações de eletrólise predominantes nos eletrodos dependem da disponibilidade das espécies químicas, dos potenciais eletroquímicos, bem como do sobrepotencial destas reações. Em estágios mais avançados, uma frente ácida

avança para o cátodo através da migração de  $H^+$ . A movimentação da frente ácida por migração resulta na dessorção de contaminantes do solo. Dentro das primeiras 100 horas do processo, reações de eletrólise reduzem o pH no ânodo para baixo de 2 e aumenta no cátodo acima de 12, dependendo da corrente total aplicada (ACAR *et al.*, 1990/1993). REDDY e SHIRANI (1997) também citam a reação de eletrólise nos eletrodos em meio ácido (pH 2-3) no ânodo e meio alcalino (pH 10-12) no cátodo.

Os íons hidrogênio ( $H^+$ ) migram do anodo para o cátodo como uma frente ácida predominantemente por eletrosmose e eletromigração. As hidroxilas ( $OH^-$ ) migram do cátodo para o anodo como uma frente básica, por eletromigração e difusão. O avanço da frente básica é muito mais lento, pois se dá em sentido oposto ao do fluxo eletrosmótico, além da mobilidade iônica do  $H^+$  ser igual a 1,76 vezes a mobilidade iônica da  $OH^-$ . Assim, a frente ácida domina a química através do solo exceto em seções próximas ao cátodo (SCHIMIDT, 2004 apud ALSHAWABKEH & BRICKA, 2000).

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

#### 2.9.2.4 Adsorção-Dessorção

Numa interpretação clássica, o retardamento que ocorre durante a migração de poluentes é totalmente atribuído aos processos de sorção (adsorção-dessorção). Naturalmente, a habilidade do solo em reter substâncias é limitada. Assim sendo, se a fonte de contaminação tiver alimentação contínua, a taxa de retenção tende a diminuir com o tempo, podendo chegar a se anular. Neste ponto, chamado ponto de equilíbrio, diz-se que o solo atingiu sua capacidade de retenção. A quantidade da substância que permanece dissolvida na água percolante aumenta à medida que a quantidade acumulada no solo se aproxima da sua capacidade de retenção (YONG *et al.*, 1992). A transferência da substância para a fase sólida durante o fluxo provoca redução da frente de contaminação em relação à velocidade do fluido, resultando no fenômeno de retardamento da frente de contaminação.

#### 2.9.2.5 Advecção

Advecção é um mecanismo de transporte ocasionado pelo fluxo de água, isto porque, com o deslocamento da água, os contaminantes (solutos) presentes na mesma se movem 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.

A advecção eletroosmótica é capaz de transportar substâncias não-iônicas e não-polares tão bem como espécies iônicas através de meios porosos em direção ao cátodo. É importante salientar que há melhores resultados quando o estado do contaminante é adequado para o fluxo de água carrear através dos poros alongados sem causar uma tomada imóvel do material concentrado para acumular a alguma distância do eletrodo (BAPTISTA, 2005).

#### 2.9.2.6 Convecção

É o fenômeno de movimento do fluido que pode ser natural (geralmente decorrente de forças de empuxo) ou forçada (decorrente da aplicação de 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 (BAPTISTA, 2005 apud SISSOM; PITTS, 1988).

#### 2.9.2.7 Difusão

Devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, ocorre o transporte de contaminantes por difusão molecular ou simplesmente difusão, ou seja, o soluto dissolvido em água desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração, visando equalizar a concentração em toda a massa de fluido. Este fenômeno ocorre independente da velocidade do fluido, mas é acentuado pela turbulência resultante dos mecanismos de mistura mecânica. A difusão do soluto é proporcional ao gradiente de concentração (COELHO *et al.*, 1997).



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AMOSTRA (*Catalisador termodinamicamente equilibrado*)

O catalisador utilizado neste trabalho foi cedido por uma das refinarias da Petrobras, UN-REPAR, localizada no município de Araucária-Paraná.

A coleta do catalisador de equilíbrio foi realizada em 12 de agosto de 2007 na etapa de regeneração (1<sup>o</sup> estágio) da unidade de craqueamento catalítico da refinaria.

#### 3.2 ANÁLISES

Para verificação da eficiência do processo realizaram-se análises das amostras de catalisador de equilíbrio antes do tratamento e do eletrólito em diferentes tempos de remediação. Analisou-se também uma amostra de catalisador virgem para utilização dos valores de branco.

Para as análises do catalisador utilizou-se o quarteamento para obtenção de amostra representativa. Esta técnica consiste de homogeneização e divisão do material em quatro partes, despreza-se as partes opostas, e realiza-se o processo consecutivamente até redução ao volume desejado para análise.

##### 3.2.1.1 *Espectroscopia de Fluorescência de Raios X*

Esta análise permite a verificação da composição das amostras e de traços (impurezas) em materiais tanto no estado sólido como no estado líquido. Foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) na Universidade Federal do Paraná em um aparelho marca Philips, modelo PW 2400. Para isto foi necessária a preparação das amostras conforme segue.

- Faz-se o quarteamento da amostra (homogeneiza-se a amostra divide-se a mesma em quatro partes iguais, e despreza-se as partes opostas até reduzir o volume até o necessário para a análise);

- Pulveriza-se aproximadamente 30g da amostra em moinho de Carbetto de Tungstênio;

- Pesa-se 7g do catalisador moído (com erro máximo de  $\pm 0,0001g$ ) e adiciona-se 20% do total da amostra de um aglomerante inerte, ou seja (para 7g de catalisador, adicionou-se 1,4g de aglomerante). A composição deste aglomerante não foi fornecida pelo laboratório;

- Homogeniza-se a mistura de catalisador e aglomerante;

- Prensa-se a mistura em uma prensa PFAFF com uma pressão de até 40 tf/cm<sup>2</sup>.

A Figura 12 apresenta as pastilhas obtidas para a análise de Fluorescência de Raio-X.

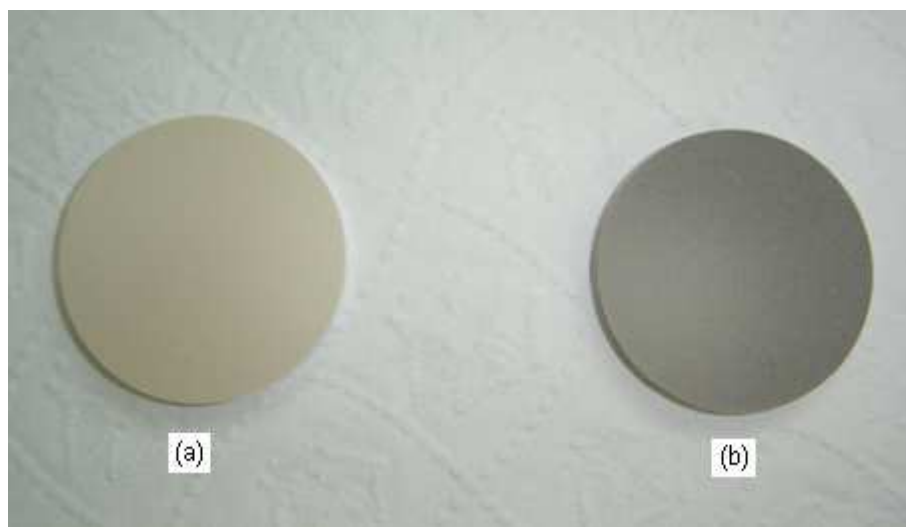


Figura 12 – (a) Pastilha de catalisador virgem (b) Pastilha de catalisador de equilíbrio.

### 3.2.1.2 Análise de perda ao fogo

Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) na Universidade Federal do Paraná. A metodologia consiste basicamente em se pesar 2 gramas de amostra em balança analítica colocando-a em estufa por 3 horas à 1000°C. Após este período pesa-se novamente a amostra, calcula-se a perda ao fogo da amostra o que indica a parcela orgânica que a amostra perde.

### 3.2.1.3 Análise de pH

Esta análise foi feita durante o experimento, a cada coleta, nos cinco pontos de amostragem do reator (tubos de teflon porosos) e nas câmaras anódica e

catódica. Com isso verificou-se a variação de pH de acordo com a mudança de condições no experimentos.

Os intervalos da análise de pH variaram de acordo com cada experimento não havendo intervalo fixo para coleta.

Utilizou-se papel indicador MERCK Acidilit® na faixa de pH de 0,5 à pH 5 com graduações de 0,5. Para tal análise tiras do papel MERCK foram cortadas de forma que entrassem em contato com o eletrólito nos orifícios do reator (pontos e câmaras). Conforme mudança de coloração e comparação com escala padrão de cor determinou-se o pH.

#### 3.2.1.4 Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS)

A análise de EDS foi realizada no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR) na Universidade Federal do Paraná. Por se tratar de procedimentos restritos aos analistas do laboratório os mesmos não são citados neste trabalho.

Os espectros obtidos caracterizarão a provável estrutura mineralógica do catalisador e indicarão as diferenças do catalisador virgem e remediado.

#### 3.2.1.5 ICP OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado)

Esta análise foi realizada em Laboratório da UM-REPAR da Petrobras. Os procedimentos desta análise são restritos aos analistas do laboratório por isso não são citados neste trabalho. Esta análise indicará a concentração do metal de vanádio na solução. Esta técnica viabilizou a análise da concentração de Vanádio, pois demanda de pequeno volume de amostra para leitura.

#### 3.2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Esta análise foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) na Universidade Federal do Paraná.

A ampliação que esta análise gera permitirá a avaliação do aspecto morfológico do catalisador podendo possivelmente indicar o grau de destruição, ou modificação na estrutura dos poros, devido ao processo de remediação aplicado.

### **3.3 Equipamentos**

Para o estudo da recuperação do vanádio foi projetada e montada uma unidade experimental apresentada na Figura 13. As partes deste reator serão melhor detalhadas no item 3.3.1 a seguir.

Além deste reator eletroquímico (ou célula eletroquímica) os experimentos utilizaram os seguintes componentes:

- Fonte marca GW, modelo 1830 D, com capacidade de 5,0 A e 30 V foi utilizada para realizar a medida e regulação do potencial elétrico contínuo;
- Bomba dosadora peristáltica marca Heidolph, modelo PD 5002, com capacidade mínima para bombeamento de 100 mL/hora;
- Multímetro digital (para a leitura de corrente aplicada ao reator);
- Reservatório de eletrólito em vidro com capacidade de 10 litros.



Figura 13 - Reator construído para o estudo.

A Figura 14 apresenta o experimento montado para tratamento com aplicação de campo. Já as Figuras 15 e 16 são referentes aos experimentos onde houve

aplicação de bombeamento junto à campo. Foi necessário deixar o reator inclinado conforme apresentado na Figura 16 de modo a possibilitar o bombeamento do eletrólito.

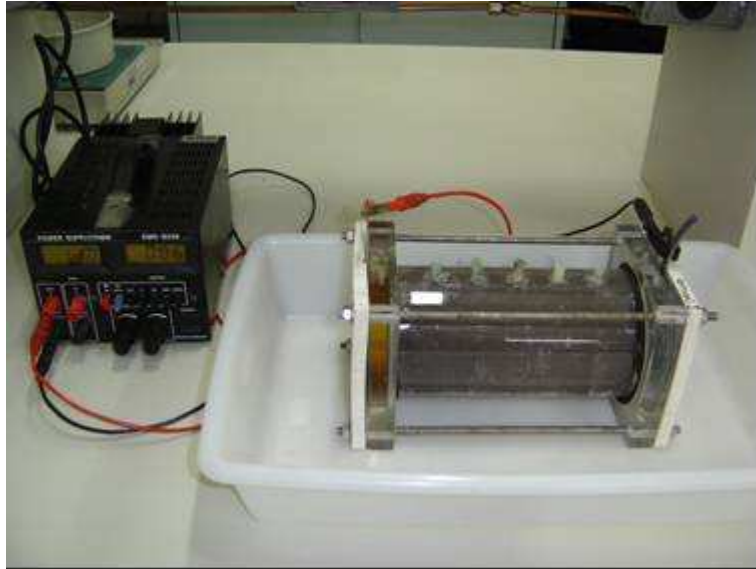


Figura 14 – Reator eletrocinético (à direita) acoplado a fonte (à esquerda).

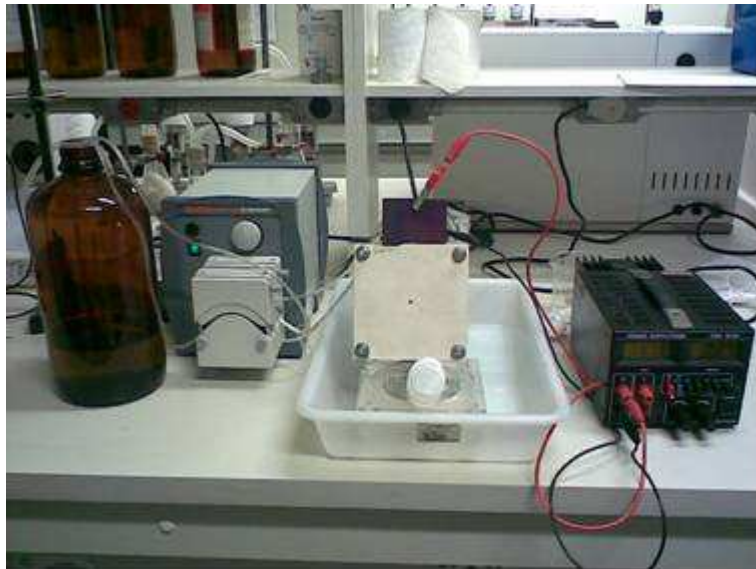


Figura 15 – Experimento montado – vista frontal – da esquerda para direita o reservatório de eletrólito, a bomba peristáltica, o reator sob bandeja e a fonte.

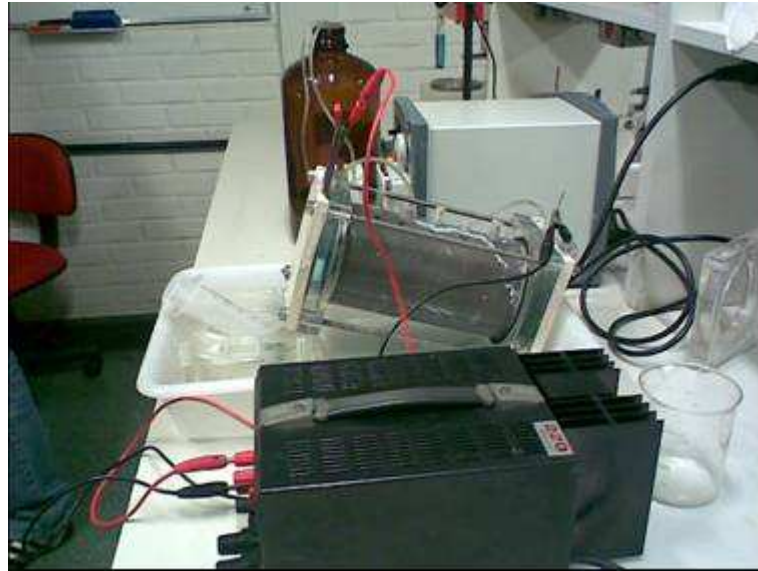
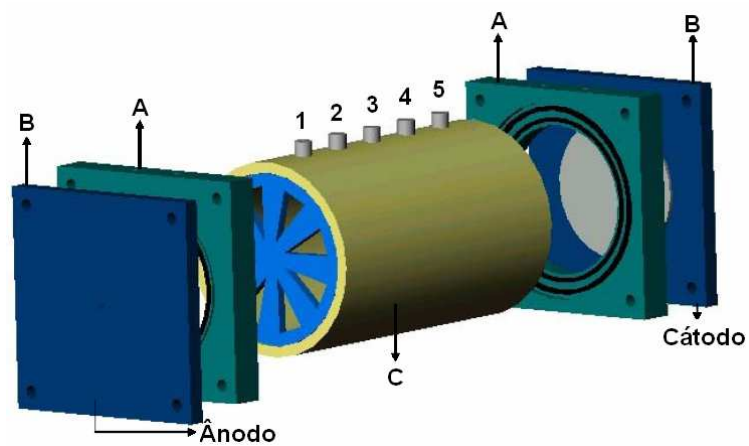


Figura 16 – Experimento montado – vista lateral.

### 3.3.1 Reator eletrocinético

O reator eletroquímico construído neste trabalho segue modelo desenvolvido por Yeung (1997). A Figura 17 apresenta uma vista dos componentes do reator expandidos.

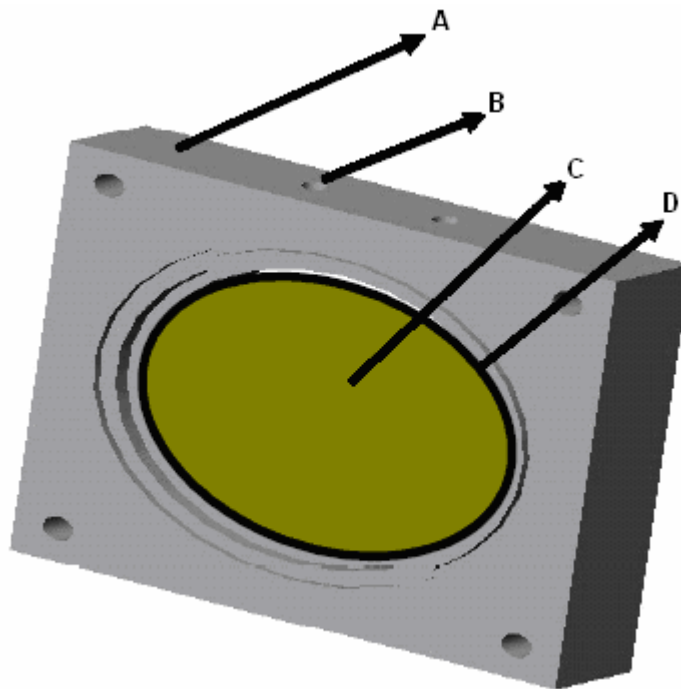


Fonte: PEDRAZZOLI, 2004.

Figura 17 - Representação do Reator Eletrocinético - (A) Câmaras de extremidade, (B) Base contendo eletrodo, (C) Corpo do reator eletrocinético, (1,2,3,4 e 5) Pontos de coleta da amostra.

O corpo do reator (C) foi construído em acrílico incolor (Figura 13 já apresentada) para visualização amostra contida, possui as seguintes dimensões: 9,5 cm de diâmetro interno e 22 cm de comprimento (volume de aproximadamente 1,3 litros). Foram feitos cinco furos no corpo do reator para inserção de tubos de teflon poroso de modo a permitir as amostragens. A vedação destes tubos foi feita com cola quente.

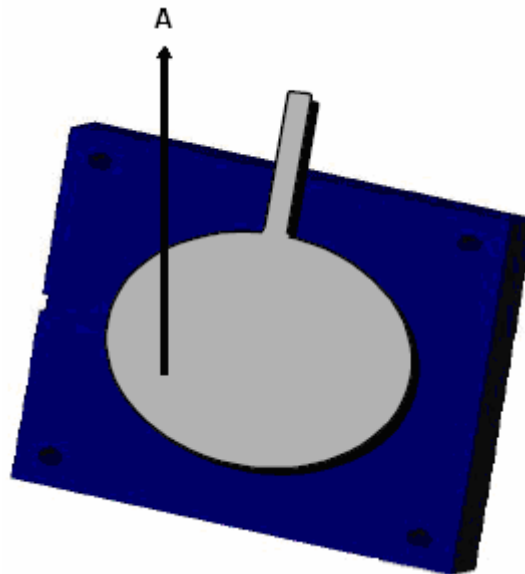
A Figura 18 representa detalhadamente uma câmara onde pode-se observar o orifício de escoamento onde o eletrólito é injetado passando pelo espaço na câmara e após entra no corpo do reator. Foi necessário utilizar papel filtro entre a câmara e corpo do reator para evitar a passagem de catalisador para câmara o que poderia atingir os eletrodos dificultando passagem de corrente.



Fonte: PEDRAZZOLI, 2004.

Figura 18 - Câmara de extremidade (A) Espaço adicional (B) Orifício de escoamento (C) Papel Filtro (D) O-ring.

Nas extremidades do reator estão localizados os eletrodos: ânodo de aço 304 e o cátodo de chumbo. A Figura 19 demonstra a base de acrílico onde os eletrodos foram implantados. As placas metálicas para os eletrodos foram cortadas em forma de raquete de modo a permitir melhor contato elétrico. A fixação destas placas metálicas (ânodo e cátodo) nas placas de acrílico foi feita utilizando cola de silicone.



Fonte: PEDRAZZOLI, 2004.

Figura 19 - Base do eletrodo (A) Placa do metal (aço-inox 304 no ânodo e chumbo correspondente no cátodo).

Foram utilizados eletrodos de aço inox 304 no cátodo e de chumbo no ânodo.

Para efeito de otimização após experimentos com os eletrodos citados realizou-se um último experimento com eletrodo de titânio no ânodo ao invés de chumbo.

Nas Figura 19 pode ser observada a existência de quatro furos nos cantos das placas ao quais são utilizados para fixação dos tirantes que mantém a câmara fechada.

### **3.4 Eletrólito suporte**

Em estudos realizados por BAPTISTA (2005) foi concluído que, para remoção de vanádio a melhor condição experimental e viável economicamente foi com lavagem ácida (eletrólito - solução de  $H_2SO_4$ ) de concentração 1,0 mol/litro junto a aplicação de campo onde o percentual de remoção do vanádio chegou a aproximadamente 89%. As concentrações de 2,0 mol/litro e 0,5 mol/litro também foram testadas, porém obtiveram resultados inferiores, sendo a remoção de 74,4% e 39,1% respectivamente.

Utilizando os resultados de BAPTISTA optou-se por ser utilizada neste trabalho apenas a concentração de 1,0mol/litro para a solução de  $H_2SO_4$  a qual



apresenta  $\text{pH} = -0,30$  e auxilia na ionização do vanádio. Isto pode ser observado Na Figura 6 (POURBAIX, 1996) está também apresentada na revisão bibliográfica.

Quanto a vazão do eletrólito BAPTISTA (2005) YEUNG *et al.* cita em seu trabalho a utilização de vazão aproximada de 20,0 mL/h porém neste trabalho não foi possível aplicar esta vazão pois a bomba utilizada apresenta a vazão mínima de 100mL/h.

### 3.5 Planejamento do experimento

A matriz de realização dos experimentos (

Tabela 4) foi planejada de forma que pudessem ser avaliados quais os parâmetros do processo interferem de forma mais significativa no rendimento.

Tabela 4 – Matriz de realização de experimentos.

| Experimento | Condições durante o experimento |                              |                    |                            |
|-------------|---------------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------------|
|             | Repouso em eletrólito*          | Lavagem ácida *<br>(100mL/h) | Aplicação de campo | Tempo total do experimento |
| 1           |                                 |                              | 48 horas           | 24 horas                   |
| 2           |                                 | 24 horas                     |                    | 24 horas                   |
| 3           |                                 | 24 horas                     | 24 horas           | 48 horas                   |
| 4           | 24 horas                        | 48 horas                     |                    | 72 horas                   |
| 5           | 24 horas                        | 24 horas                     | 24 horas           | 72 horas                   |
| 6**         | 24 horas                        | 24 horas                     | 24 horas           | 72 horas                   |

\* Eletrólito utilizado em todos experimentos foi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M  
 \*\* Experimento difere do Experimento 5 por utilizar eletrodo de titânio no ânodo.

Descrição:

Experimento 1 - Aplicação de campo durante 48 horas.

Experimento 2 - Aplicação lavagem ácida durante 24 horas.

Experimento 3 - Aplicação de apenas lavagem ácida durante as primeiras 24 horas e nas próximas 24 horas campo concomitante a bombeamento.

Experimento 4 - Catalisador em repouso em eletrólito durante 24 horas e após lavagem concomitante a campo durante 48 horas.

Experimento 5 - Catalisador em repouso em eletrólito durante 24 horas, após lavagem durante 24 horas e após lavagem concomitante a campo durante 24 horas.

Experimento 6 - Catalisador em repouso em eletrólito durante 24 horas, após lavagem durante 24 horas e após lavagem concomitante a campo durante 24 horas. Conforme ALSHAWABKEH et al. (1999), o eletrodo ânodo de grafite, titânio ou platina podem ser usados para prevenção dessa corrosão por isso neste último experimento foi utilizado um eletrodo de titânio/SnO<sub>2</sub> (titânio revestido com filme de óxido de titânio) considerado dimensionalmente estável.

### **3.6 Montagem do sistema**

A montagem do experimento compreende, considerando-se a situação mais complexa (aplicação de lavagem ácida e campo) as etapas descritas a seguir. Para o experimento com apenas aplicação de campo, desconsideram-se os tópicos relacionados ao bombeamento e para o experimento com apenas bombeamento desconsidera-se os tópicos relacionados ao fornecimento de campo ao sistema.

- a. Preenchimento do reator com catalisador (aproximadamente 850 gramas);
- b. Preparação da solução de ácido sulfúrico (eletrólito);
- c. Preenchimento do reator com eletrólito;
- d. Regular a fonte de acordo com o potencial e ajustar a corrente elétrica a ser aplicada ao sistema, ligar os eletrodos à mesma (acoplamento dos contatos elétricos da fonte com os eletrodos);
- e. Acionamento da bomba peristáltica;
- f. Ligar a fonte para fornecimento de corrente elétrica ao sistema;
- g. Coleta de amostras e análise de pH;
- h. Verificação da vazão auxílio de cronômetro e proveta.

### **3.7 Amostragens**

As amostragens para análise de pH e concentração de vanádio foram realizadas de acordo com a duração de cada experimento não havendo valores fixos. Para possibilitar comparações entre os experimentos procurou-se adotar tempos para amostragem dentre os seguintes: 2horas, 4horas, 8horas, 24horas, 26horas, 28horas, 32horas, 48horas, 50horas, 52horas, 54horas, 56horas e 72horas.

A cada coleta foi feita análise de pH nos pontos e concentração de vanádio. A análise da concentração de vanádio apresenta alto custo e, por isso, ao longo do experimento foi necessário reduzir o número de amostras analisadas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização da amostra

#### 4.1.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

O resultado da análise de espectroscopia de fluorescência apresentado a seguir na Tabela 5 indicou o grande percentual de óxido de silício e de óxido de alumínio em ambas as amostras, catalisador Virgem e catalisador de equilíbrio conforme observado na Tabela 5. Estas substâncias são os principais componentes da fase suporte do catalisador por isso apresentam-se em grande percentual.

Em relação as demais substâncias pode-se verificar que o catalisador de equilíbrio possui maior percentual de metais que o catalisador virgem, podendo-se concluir que estes metais são advindos das correntes processadas.

Quanto ao percentual inicial de Vanádio no catalisador encontrou-se nesta análise 0,18%, equivalente a uma contaminação de 1800ppm, já BAPTISTA (2005) em seu estudo encontrou contaminação de 7800ppm. Cabe salientar que a confiabilidade analítica desta análise não é apropriada, isto pois trata-se de um método semi-quantitativo. Portanto realizou-se a mesma apenas para verificar de forma abrangente a composição química do catalisador. Alguns elementos foram detectados porém o equipamento não apresentou sensibilidade suficiente para quantificação, conforme legenda da Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados da análise de espectroscopia para as amostras de catalisador virgem e de equilíbrio.

| Elemento/<br>substância            | Catalisador |            |
|------------------------------------|-------------|------------|
|                                    | Virgem      | Equilíbrio |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 28,97       | 36,75      |
| <b>Ca</b>                          | -           | <<         |
| <b>Ce</b>                          | 0,22        | 0,61       |
| <b>Co</b>                          | -           | <<         |
| <b>Cl</b>                          | <<          | -          |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,43        | 0,93       |
| <b>K</b>                           | <<          | <<         |
| <b>La</b>                          | 0,81        | 1,17       |
| <b>Na</b>                          | -           | <<         |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0,26        | -          |
| <b>Ni</b>                          | -           | 0,47       |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0,71        | 1,21       |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 49,29       | 56,12      |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 0,57        | 0,11       |
| <b>Sr</b>                          | <<          | <<         |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 0,27        | 0,42       |
| <b>V</b>                           | -           | 0,18       |
| <b>Zr</b>                          | <<          | <<         |

## LEGENDA

<< elemento/substância detectado porém não pode ser quantificado (abaixo do limite de detecção do equipamento).

- elemento/substância não detectado.

#### 4.1.2 Perda ao fogo

Conforme resultados apresentados na Tabela 6 verifica-se que o catalisador virgem sofreu maior perda ao fogo que o catalisador de equilíbrio. Isto pode ser devido à umidade residual do processo de fabricação do catalisador, ou ainda aos aditivos/componentes do catalisador. Cabe salientar que este catalisador apresenta alta área de absorção superficial, 848m<sup>2</sup>/g (Araújo *et al.*, 2006) o que dificulta a secagem do material.

Tabela 6 – Resultados da análise de perda ao fogo para as amostras de catalisador virgem e de equilíbrio.

| Análise                  | Catalisador |            |
|--------------------------|-------------|------------|
|                          | Virgem      | Equilíbrio |
| <b>Perda ao fogo (%)</b> | 18,47       | 2,03       |

#### 4.1.3 Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS)

A análise de espectroscopia foi realizada a título de verificação da alteração da conformação mineralógica do catalisador, antes da utilização no processo (virgem) e após utilização (equilíbrio).

A Figura 20 apresenta o espectro do catalisador virgem e a Figura 21 do catalisador de equilíbrio. Esses resultados apresentam grande semelhança, onde os picos coincidem em sua grande parte, porém estão melhor definidos no catalisador virgem onde são identificados 33 picos contra 20 do catalisador de equilíbrio (A relação dos picos destes apresentam-se nas Tabelas 2 e 5 do anexo 1 deste trabalho). Além disso observa-se no espectro do catalisador de equilíbrio uma linha de base com muito ruído, o que pode ser explicado pela contaminação do catalisador. Esta comparação pode ser melhor visualizada na Figura 22 – Comparação dos espectros do catalisador virgem (acima) e do catalisador de equilíbrio (abaixo).

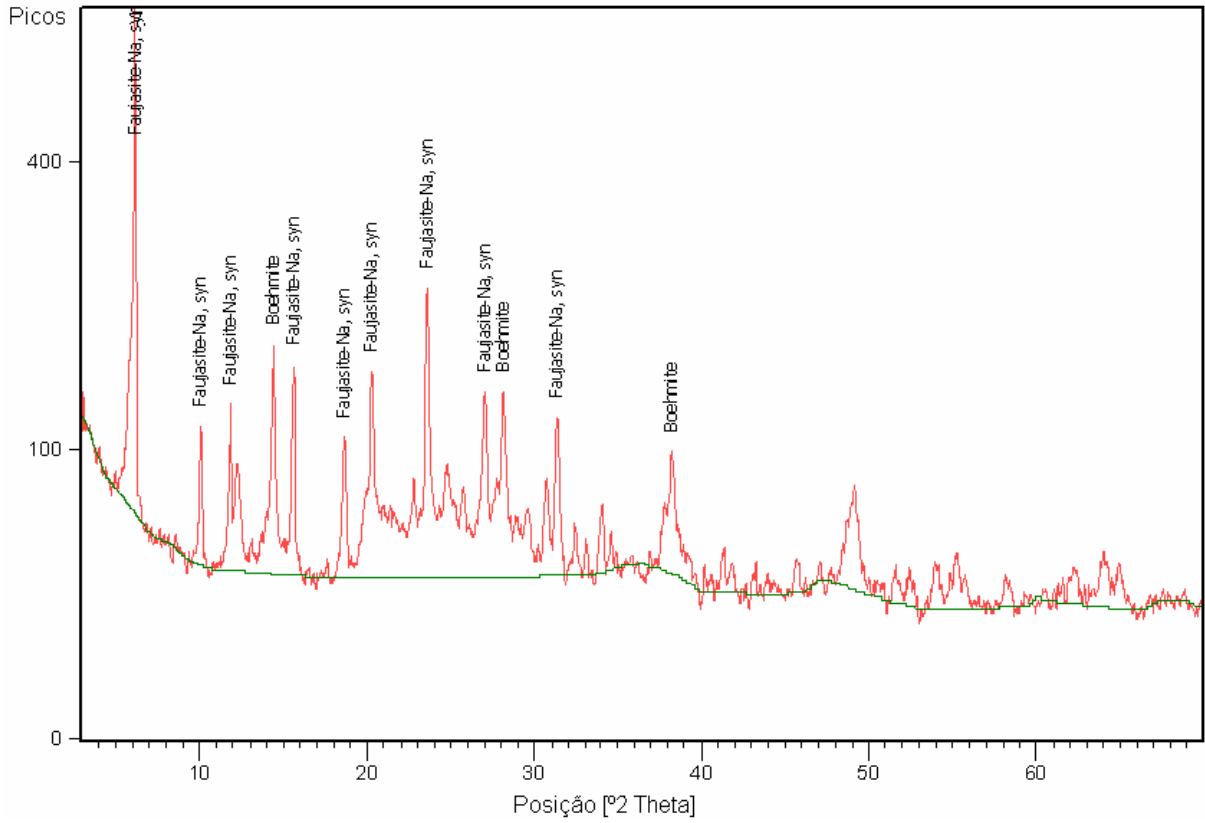


Figura 20 – Espectro EDS de uma amostra de Catalisador Virgem.

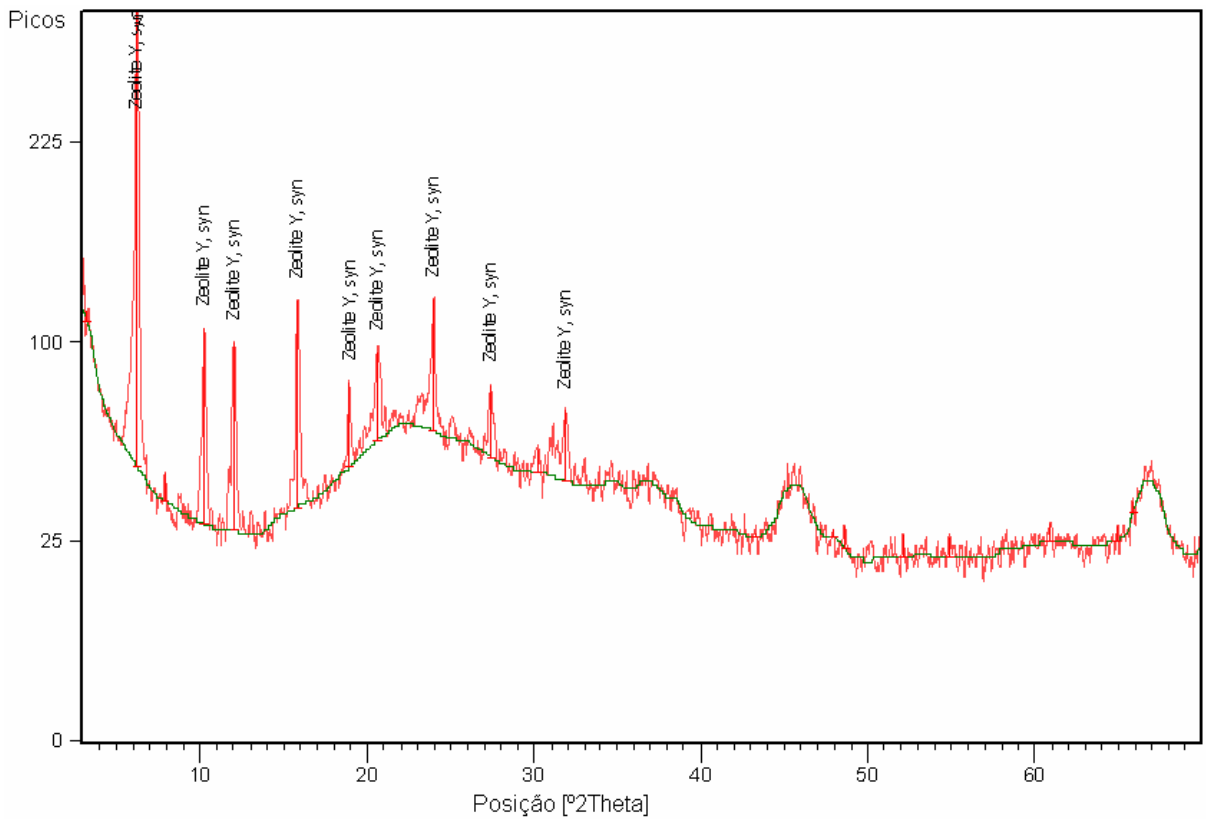


Figura 21 – Espectro EDS de uma amostra de Catalisador Equilíbrio.

Cabe salientar que a estrutura mineralógica do catalisador não é divulgada por se tratar de segredo industrial por isso esta análise apenas indica as possíveis zeólitas serem componentes da matriz catalisador.

O laboratório que realizou estas análises fez um cruzamento dos espectros obtidos com um banco de dados que sugeriu as estruturas das zeólitas (faujasita, bohemita e zeólita y) apresentadas nos picos de ambos os espectros (Figuras 20 e 21).

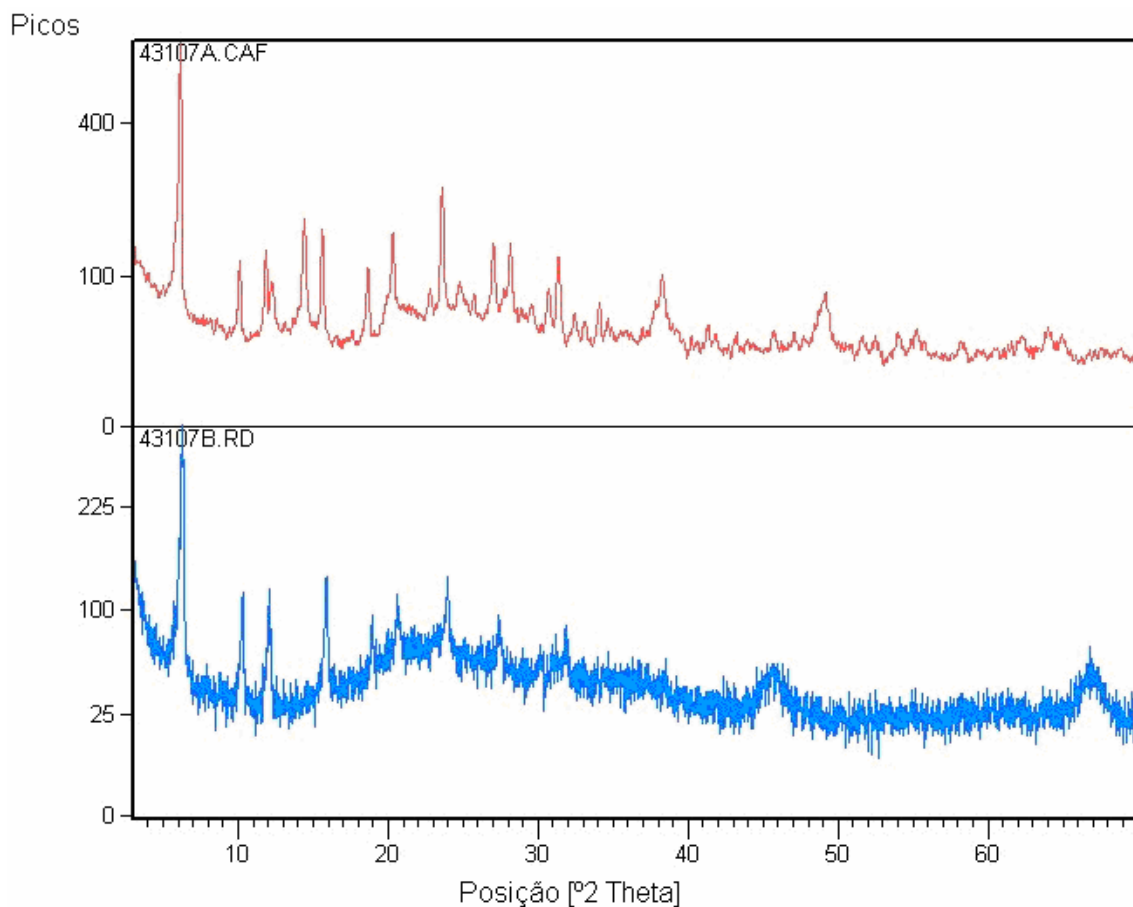


Figura 22 – Comparação dos espectros do catalisador virgem (acima) e do catalisador de equilíbrio (abaixo).

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada para as amostras de catalisador virgem (A), de equilíbrio (B) e remediado (C). Para esta última foi utilizada uma amostra do experimento 4.

BAPTISTA (2005) em seu experimento avaliou o aspecto morfológico do catalisador a fim de pesquisar o grau de destruição, ou modificação na estrutura dos



poros, devido ao processo de remediação. Ele relata que não houve modificação visível na morfologia do catalisador após processo de remediação com passagem de eletrólito suporte a base de  $H_2SO_4$ . O presente estudo ratificou este resultado.

Na Figura 23, com aumento de 130 vezes, foi observado que houve alteração da porosidade superficial das partículas de catalisador virgem e do envenenado, porém não houve diferenças visuais entre o envenenado e o catalisador remediado.

O catalisador virgem apresentou maior irregularidade na superfície e porosidade que o envenenado o qual tem sua superfície regular/lisa. Esta alteração na superfície do catalisador após utilização no processo pode ser devido ao atrito durante o processo onde ocorre desgaste regular deixando a superfície lisa e mais simétrica. Além desta alteração na superfície as partículas de menor diâmetro no catalisador virgem já não são observadas no catalisador de equilíbrio e no remediado, provavelmente, pois são arrastadas junto ao produto processado (Figura 23 e 24).

Na microscopia com aumento de 1000 vezes (Figura 25) do catalisador remediado observa-se partícula quebrada com a porosidade interna próxima a textura do catalisador virgem.

Já na microscopia de maior aumento, de 3500 vezes analisou-se a superfície das partículas de catalisador nas quais não há diferenças significativas entre o catalisador remediado e contaminado. Porém, observa-se grandes diferenças quando se compara estes com o virgem que possui uma estrutura com grande quantidade de vazios nas quais provavelmente estão localizados os sítios ativos do catalisador.

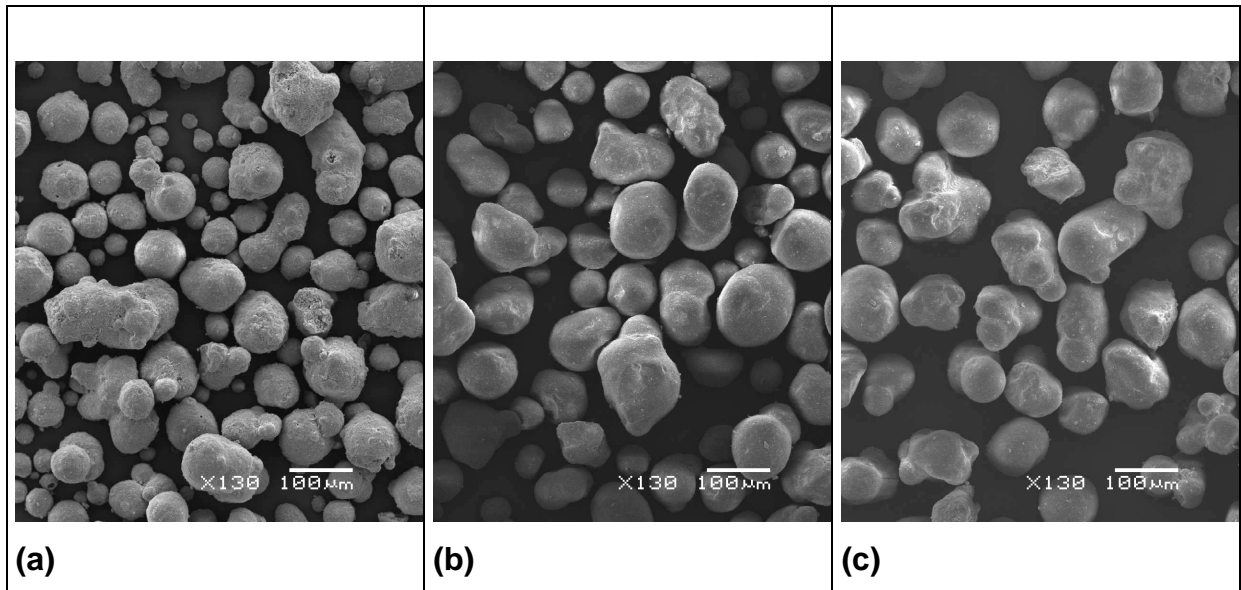


Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura - Aumento de 130X - catalisador virgem (a) catalisador “envenenado” (b) e catalisador remediado (c).

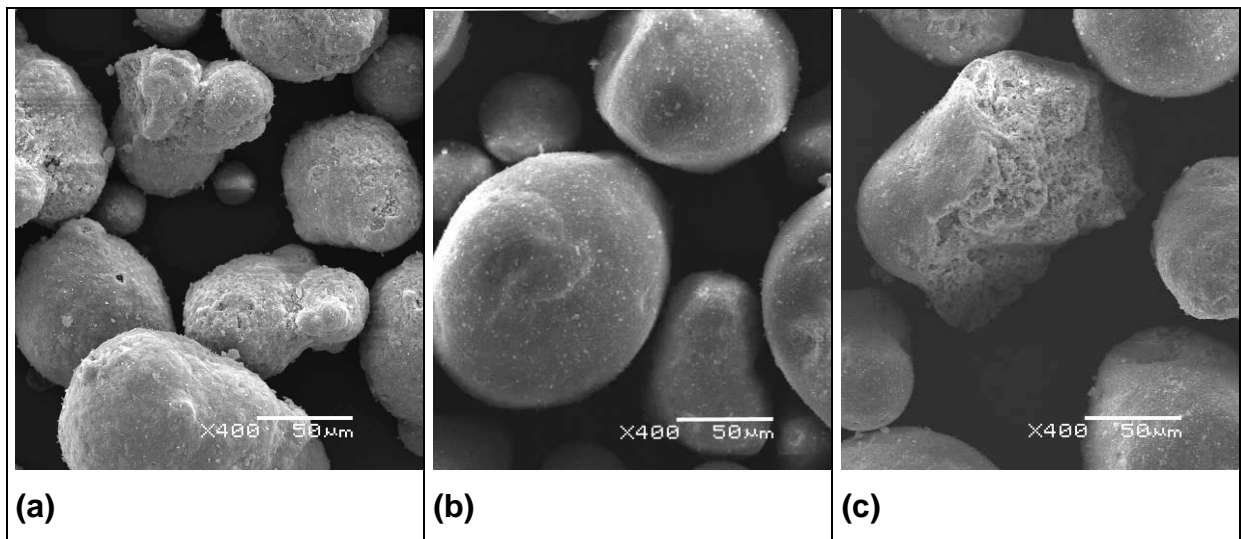


Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura - Aumento de 400X - catalisador virgem (a) catalisador “envenenado” (b) e catalisador remediado (c).

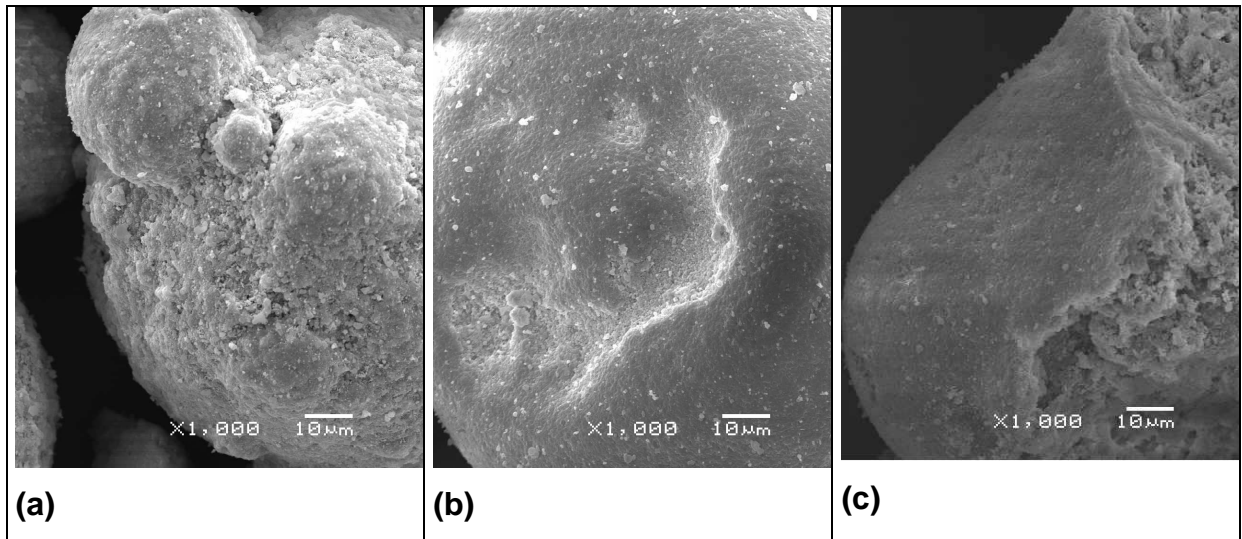


Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura - Aumento de 1000X - catalisador virgem (a) catalisador "envenenado" (b) e catalisador remediado (c).

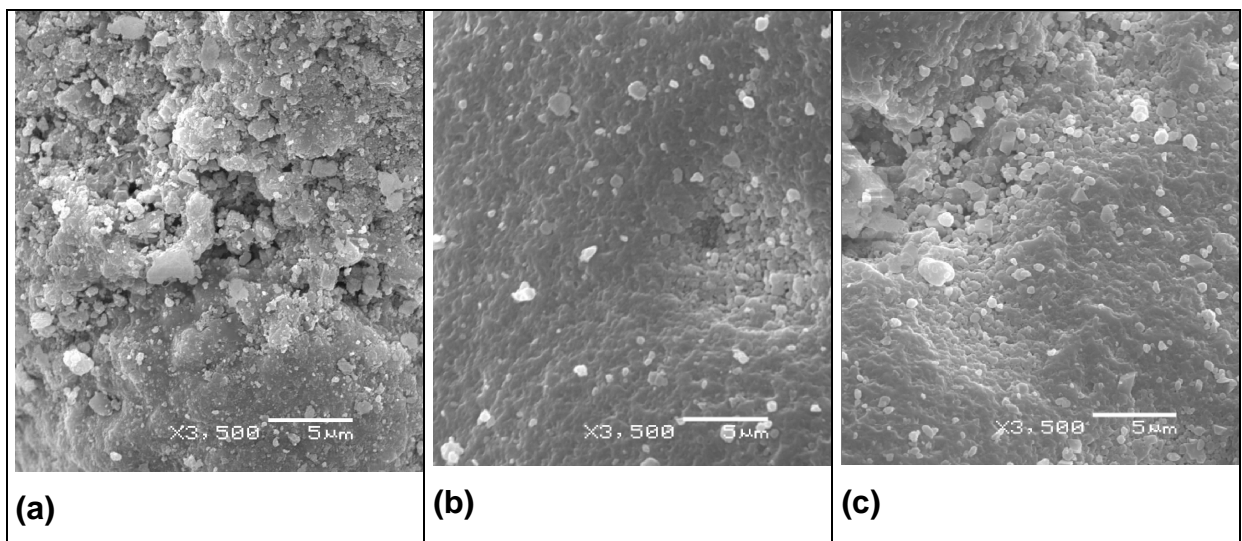


Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura - Aumento de 3500X - catalisador virgem (a) catalisador "envenenado" (b) e catalisador remediado (c).

## 4.2 Resultados dos experimentos

### 4.2.1 Experimento 1

Neste experimento foram aplicadas as seguintes condições:

- Aplicação de campo 50V/m (total de 11V para o reator com 22cm);
- Eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M;
- Duração experimento de 48 horas;
- Eletrodo de chumbo como cátodo e eletrodo de aço inox 304 como ânodo.

Durante o experimento o reator foi alimentado simultaneamente através das câmaras anódica e catódica com o Eletrólito ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1mol/l), que explica o fato do pH encontrar-se mais baixo nestas regiões e maior no ponto 3, no centro do reator (Figura 27).

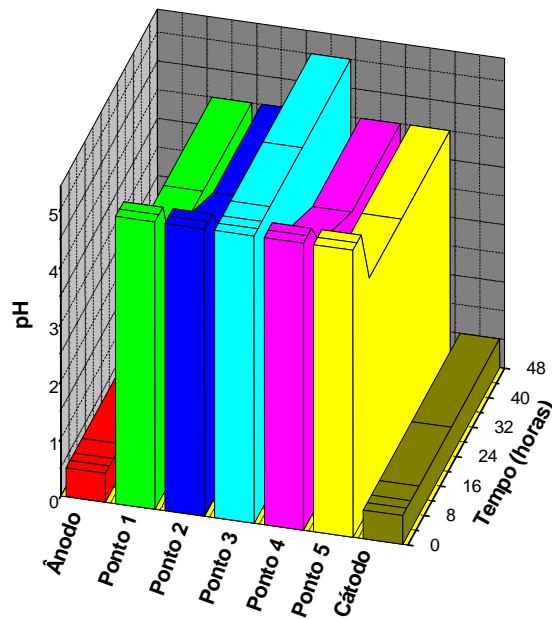


Figura 27 – Resultados do experimento 1 – pH x tempo (horas) x pontos.

Quanto à concentração de vanádio no eletrólito observa-se na Figura 28 que ocorre acréscimo em todos os pontos com o tempo. Sendo a maior concentração de vanádio na solução em 24 horas de experimento encontrada no Ponto 1, e a segunda maior no Ponto 5. Segundo Russel (1981) o íon dioxovanádio (V),  $\text{VO}_2^+$  pode estar presente em soluções fortemente ácidas, com isso supõe-se que esta espécie esteja presente no reator principalmente próximo ao ânodo, onde ocorre

aumento da acidez. Além disso após as 24 horas e com aumento da acidez na região da câmara anódica o íon  $\text{VO}_3^-$  é convertido a pentóxido de vanádio, havendo precipitação na câmara anódica. Observa-se um patamar sem acréscimo de concentração no ponto 5, nos outros pontos o comportamento é similar.

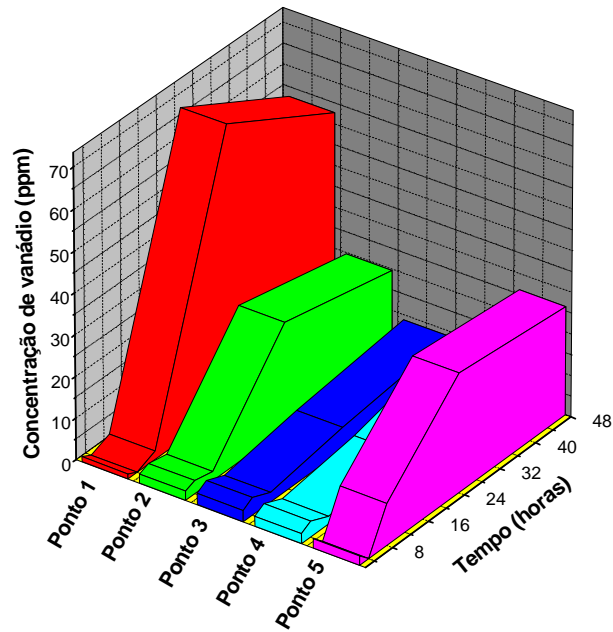


Figura 28 – Resultados do experimento 1 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) x pontos.

Durante o experimento foram observadas reações paralelas nos eletrodos, havendo atividade de corrosão na superfície do ânodo. Isto pode ser evidenciado pelas Figura 29 e 30. O eletrodo de chumbo é mais estável, pois ocorre a formação de óxidos na sua superfície protegendo-o do ataque dos íons  $\text{H}^+$ .

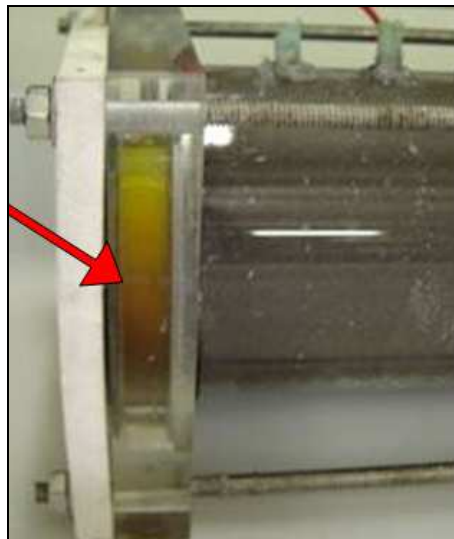


Figura 29 – Ataque ao eletrodo de aço na câmara anódica.

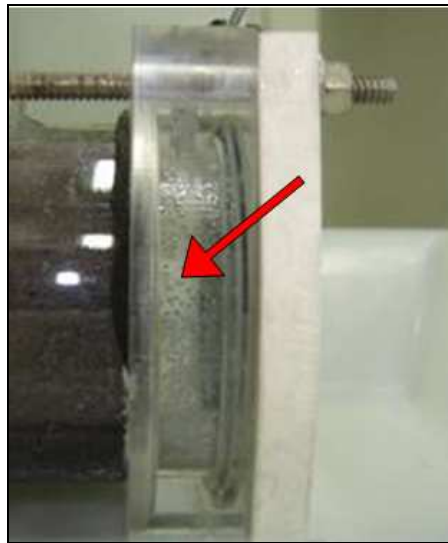


Figura 30 – Formação de H<sub>2</sub> na câmara catódica.

Durante o experimento observou-se um aumento da corrente (taxa de reação) no reator (Figura 31). Este aumento de corrente é indício de despolarização no ânodo, de aço inox, que apresenta inicialmente um filme de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passivo. Após início do processo este filme é destruído e a taxa de reação anódica aumenta.

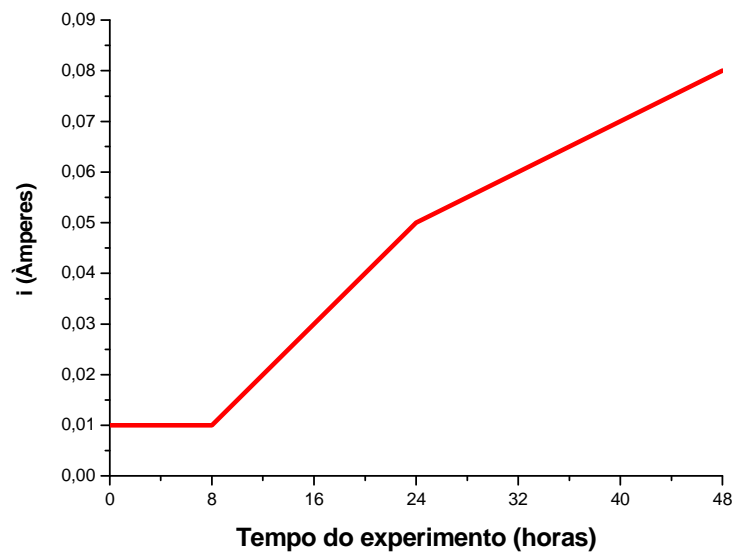


Figura 31 – Resultados do Experimento 1 – i (Âmpères) x tempo (horas).

#### 4.2.2 Experimento 2

No segundo experimento realizou-se a lavagem do catalisador com Eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 ml/litro através de bombeamento peristáltico ( $Q=100$  mL/hora) durante 24 horas.

Com o fluxo do eletrólito devido ao bombeado o pH manteve-se constante em 0,5 ao longo do reator.

Observou-se, próximo ao cátodo (ponto 5), a ocorrência de maiores concentrações de vanádio, isto pode ser explicado devido ao fluxo hidráulico que lava o contaminante. De forma qual, há aumento da dessorção de vanádio com o tempo para todas as regiões do reator.

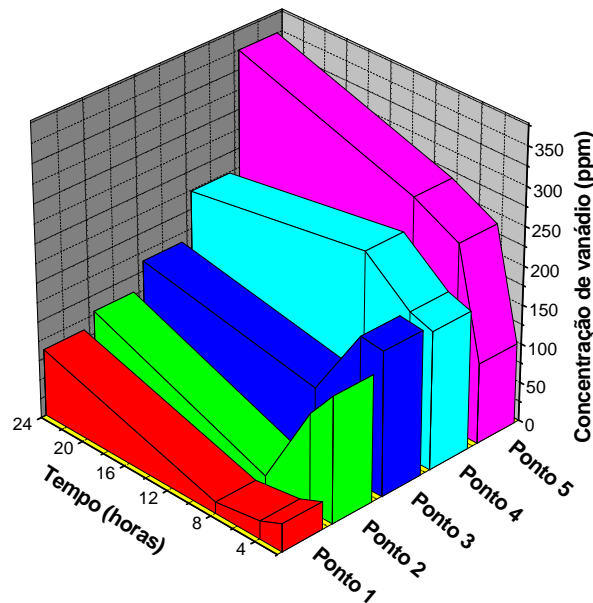


Figura 32 - Resultados do experimento 2 – Concentração de Vanádio (ppm) x tempo (horas) x Pontos.

#### 4.2.3 Experimento 3

No terceiro experimento realizou-se a lavagem do catalisador através de bombeamento peristáltico ( $Q = 100$  mL/hora) durante 24 horas, e após desligamento do bombeamento foi aplicado campo de 11V (50 V/m) na próximas 24 horas.

Devido ao alto custo de análise por ICP optou-se à partir deste experimento em fazer a análise de concentração de vanádio apenas em um dos pontos do reator.

O ponto 5 (localizado à 18 cm do ânodo e à 3 cm do cátodo) foi escolhido pois é o último ponto antes da saída da solução do reator pela câmara catódica.

O perfil do pH (Figura 33) indica aumento de valor na região próxima ao cátodo após a aplicação do campo elétrico em 24 horas.

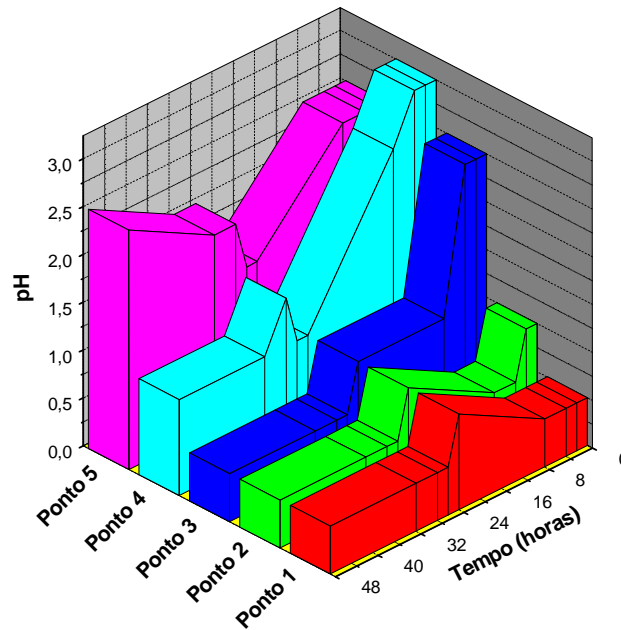


Figura 33 - Resultados do experimento 3 - pH x tempo (horas) x pontos.

Com relação à variação da concentração de vanádio no ponto 5 (Figura 34), observa-se um acúmulo de vanádio solubilizado durante as primeiras 24 horas em que o catalisador ficou submetido à lavagem com bombeamento de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Durante as primeiras 8 horas ocorre um aumento do teor de vanádio solubilizado que se mantém constante ao longo do tempo. Isto indica que há um limite de atuação do processo de lavagem com solução ácida. Cabe salientar que a solução ácida foi recirculada de forma que o teor de vanádio apenas poderia aumentar.

Com a aplicação de campo elétrico, e iniciadas as reações eletroquímicas ocorre aumento do pH em 30 horas (Figura 33) que pode causar precipitação de espécies de vanádio solubilizadas. Isto pode ter causado a queda da concentração de vanádio na solução após as 24 horas (Figura 34).



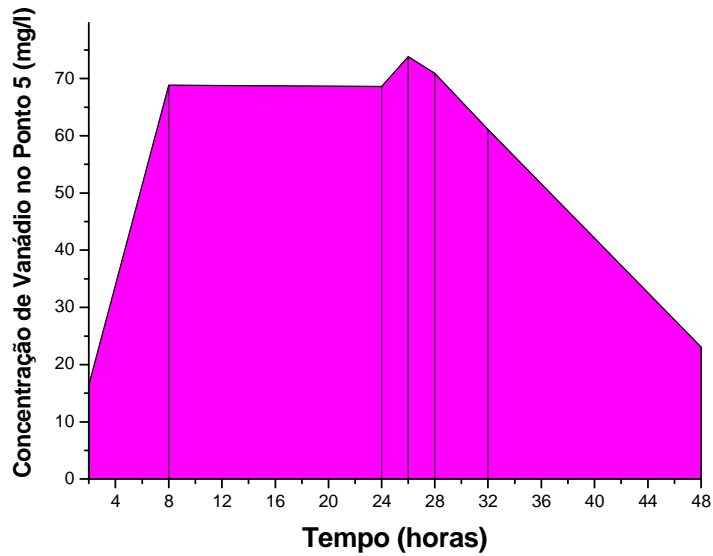


Figura 34 – Resultados do experimento 3 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) no ponto 5 do reator.

Observa-se na Figura 35 que ocorre queda da corrente durante o experimento, ou seja, da taxa de reação. Pode-se explicar isto devido a redução das reações paralelas que ocorrem próximo ao cátodo.

A taxa de reação no reator (Figura 35), se comparada ao primeiro experimento (Figura 31), onde não há bombeamento, é muito mais alta, cerca de 55 vezes maior.

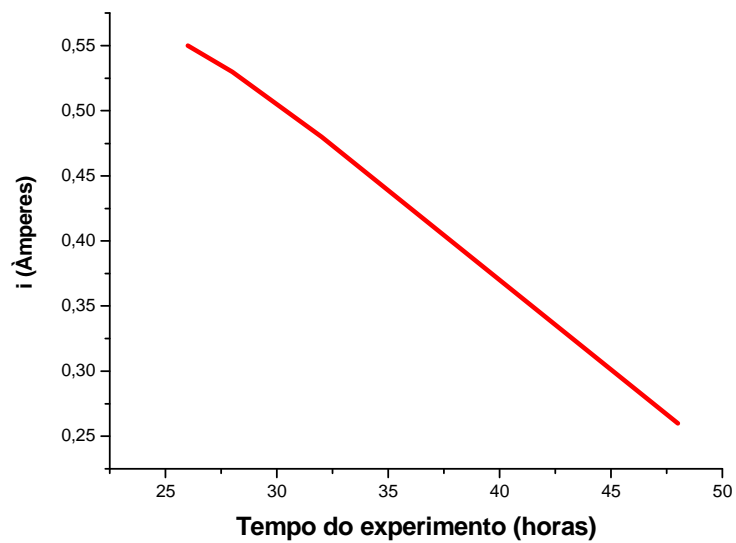


Figura 35 – Resultados do Experimento 3 –  $i$  (Âmperes) x tempo (horas).

#### 4.2.4 Experimento 4

Neste experimento o catalisador ficou em repouso com eletrólito durante 24 horas. Em seguida, aplicou-se campo de 11V (50V/m) associado a bombeamento peristáltico ( $Q=100\text{mL/hora}$ ) do eletrólito por 48 horas.

O pH apresenta-se mais alto no ponto 5, próximo a câmara catódica, isto deve-se à redução da água e geração de íons hidroxila na região (Figura 36).

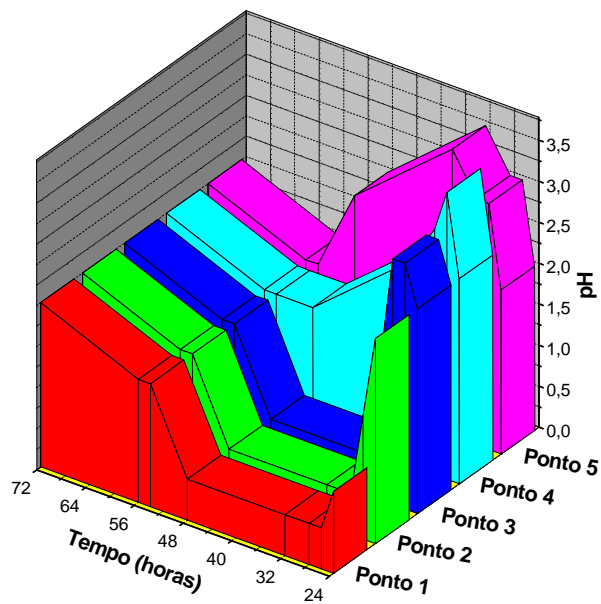


Figura 36 - Resultados do experimento 4 - pH x tempo (horas) x pontos.

Quanto à concentração de vanádio, o valor mais alto ocorre em 48 horas, sendo de  $464,5\text{mg/L}$ , havendo redução significativa após este período (Figura 37).

Observa-se de 32 à 48 horas as maiores concentrações de vanádio no eletrólito podendo-se considerar este o limite de solubilização das espécies presentes de vanádio no pH de 0,5. Com aumento de pH após 48 horas observa-se a redução na concentração de vanádio devido a formação de óxidos insolúveis, ocorrendo o esgotamento da capacidade de remoção de vanádio.

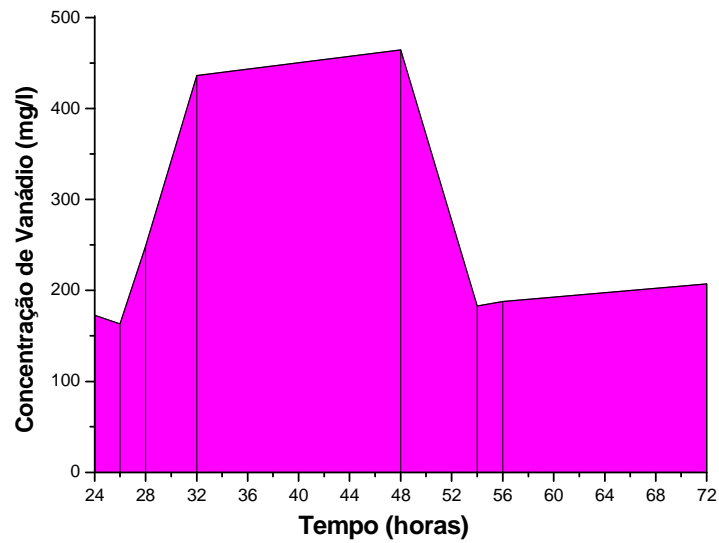


Figura 37 – Resultados do experimento 4 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) no ponto 5 do reator.

Assim como no experimento 3 ocorre queda da taxa de reação/corrente durante o experimento (Figura 38).

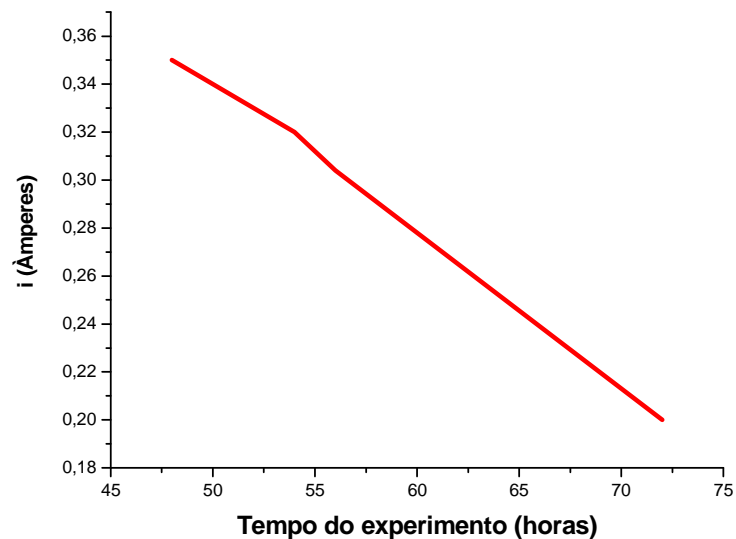


Figura 38 - Resultados Experimento 4 –  $i$  (Âmperes) x tempo (horas).

#### 4.2.5 Experimento 5

O catalisador ficou em repouso com eletrólito no reator durante 24 horas. Após este tempo aplicou-se bombeamento por 24 horas e na última etapa o bombeamento foi realizado concomitantemente à aplicação de campo elétrico.

O perfil do pH apresentou comportamento padrão, ocorrendo variação mesmo quando não estava sendo aplicado campo elétrico no reator e, mantendo-se estável em todo seu perfil (Figura 39).

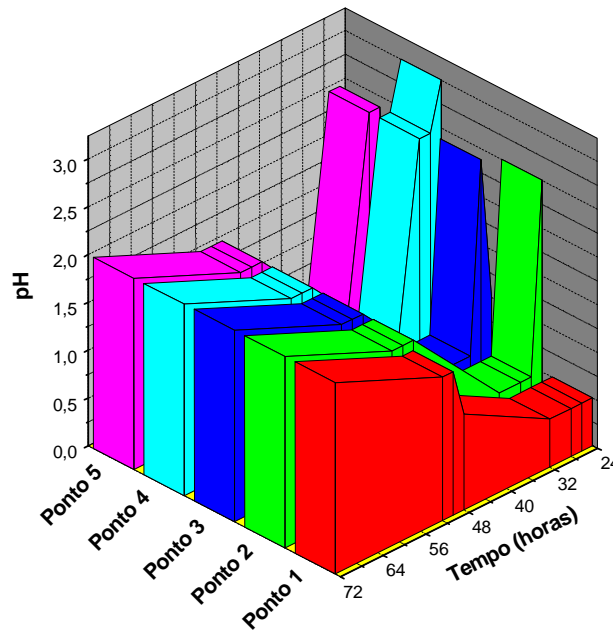


Figura 39 - Resultados do experimento 5 - pH x tempo (horas) x pontos.

As maiores concentrações de vanádio no eletrólito foram verificadas a partir de 48 horas de tratamento mostrando-se praticamente estável em torno de 170mg/L (Figura 40).

Assim como no experimento 4, ocorre um patamar. Mesmo com a recirculação de ácido não há aumento da concentração de vanádio na solução. Podendo este ser considerado o limite de solubilização (em torno de 180mg/L). Porém, há diferença em relação ao experimento anterior, pois a maior concentração de vanádio no eletrólito no experimento 4 foi de 464,50mg/L em 48 horas enquanto neste (experimento 5) foi de 186,40mg/L. Isto pode ser explicado pois no experimento anterior houve aplicação concomitante de lavagem ácida e campo o que gerou um efeito sinérgico no sistema.

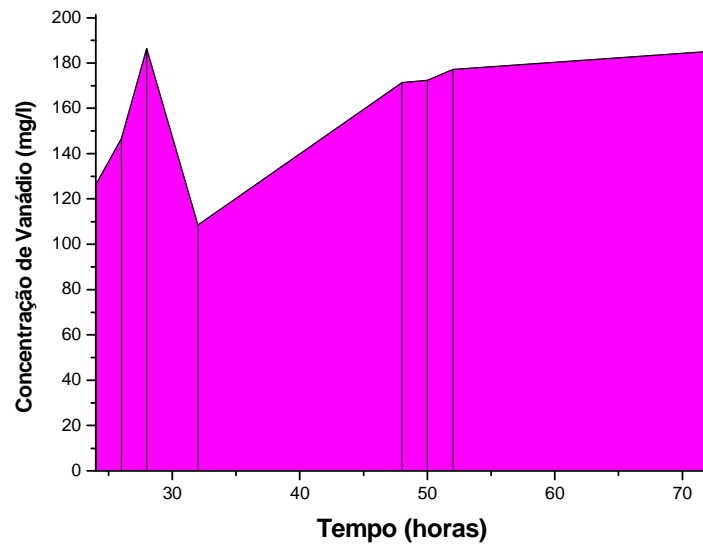


Figura 40 - Resultados do experimento 5 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) no ponto 5 do reator.

Os valores de taxa de reação obtidos foram os maiores (Figura 41). Isto indica grande incidência de reações paralelas com elevado consumo energético do processo.

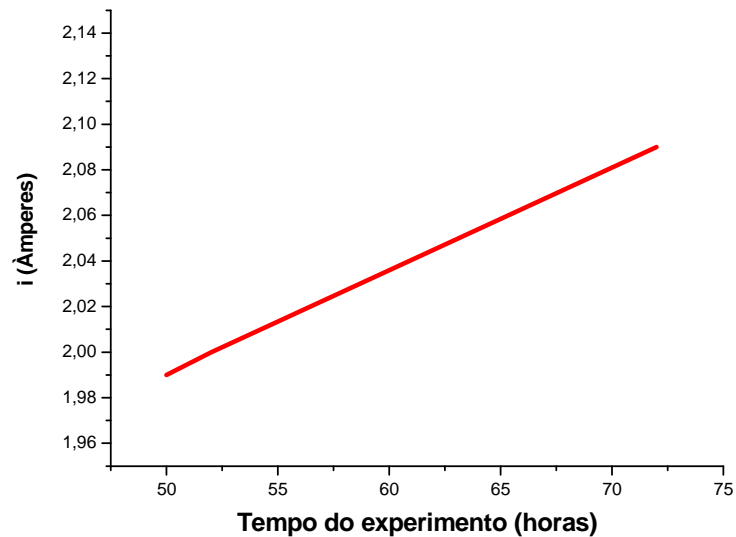


Figura 41 - Resultados do Experimento 5 –  $i$  (Âmperes) x tempo (horas).

#### 4.2.6 Experimento 6

O catalisador ficou em repouso com eletrólito no reator durante 24 horas e após aplicou-se bombeamento por 24 horas e na última etapa o bombeamento foi realizado concomitantemente à aplicação de campo. O diferencial em relação ao experimento anterior (5) foi a utilização de eletrodo de titânio/SnO<sub>2</sub> no ânodo.

O pH apresentou variações dentro do previsto. Na região mais próxima ao cátodo houve queda quando foi iniciado o bombeamento sendo seguido de incremento do pH quando passou-se a aplicar campo no reator (Figura 42).

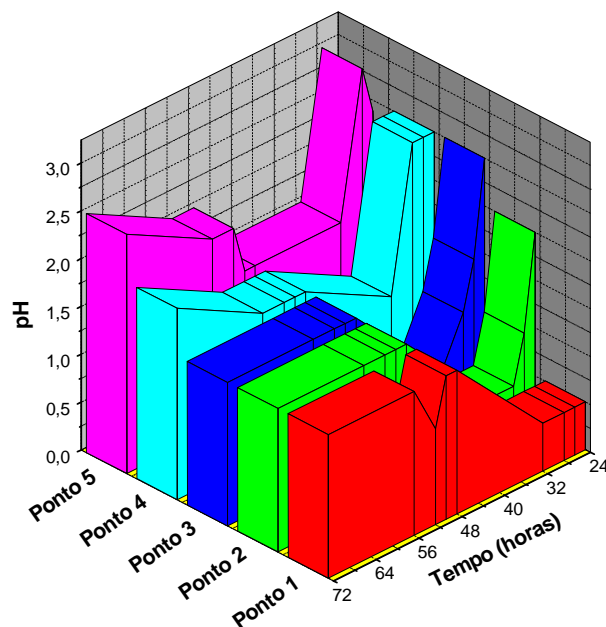


Figura 42 - Resultados do experimento 6 - pH x tempo (horas) x Pontos.

As maiores concentrações de vanádio no eletrólito foram verificadas na etapa de lavagem ácida (bombeamento) 216,3 mg/L (Figura 43). Este valor de vanádio solubilizado é atingido em 32 horas decaindo em seguida. Após a aplicação de campo (em 48 horas), a concentração de vanádio na solução aumenta.

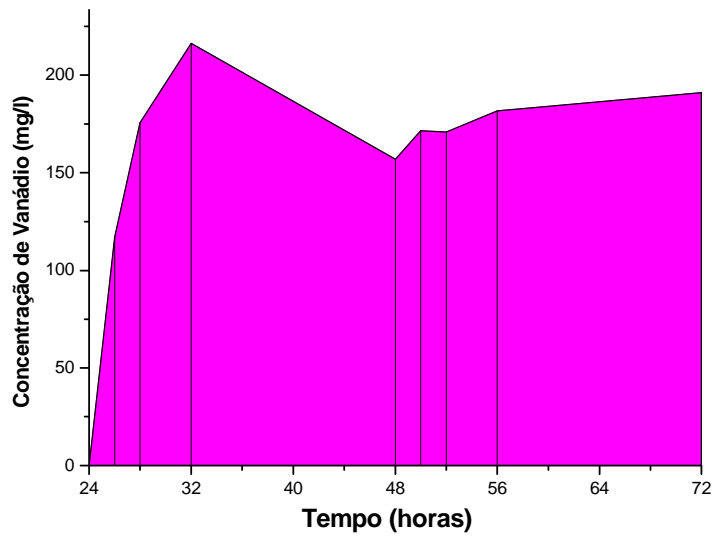


Figura 43 - Resultados do experimento 6 – Concentração de vanádio (ppm) x tempo (horas) no ponto 5 do reator.

A taxa de reação do sistema manteve-se praticamente constante ao longo do experimento, sendo um pouco mais alta que o experimento anterior. Podendo-se atribuir esta constante devido à utilização do ânodo de titânio/ $\text{SnO}_2$ , que garantiu estabilidade ao experimento.

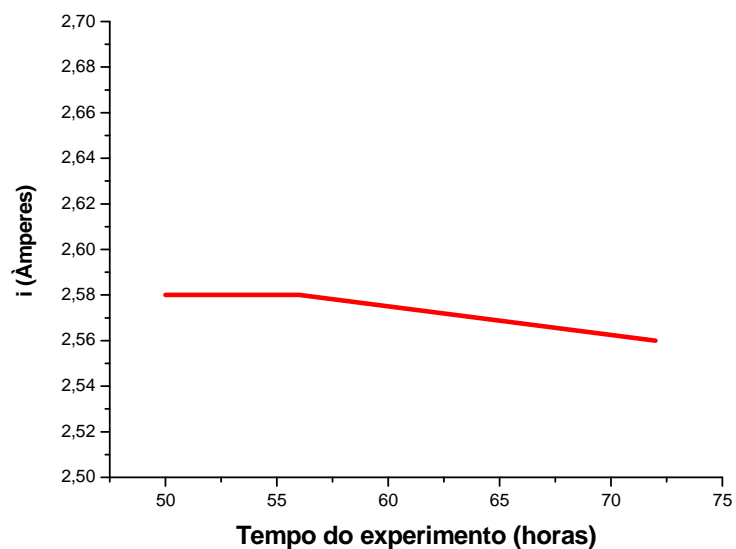


Figura 44 - Resultados Experimento 6 –  $i$  (Âmperes) x tempo (horas).

### 4.3 Comparativo dos experimentos

As Figuras 45 e 46 a seguir apresentam uma síntese dos resultados dos experimentos das análises de pH e concentração de vanádio respectivamente.

Quanto à ordem de eficiência de remoção de vanádio podemos classificar do que teve maior remoção para o menor: 4, 2, 6, 5, 3 e 1.

Os comportamentos similares dos experimentos 5 e 6 já citados também são evidenciados no gráfico (Figura 46).

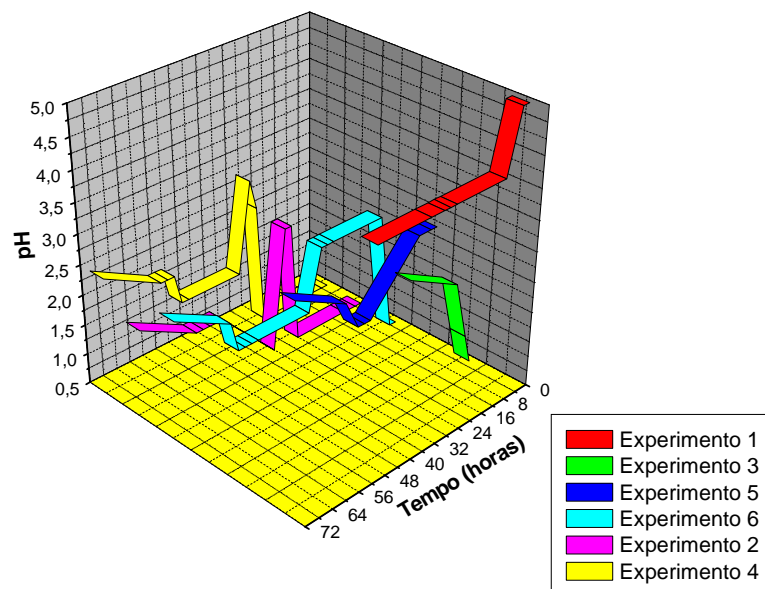


Figura 45 – Comparativos de resultados do pH durante os experimentos.



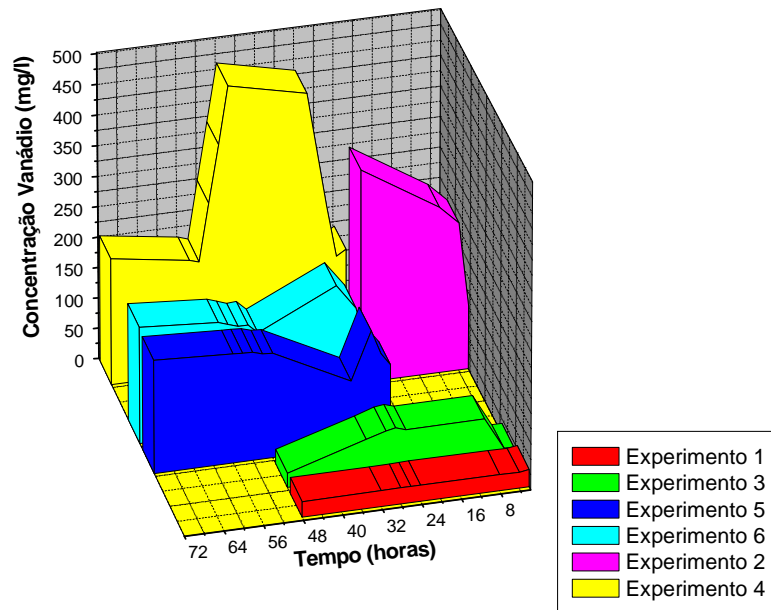


Figura 46 - Comparativo de resultados da concentração de vanádio durante os experimentos.

Observou-se que os resultados de pH são influenciados principalmente pela aplicação de campo elétrico. Na Tabela 7 – Resultados das análises de pH e concentração de Vanádio em relação às condições dos experimentos. Tabela 7 pode-se observar as influências das condições dos experimentos nos resultados das análises de pH e da concentração de Vanádio.

Nos experimentos 4, 5 e 6, onde o catalisador ficou por um período em repouso no eletrólito previamente, a concentração removida de vanádio nas 2 horas após início do tratamento (26 horas) foram maiores que as removidas nos experimentos 1, 2 e 3 em 2 horas. Isto afirma que este período de repouso aumenta a eficiência da remoção de vanádio.

Há um limite de solubilidade do vanádio, isto foi evidenciado, pois mesmo com a recirculação de eletrólito não houve acréscimo na concentração de vanádio, como exemplo a queda o experimento 4 após as 48 horas. Isto também pode ser explicado pela precipitação de vanádio nas câmaras anódica e catódica devido as alterações de pH, ácido e básico respectivamente.

Tabela 7 – Resultados das análises de pH e concentração de Vanádio em relação às condições dos experimentos.

| <b>Experimento 1</b> | <b>Aplicação de campo elétrico</b> |                                       |         |          |          |                                       |         |         |
|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---------|----------|----------|---------------------------------------|---------|---------|
| Hora amostrada       | 2 horas                            | 4 horas                               | 8 horas | 24 horas | 48 horas |                                       |         |         |
| pH                   | 5                                  | 5                                     | 4       | 4        | 4        |                                       |         |         |
| [V]                  | 1,22                               | 0                                     | 1,99    | 68,01    | 52,68    |                                       |         |         |
| <b>Experimento 2</b> | <b>Lavagem Ácida</b>               |                                       |         |          |          |                                       |         |         |
| Hora amostrada       | 2 horas                            | 4 horas                               | 8 horas | 24 horas |          |                                       |         |         |
| pH                   | 0,5                                | 0,5                                   | 0,5     | 0,5      |          |                                       |         |         |
| [V]                  | 103,17                             | 242,19                                | 271,95  | 349,8    |          |                                       |         |         |
| <b>Experimento 3</b> | <b>Lavagem Ácida</b>               |                                       |         |          |          | <b>Lavagem Ácida + Campo elétrico</b> |         |         |
| Hora amostrada       | 0h                                 | 2horas                                | 4horas  | 8horas   | 24horas  | 26horas                               | 32horas | 48horas |
| pH                   | 2,5                                | 2,5                                   | 2,5     | 2,5      | 1,5      | 1,5                                   | 2       | 2,5     |
| [V]                  | -                                  | 16,41                                 | -       | 68,85    | 68,64    | 73,82                                 | 61,12   | 23,04   |
| <b>Experimento 4</b> | <b>Repouso em eletrólito</b>       | <b>Lavagem Ácida + Campo elétrico</b> |         |          |          |                                       |         |         |
| Hora amostrada       | 24horas                            | 26horas                               | 28horas | 32horas  | 48horas  | 54horas                               | 56horas | 72horas |
| pH                   | 2                                  | 3                                     | 3       | 3,5      | 2,5      | 1,5                                   | 1,5     | 2       |
| [V]                  | 172,7                              | 163,1                                 | 248,7   | 436,2    | 464,5    | 182,9                                 | 188     | 207,1   |
| <b>Experimento 5</b> | <b>Repouso em eletrólito</b>       | <b>Lavagem Ácida</b>                  |         |          |          | <b>Lavagem Ácida + Campo elétrico</b> |         |         |
| Hora amostrada       | 24horas                            | 26horas                               | 28horas | 32horas  | 48horas  | 50horas                               | 52horas | 72horas |
| pH                   | 0,5                                | 2,5                                   | 2,5     | 0,5      | 1,5      | 1,5                                   | 1,5     | 2       |
| [V]                  | 126,3                              | 146,7                                 | 186,4   | 108,5    | 171,4    | 172,4                                 | 177,1   | 185,1   |
| <b>Experimento 6</b> | <b>Repouso em eletrólito</b>       | <b>Lavagem Ácida</b>                  |         |          |          | <b>Lavagem Ácida + Campo elétrico</b> |         |         |
| Hora amostrada       | 24horas                            | 26horas                               | 28horas | 32horas  | 48horas  | 50horas                               | 52horas | 72horas |
| pH                   | 0,5                                | 2,5                                   | 3       | 1,5      | 1,5      | 1,5                                   | 2       | 2,5     |
| [V]                  | 0                                  | 117,1                                 | 175,6   | 216,3    | 156,9    | 171,5                                 | 170,9   | 191     |

## 5. CONCLUSÃO

A viabilidade de tratamento e a recuperação do vanádio dependem da concentração deste metal no catalisador de equilíbrio. 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.

A melhor forma de tratamento verificada neste trabalho foi a que conciliou a aplicação de campo e o bombeamento durante 24 horas. Ou seja, os mecanismos de eletrosmose e convecção favorecem o tratamento por migração. A difusão (gradiente de concentração) trabalha contra o sistema, portanto a convecção pode estar compensando o efeito negativo da difusão.

A reação de redução de  $H^+$  gera regiões de pH antagônicas nos reator, pH básico no cátodo e pH ácido no ânodo, que interferem na dessorção do metal do catalisador.

A utilização de eletrodo de titânio  $SnO_2$  favoreceu a estabilidade das reações e do ânodo. Entretanto, é necessário fazer uma avaliação econômica que considere o tempo de processamento uma vez que o consumo energético foi maior.

## 6. RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- a) Verificar viabilidade de emprego do catalisador remediado como adsorvente para tratamento de efluentes com metais pesados, análises como área superficial após tratamento eletrocinético podem contribuir para esta verificação.;
- b) Realizar análise de lixiviação no catalisador remediado para verificar se houve redução do potencial de contaminação do mesmo para o meio ambiente;
- c) Realizar análise do teor de contaminação do catalisador antes e após a remediação para fazer o balanço de massa, para tal é necessário desenvolver também uma metodologia para digestão do mesmo.
- d) Utilizar planejamento fatorial. Realizar projeto de experimentos e análise de significância estatística dos resultados;
- e) Obter perfis de variação de teor do contaminante com o tempo gerando modelos com equações;
- f) Utilizar wattímetro e avaliar o consumo energético do reator.

## REFERÊNCIAS

- ABADIE, E. **Processo de Refinação**. Rio de Janeiro: IBP (Instituto Brasileiro de Petróleo), 2002.
- ACAR, Y. B.; GALE, R. J.; ALSHAWABKEH, A. N.; MARKS, R. E. ; PUPPALA, S. ; BRICKA, M.; PARKER, R. Electrokinetic remediation : basics and technology status. **Journal of hazardous materials**, v. 40, n.2, p.117-137, 1995.
- ACAR, Y. B.; PUPPALA, S. K.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J.; BRICKA, M. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. **Journal of hazardous materials**, v.55, n.1-3, p.203-220, 1997.
- AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S.; AGUIAR, R. M. Reciclagem Química de Zeólitas Comerciais Desativadas. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 315-319, 2004.
- AFONSO, J. C.; AGUIAR, R. M.; SILVA, G. C. O problema do descarte de catalisadores industriais de hidrotreatamento. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro, v. (3/4), p.325 – 333, julho/dezembro, 2003.
- AFONSO, J. C. **Processamento de Catalisadores Industriais**. Rio de Janeiro: Departamento de Química Analítica – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.
- ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R. Practical Aspects In-Situ Electrokinetic Extraction. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, n. 1, p. 27-35, January, 1999.
- ARAÚJO, A. S; ANDRADE, A. C.C.; LIMA, W.S.; GRAU, J.M; RODRIGUES, M.G.F. Desempenho de catalisadores PT/USY na reforma de n-octano. In: CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 26, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. **Resumos**...Foz do Iguaçu, 2006. Disponível em: < <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-302-117.pdf>>. Acesso em 01 mar. 2007.
- BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética**. 2005. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2005.
- BAUGIS, G. L. ; CASTRO, F. R. ; MENEZES, S. M. C. ; QUNI, J. G. ; OLIVEIRA, W. Avaliação do Emprego de Terras Raras como Passivadores de Vanádio em FCC. In: Congresso de Catálise do Mercosul, 1, 2001, Bento Gonçalves, RS. **Resumos**.. Bento Gonçalves, 2001, p.1104.
- BISWAS, J., MAXWELL, I.E. Recent Process and Catalyst Related Developments in Fluid Catalytic. **Applied Catalysis**, v. 63, n.2, p.197-258, 1990.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. Nova Iorque: Wiley, 1974.

BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**, 2nd ed, Oxford: Clarendon, 1987.

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

CHANG, T. Worldwide refining capacity creeps upward, most growth in Asia-Pacific. **Oil & Gas Journal**, v. 97, n. 51, p. 41-44, 1999.

CHANG, T. Petrobras implements \$29 million refining-technology program. **Oil and Gas Journal**. Edição especial, mar. 22, p.63-70, 1999.

CHEN, H. L.; TSENG, Y. S.; HSU, K. C. Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, n. 6, pp. 657-664, 2003.

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

CRC Handbook of Chemistry and Physics. 56<sup>th</sup> edition. Houston: CRC Press, 1976.

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

DOORYHEE E. ; CATLOW C. R. A. ; COUVES J. W. ; MADDOX P. J. ; THOMAS J. M. ; GREAVES G. N. ; STEEL A. T. ; TOWNSEND R. P. A study of cation environment and movement during dehydration and reduction of nickel-exchanged zeolite Y by X-ray absorption and diffraction. **Journal of physical chemistry**, v. 95, n. 11, p. 4514-4521, 1991.

EPA - Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Recent Developments for in Situ Treatment of Metal Contaminated Soil. Technology Innovation Office, Washington, 1997. Disponível em: <http://www.epa.gov/tio/download/remed/metals2.pdf>> Acesso em 01 mar. 2007.

EL-SHAKRE, M. E.; SALEH M. M. ; EL-ANADOULI B. E. ; ATEYA B. G. Applications of porous flow-through electrodes. V. Electrowinning of zinc from flowing alkaline zincates at pecked-bed electrodes. **Journal Electrochemistry Society**, V. 141, N. 2, p. 441-447, 1994.

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

LAI, Y. D.; LIU J.C. Leaching Behaviors of Ni and V from Spent Catalyst. **Journal of Harzadous Materials**. v. 53, n. 1-3, p. 213-224, 1997.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 216f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2001.

MARTÍNEZ, L.M. **A Indústria do Petróleo**. Série Panorama Setorial. São Paulo: Gazeta Mercantil, abril de 1999.

MARTINS, C. A. **Introdução da Concorrência e Barreiras à Entrada na Atividade de Refino de Petróleo no Brasil**. 2003. 129f. Dissertação (Mestrado em Economia) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

NAN S.; FANG, H.Y.; CHEN, Z.H.; LIU, F.S. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1773-1783, 2000.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo**. 4ª. ed. Rio de Janeiro: Livro Técnico, 1983.

ODDONE, R., PINTO, A. C. Perspectives of crude oil production and quality. In: Petrobras International Seminar of Heavy Crude Oil Processing, 2002, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Petrobras, 2002. 1 CD-ROM.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the environment. **Journal of applied electrochemistry**. V. 24, n.11, p.1077-1091, 1994.

REDDY, K.R.; SHIRANI, A. B. Electrokinetic Remediation of Metal Contaminated Glacial Tills. **Geotechnical and Geological Engineering Journal**, v. 15, n. 1, p.3-29, 1997.

RIBEIRO, F. A. F. 2005, 116f. **Carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos do seu comportamento químico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5a. ed., vol. A28. Weinheim: B. Elvers e S. Hawkins, eds., 1996.

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

SCHMIDT, C. A. B. **Aplicação de técnica eletrocinética em laboratório a dois tipos de solos argilosos**. 336f. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SHELDON, R. A. In: World Congress on Oxidation Catalysis, 3, 1997. **Anais...** Amsterdam: Elsevier, 1997.

SHREVE, R.N.; BRINK JR. J.A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1980.

SISSOM, L. E.; PITTS, D. R. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1988.

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

YEUNG, A. T.; SCOTT, T. B.; GOPINATH, S.; MENON, R. M.; HSY, C. Design, Fabrication, and Assembly of an Apparatus for Electrokinetics Remediation Studies. **Geotechnical Testing Journal**, v. 20, n. 2, p. 199-210, 1997.

YEUNG, A. T.; MENON, RM. Electrokinetic Remediation . 2. Theoretical model. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, v. 123, n. 11, p. 1078-1080, 1997

YEUNG, A. T.; HSU, C. N.; MENON, R. M. Physicochemical Soil-Contaminant Interactions During Electrokinetic Extraction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 55, n. 1-3, p. 221-237, 1997.

YEUNG, A.T.; DATLA, S. Fundamental Formulation of Electrokinetic Extraction of Contaminants from Soil: Reply. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 33, n. 4, p. 682-684, 1996.

YEUNG A.T.; SHANG, JQ. Impact of System Chemistry on Electroosmosis in Contaminated Soil. **Journal Of Geotechnical Engineering**. v. 122, n. 3, p 251-252, 1996.

YOUNG, R.N.; MOHAMMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. **Principles of contaminant transport in soils**. Amsterdam: Elsevier, 1992.



**ANEXOS**  
**ANEXO 1 - Resultados analíticos de EDS (Espectroscopia de Dispersão de Elétrons)**

Tabela 1 – Condições de análise na Espectroscopia de Dispersão de Elétrons para amostra de catalisador virgem.

| Condições de análise                     |                                |
|--|--------------------------------|
| Identificação da amostra:                | 431/ 07 A (CATALIZADOR VIRGEM) |
| Instrumento utilizado                    | Philips Analytical X-Ray B.V.  |
| Software                                 | PC-APD, Diffraction software   |
| Medição realizada em:                    | 10/8/2007 15:22                |
| Dados brutos origem                      | PHILIPS-binary (scan) (.RD)    |
| Scan Axis                                | Gonio                          |
| Posição inicial [°2th.]                  | 3,01                           |
| Posição final [°2th.]                    | 69,99                          |
| Tamanho estágio [°2th.]                  | 0,02                           |
| Tempo de digitalização da etapa [s]      | 0,5                            |
| Tipo de Digitalização                    | CONTINUOUS                     |
| Offset [°2th.]                           | 0                              |
| Desvio tipo guilhotinados                | Fixed                          |
| Tamanho do Divergence fenda [°]          | 0,0833                         |
| Irradiado Comprimento [mm]               | 10                             |
| Modelo Comprimento [mm]                  | 10                             |
| Tamanho Fenda [mm]                       | 0,2                            |
| Medição de temperatura [°C]              | 0                              |
| Material do ânodo                        | Cu                             |
| Configurações Gerador                    | 40 kV, 40 mA                   |
| Tipo difractômetro                       | PW1710                         |
| Número difractômetro                     | 1                              |
| Goniômetro Raio [mm]                     | 173                            |
| Dist. Centrar-Diverg. Guilhotinados [mm] | 91                             |
| Feixe incidente monocromador             | No                             |

Figura 1 – Espectroscopia de Dispersão de Elétrons de amostra do catalisador virgem.

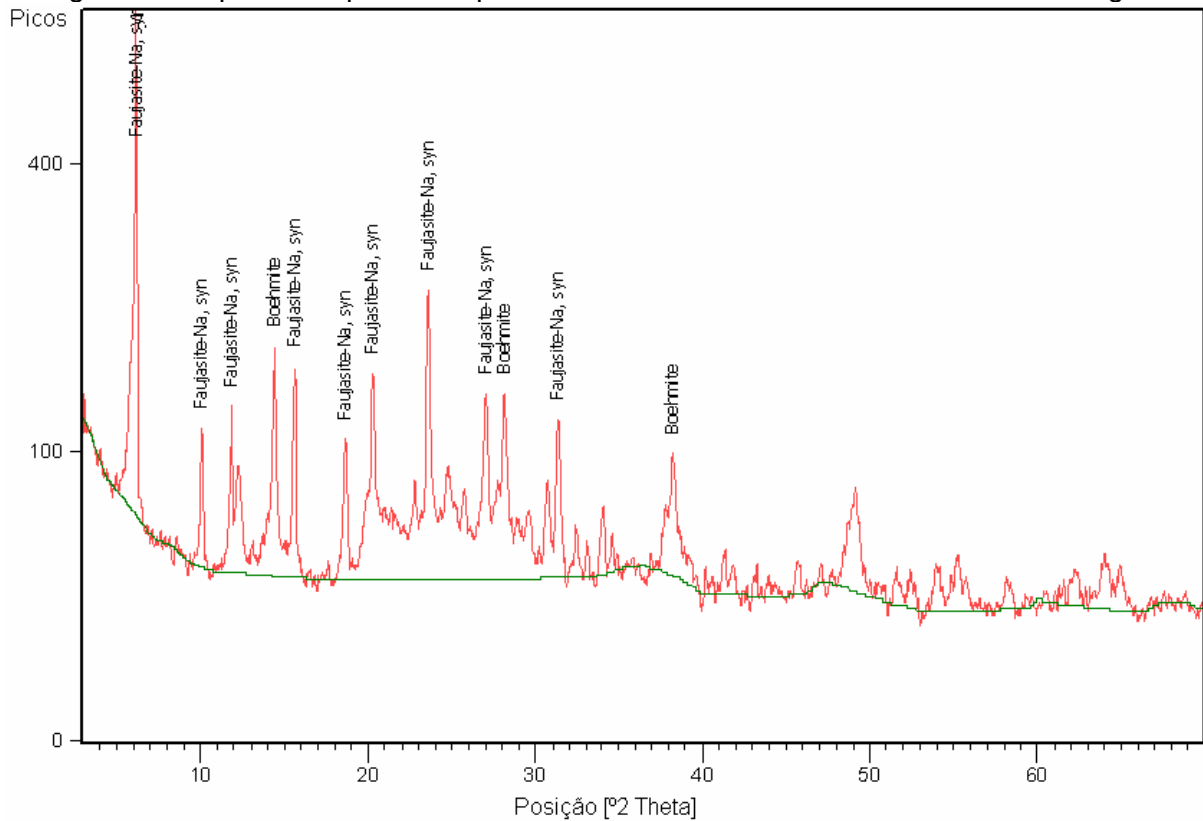


Tabela 2 - Lista de prováveis compostos na amostra de catalisador virgem.

| Código Ref. | Nome Composto     | Fórmula Química  |
|-------------|-------------------|--|
| 38-0239     | Faujasite-Na, syn | Na <sub>1.88</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4.8</sub> O <sub>13.54</sub> 9 H <sub>2</sub> O |
| 05-0190     | Boehmite          | Al <sub>2</sub> ( O O H ) <sub>2</sub>   |

Tabela 3 – Lista de picos do espectro da amostra de catalisador virgem.

| Posição<br>[ $2\theta$ .] | Altura<br>[cts] | FWHM<br>[ $2\theta$ .] | d-espaco<br>[Å] | Rel. Int.<br>[%] |
|---------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------|
| 6,1529                    | 584,10          | 0,1574                 | 14,36490        | 100,00           |
| 10,1025                   | 81,27           | 0,1378                 | 8,75599         | 13,91            |
| 11,8521                   | 99,96           | 0,1378                 | 7,46709         | 17,11            |
| 12,2408                   | 57,55           | 0,2165                 | 7,23083         | 9,85             |
| 14,4209                   | 153,77          | 0,1771                 | 6,14221         | 26,33            |
| 15,6075                   | 135,26          | 0,1968                 | 5,67780         | 23,16            |
| 18,6427                   | 77,69           | 0,1771                 | 4,75972         | 13,30            |
| 20,3091                   | 130,83          | 0,1574                 | 4,37277         | 22,40            |
| 22,7932                   | 48,67           | 0,1574                 | 3,90152         | 8,33             |
| 23,5990                   | 212,97          | 0,1968                 | 3,77009         | 36,46            |
| 24,7883                   | 57,59           | 0,3542                 | 3,59184         | 9,86             |
| 25,7221                   | 43,88           | 0,1968                 | 3,46353         | 7,51             |
| 27,0097                   | 113,62          | 0,1968                 | 3,30126         | 19,45            |
| 28,1350                   | 113,30          | 0,1771                 | 3,17173         | 19,40            |
| 29,5563                   | 32,15           | 0,2755                 | 3,02237         | 5,50             |
| 30,7059                   | 50,44           | 0,1968                 | 2,91179         | 8,63             |
| 31,3474                   | 91,44           | 0,1771                 | 2,85365         | 15,65            |
| 32,4372                   | 22,89           | 0,1968                 | 2,76022         | 3,92             |
| 33,1056                   | 15,18           | 0,2755                 | 2,70600         | 2,60             |
| 34,0794                   | 32,64           | 0,2362                 | 2,63087         | 5,59             |
| 38,2673                   | 65,71           | 0,1574                 | 2,35205         | 11,25            |
| 41,3466                   | 17,44           | 0,2755                 | 2,18372         | 2,99             |
| 43,1786                   | 7,66            | 0,2362                 | 2,09521         | 1,31             |
| 45,7118                   | 11,90           | 0,2755                 | 1,98483         | 2,04             |
| 49,1170                   | 45,08           | 0,3149                 | 1,85490         | 7,72             |
| 51,6000                   | 12,85           | 0,2755                 | 1,77133         | 2,20             |
| 52,4569                   | 10,36           | 0,4723                 | 1,74439         | 1,77             |
| 54,0177                   | 15,39           | 0,3936                 | 1,69762         | 2,64             |
| 55,2206                   | 20,27           | 0,2362                 | 1,66345         | 3,47             |
| 58,2191                   | 10,29           | 0,4723                 | 1,58472         | 1,76             |
| 62,2773                   | 12,42           | 0,4723                 | 1,49086         | 2,13             |
| 64,0325                   | 19,37           | 0,3936                 | 1,45416         | 3,32             |
| 64,9310                   | 14,43           | 0,5760                 | 1,43501         | 2,47             |

Tabela 4 – Condições de análise na Espectroscopia de Dispersão de Elétrons para amostra de catalisador de equilíbrio.

| Condições de análise                       |                                      |
|--|--------------------------------------|
| Identificação da amostra:                  | 431/07 B (catalisador de equilíbrio) |
| Instrumento utilizado                      | Philips Analytical X-Ray B.V.        |
| Software                                   | PC-APD, Diffraction software         |
| Medição realizada em:                      | 10/8/2007 16:00                      |
| Dados brutos origem                        | PHILIPS-binary (scan) (.RD)          |
| Scan Axis                                  | Gonio                                |
| Posição inicial [ $^{\circ}$ 2th.]         | 3,01                                 |
| Posição final [ $^{\circ}$ 2th.]           | 69,99                                |
| Tamanho estágio [ $^{\circ}$ 2th.]         | 0,02                                 |
| Tempo de digitalização da etapa [s]        | 0,5                                  |
| Tipo de Digitalização                      | CONTINUOUS                           |
| Offset [ $^{\circ}$ 2th.]                  | 0                                    |
| Desvio tipo guilhotinados                  | Fixed                                |
| Tamanho do Divergence fenda [ $^{\circ}$ ] | 0,0833                               |
| Irradiado Comprimento [mm]                 | 10                                   |
| Modelo Comprimento [mm]                    | 10                                   |
| Tamanho Fenda [mm]                         | 0,2                                  |
| Medição de temperatura [ $^{\circ}$ C]     | 0                                    |
| Material do ânodo                          | Cu                                   |
| Configurações Gerador                      | 40 kV, 40 mA                         |
| Tipo difractómetro                         | PW1710                               |
| Número difractómetro                       | 1                                    |
| Goniómetro Raio [mm]                       | 173                                  |
| Dist. Centrar-Diverg. Guilhotinados [mm]   | 91                                   |
| Feixe incidente monocromador               | No                                   |

Figura 2 – Espectroscopia de Dispersão de Elétrons de amostra do catalisador de equilíbrio.

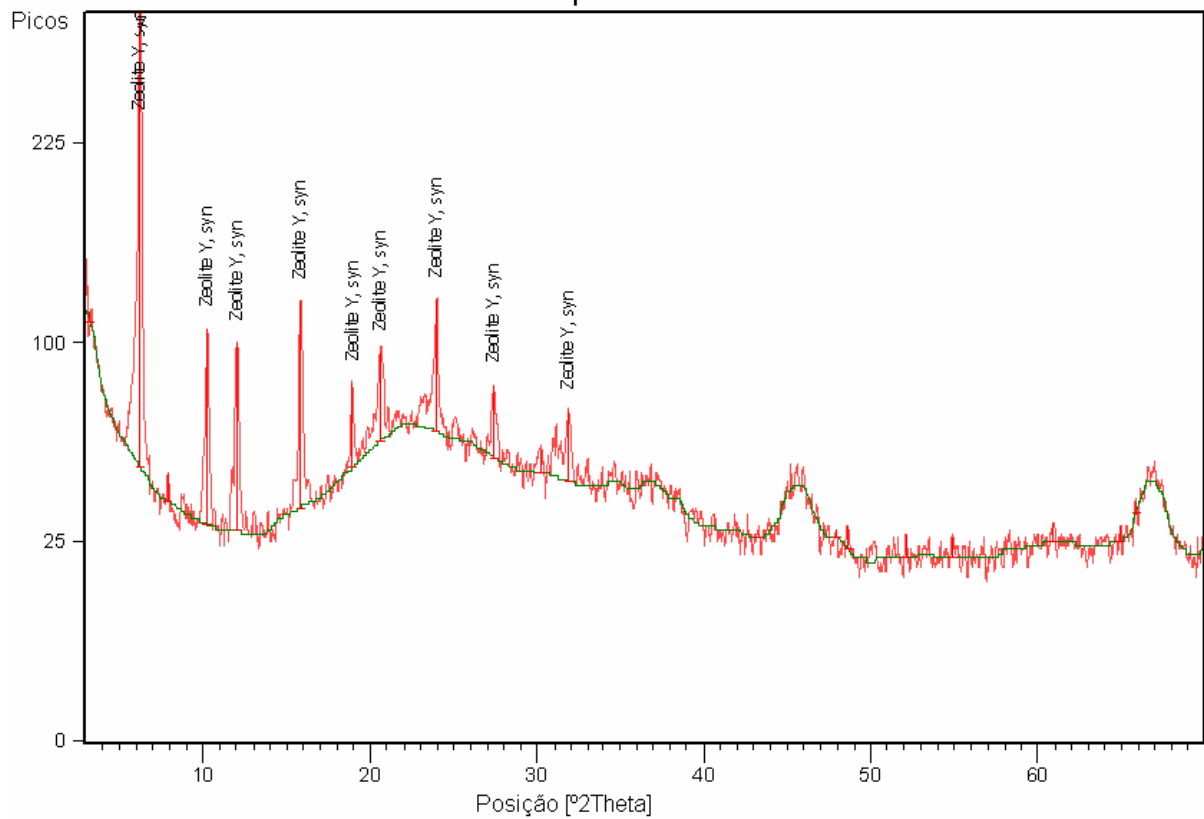


Tabela 5 – Lista de prováveis compostos na amostra de catalisador virgem.

| Código Ref. | Nome Composto  | Fórmula Química    |
|-------------|----------------|--------------------|
| 77-1550     | Zeolite Y, syn | Si.9016 Al.0984 O2 |

Tabela 6 – Lista de picos do espectro da amostra de catalisador de equilíbrio.

| Posição<br>[ $2\theta$ .] | Altura<br>[cts] | FWHM<br>[ $2\theta$ .] | d-espaco<br>[Å] | Rel. Int.<br>[%] |
|---------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|------------------|
| 3,2444                    | 6,71            | 0,4723                 | 27,23288        | 2,32             |
| 6,2668                    | 288,66          | 0,1771                 | 14,10391        | 100,00           |
| 7,8891                    | 8,99            | 0,1181                 | 11,20691        | 3,11             |
| 10,2615                   | 78,12           | 0,1771                 | 8,62067         | 27,06            |
| 12,0501                   | 72,19           | 0,1771                 | 7,34481         | 25,01            |
| 15,8637                   | 87,70           | 0,1574                 | 5,58668         | 30,38            |
| 18,9222                   | 34,35           | 0,1968                 | 4,69002         | 11,90            |
| 20,6254                   | 39,42           | 0,1771                 | 4,30643         | 13,66            |
| 23,9560                   | 63,42           | 0,1574                 | 3,71471         | 21,97            |
| 27,4067                   | 29,87           | 0,1574                 | 3,25434         | 10,35            |
| 30,1641                   | 8,31            | 0,2755                 | 2,96284         | 2,88             |
| 31,8880                   | 26,90           | 0,1574                 | 2,80649         | 9,32             |
| 43,2531                   | 1,38            | 0,3149                 | 2,09178         | 0,48             |
| 47,9328                   | 2,35            | 0,1771                 | 1,89792         | 0,81             |
| 48,6239                   | 5,84            | 0,1968                 | 1,87255         | 2,02             |
| 52,0969                   | 5,91            | 0,1574                 | 1,75560         | 2,05             |
| 54,9268                   | 4,99            | 0,3936                 | 1,67166         | 1,73             |
| 60,9100                   | 5,00            | 0,1771                 | 1,52100         | 1,73             |
| 64,9157                   | 3,81            | 0,1378                 | 1,43650         | 1,32             |
| 65,8589                   | 3,73            | 0,1680                 | 1,41702         | 1,29             |

## ANEXO 2 - Resultados da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador virgem com aumento de 130X

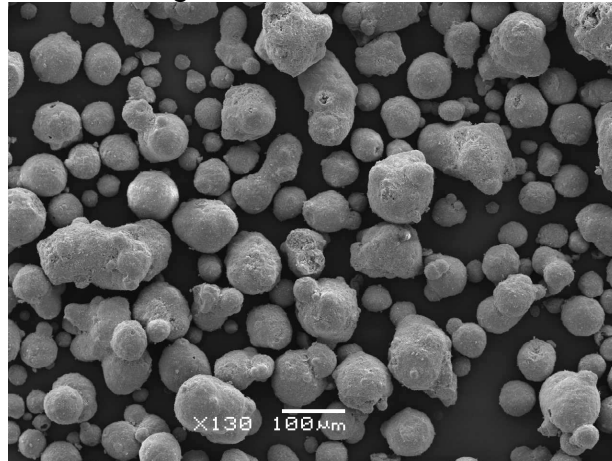


Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador virgem com aumento de 400X

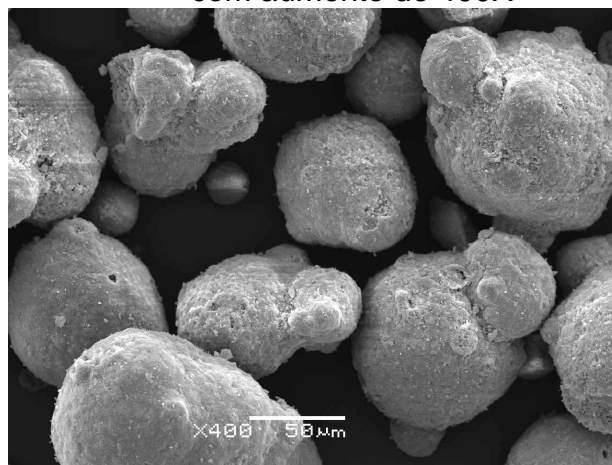


Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador virgem com aumento de 1000X

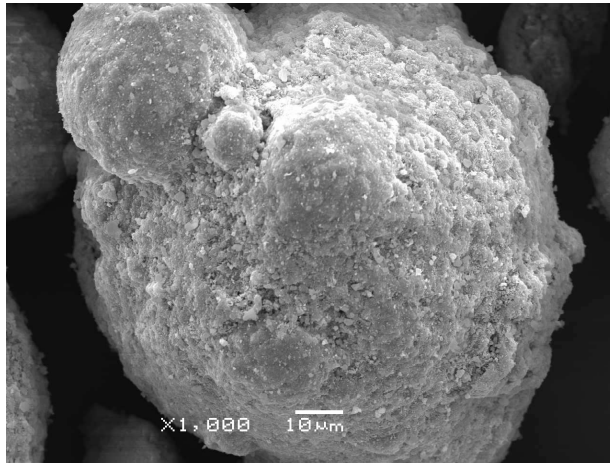


Figura 4 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador virgem com aumento de 3500X

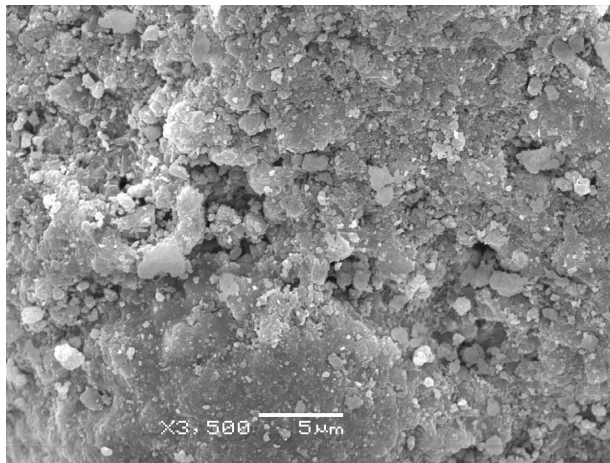


Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador virgem com aumento de 10.000X

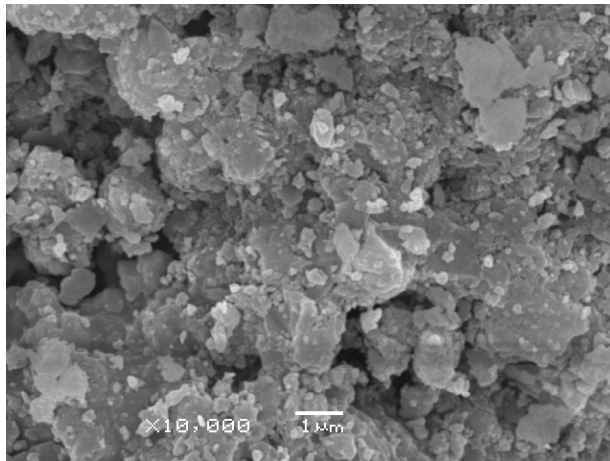




Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio com aumento de 130X

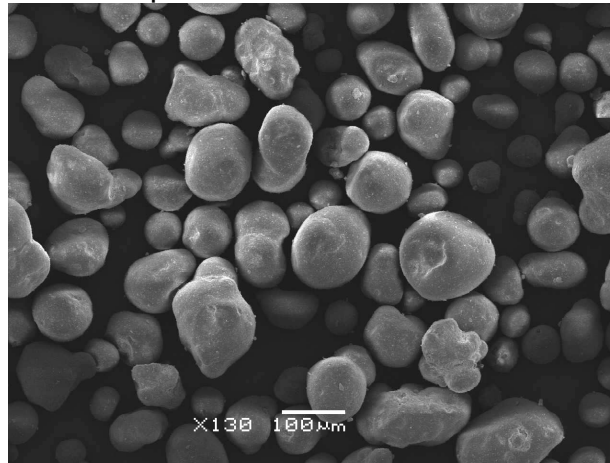


Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio com aumento de 400X

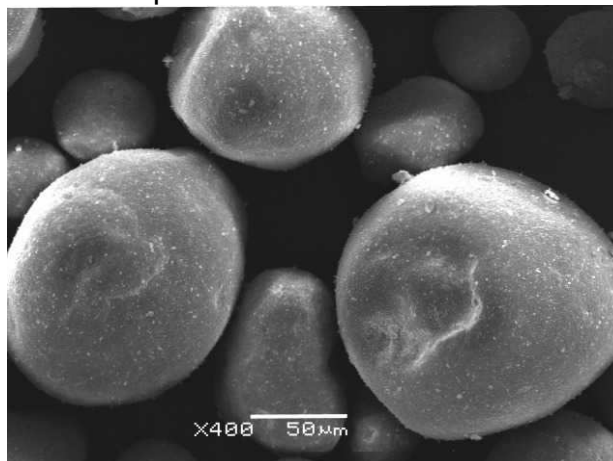


Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio com aumento de 1000X

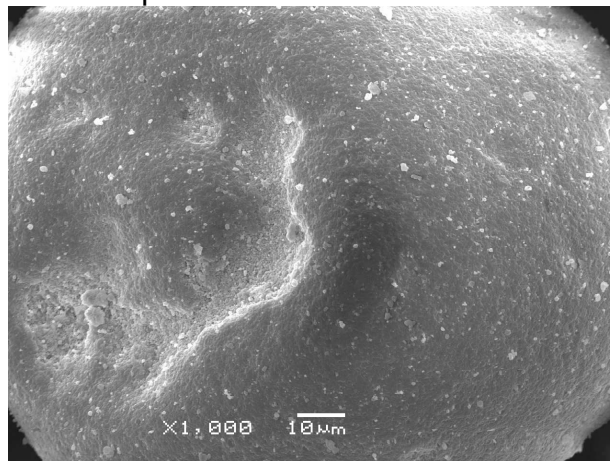


Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio com aumento de 10.000X

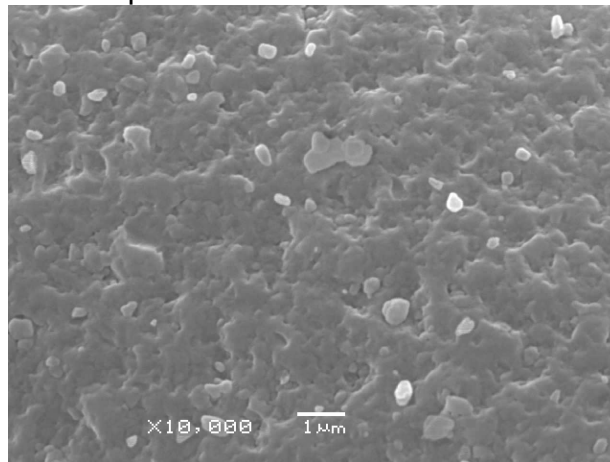


Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio com aumento de 15.000X

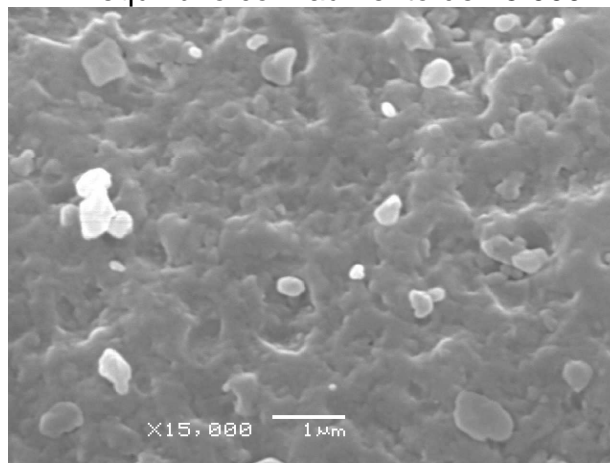


Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio após tratamento com aumento de 130X

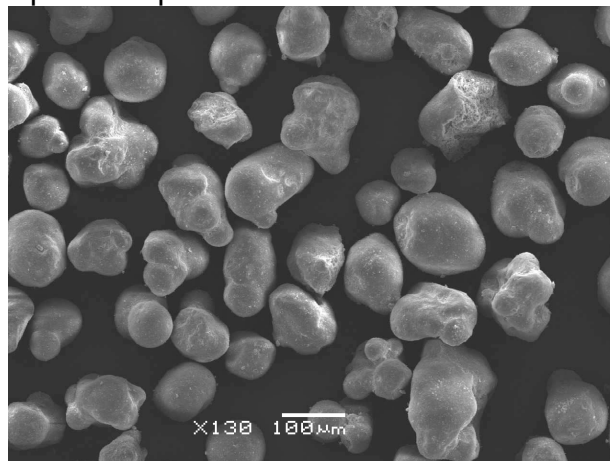


Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio após tratamento com aumento de 400X

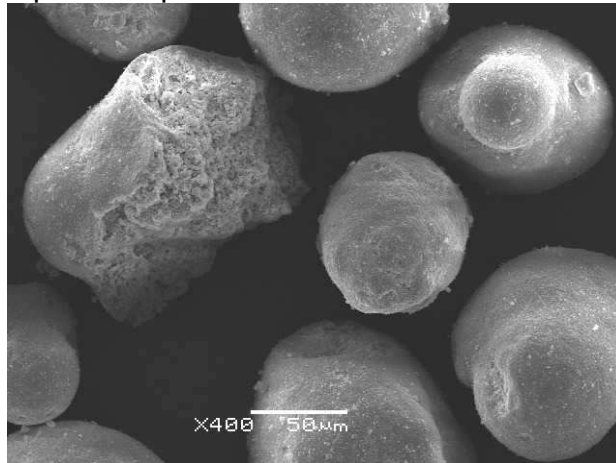


Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio após tratamento com aumento de 1000X

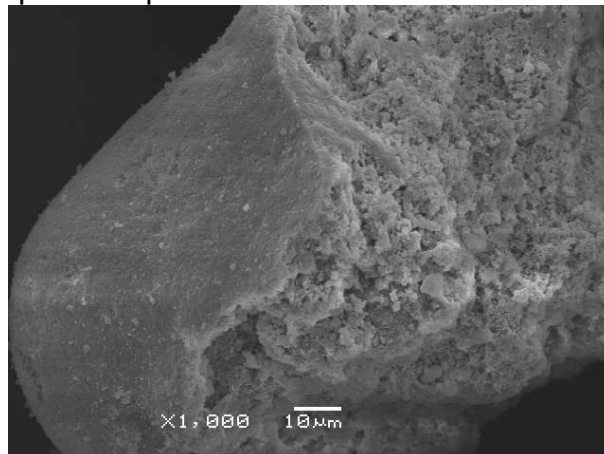


Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio após tratamento com aumento de 3500X

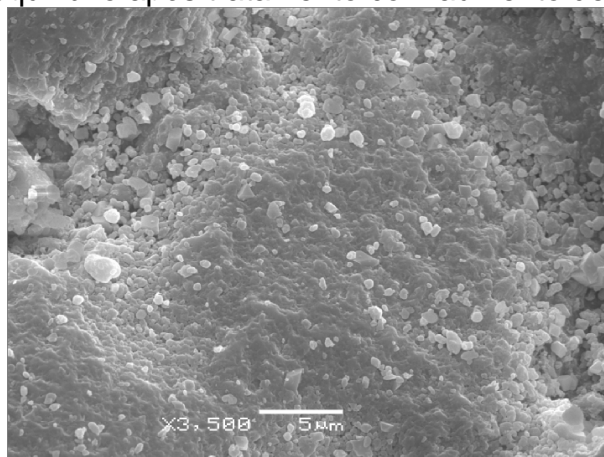


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio após tratamento com aumento de 10.000X

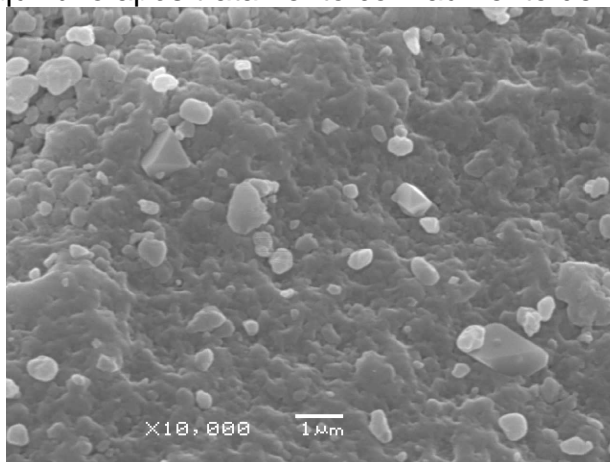
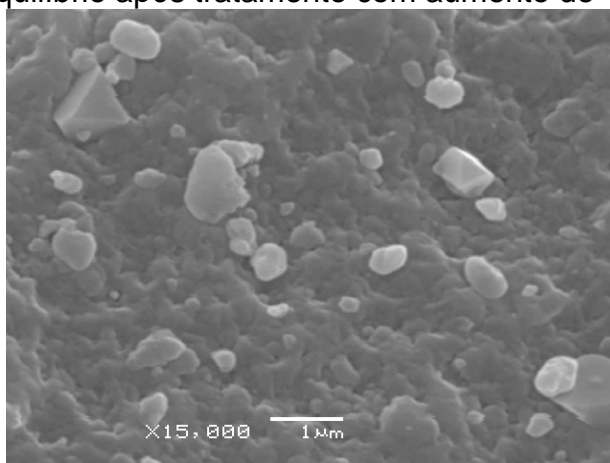


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra do catalisador de equilíbrio após tratamento com aumento de 15.000X



### ANEXO 3 - Resultados de pH e concentração de vanádio

Tabela 1 – Resultados da análise de pH durante o experimento 1.

| Tempo do experimento | pH    |   |     |   |     |   | i (A) |        |
|----------------------|-------|---|-----|---|-----|---|-------|--------|
|                      | Ânodo | 1 | 2   | 3 | 4   | 5 |       | Cátodo |
| 0h                   | 0,5   | 5 | 5   | 5 | 5   | 5 | 0,5   | 0,01   |
| 2 horas              | 0,5   | 5 | 5   | 5 | 5   | 5 | 0,5   | 0,01   |
| 4 horas              | 0,5   | 5 | 5   | 5 | 5   | 5 | 0,5   | 0,01   |
| 8 horas              | 0,5   | 4 | 4,5 | 5 | 4,5 | 4 | 0,5   | 0,01   |
| 24 horas             | 0,5   | 4 | 4   | 5 | 4   | 4 | 0,5   | 0,05   |
| 48 horas             | 0,5   | 4 | 4   | 5 | 4   | 4 | 0,5   | 0,08   |

Tabela 2 - Resultados da análise de concentração de vanádio por ICP no eletrólito durante o experimento 1.

| Concentração de vanádio (mg/l) |         |         |         |          |          |
|--------------------------------|---------|---------|---------|----------|----------|
|                                | 2 horas | 4 horas | 8 horas | 24 horas | 48 horas |
| Ponto 1                        | 2,19    | 0,00    | 10,13   | 28,78    | 26,06    |
| Ponto 2                        | 2,42    | 3,83    | 1,85    | 4,48     | 11,41    |
| Ponto 3                        | 2,74    | 4,29    | 2,34    | 5,43     | 8,76     |
| Ponto 4                        | 2,19    | 3,13    | 2,23    | 25,61    | 19,69    |
| Ponto 5                        | 1,22    | 0,00    | 1,99    | 68,01    | 52,68    |

Tabela 3 - Resultados da análise de concentração de vanádio por ICP no eletrólito durante o experimento 2.

| Concentração de vanádio (mg/l) |         |         |         |          |
|--------------------------------|---------|---------|---------|----------|
|                                | 2 horas | 4 horas | 8 horas | 24 horas |
| Ponto 1                        | 35,58   | 23,05   | 14,66   | 86,04    |
| Ponto 2                        | 162,24  | 124,71  | 12,83   | 103,60   |
| Ponto 3                        | 184,98  | 188,88  | 92,76   | 138,30   |
| Ponto 4                        | 176,94  | 187,29  | 234,57  | 198,20   |
| Ponto 5                        | 103,17  | 242,19  | 271,95  | 349,80   |

Tabela 4 – Resultados da análise de pH durante o experimento 3.

| Condições       | Tempo do experimento | pH    |     |     |     |     |     |        | i (A) |
|-----------------|----------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|--------|-------|
|                 |                      | Ânodo | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | Cátodo |       |
| Lavagem ácida   | 0h                   | 0,5   | 0,5 | 1   | 2,5 | 3   | 2,5 | 0,5    | -     |
|                 | 2horas               | 0,5   | 0,5 | 1   | 2,5 | 3   | 2,5 | 0,5    |       |
|                 | 4horas               | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 2,5 | 3   | 2,5 | 1      |       |
|                 | 8horas               | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 1   | 2,5 | 2,5 | 2      |       |
|                 | 24horas              | 0,5   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1,5 | 2,5    |       |
| Lavagem e Campo | 26horas              | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1   | 1,5 | 0,5    | 0,55  |
|                 | 28horas              | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,5 | 2   | 1      | 0,53  |
|                 | 32horas              | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1   | 2   | 1      | 0,48  |
|                 | 48horas              | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1   | 2,5 | 4,5    | 0,26  |

Tabela 5 - Resultados da análise de concentração de vanádio por ICP no eletrólito durante o experimento 3.

| Condições       | Tempo do experimento | Concentração de vanádio (mg/l) |
|-----------------|----------------------|--------------------------------|
| Lavagem ácida   | 2horas               | 16,41                          |
|                 | 8horas               | 68,85                          |
|                 | 24horas              | 68,64                          |
| Lavagem e Campo | 26horas              | 73,82                          |
|                 | 28horas              | 70,89                          |
|                 | 32horas              | 61,12                          |
|                 | 48horas              | 23,04                          |

Tabela 6 – Resultados da análise de pH durante o experimento 4.

| Condições       | Tempo do experimento | pH    |     |     |     |     |     |        | i (A) |
|-----------------|----------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|--------|-------|
|                 |                      | Ânodo | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | Cátodo |       |
| Repouso         | 24horas              | 0,5   | 1   | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 2   | 0,5    | -     |
| Lavagem ácida   | 26horas              | 0,5   | 0,5 | 1,5 | 3   | 3,5 | 3   | 1      | 1,97  |
|                 | 28horas              | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 3   | 3   | 3   | 2      | 1,99  |
|                 | 32horas              | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 2,5 | 3,5 | 3,5    | 1,55  |
|                 | 48horas              | 1     | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,5 | 2,5 | 3,5    | 0,35  |
| Lavagem e Campo | 54horas              | 1,5   | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5    | 0,32  |
|                 | 56horas              | 1     | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5    | 0,304 |
|                 | 72horas              | 1,5   | 2   | 2   | 2   | 2   | 2   | 3      | 0,2   |



Tabela 9 - Resultados da análise de concentração de vanádio por ICP no eletrólito durante o experimento 5.

| Condições       | Tempo do experimento | Concentração de vanádio (mg/l) |
|-----------------|----------------------|--------------------------------|
| Repouso         | 24horas              | 126,30                         |
| Lavagem ácida   | 26horas              | 146,70                         |
|                 | 28horas              | 186,40                         |
|                 | 32horas              | 108,50                         |
|                 | 48horas              | 171,40                         |
| Lavagem e Campo | 50horas              | 172,40                         |
|                 | 52horas              | 177,10                         |
|                 | 72horas              | 185,10                         |

Tabela 10 – Resultados da análise de pH durante o experimento 6.

| Condições       | Tempo do experimento | pH    |     |     |     |     |     |        | i (A) |
|-----------------|----------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|--------|-------|
|                 |                      | Ânodo | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | Cátodo |       |
| Repouso         | 24horas              | 0,5   | 0,5 | 2,0 | 2,5 | 2,5 | 0,5 | 0,5    |       |
| Lavagem ácida   | 26horas              | 0,5   | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,5 | 2,5 | 0,5    |       |
|                 | 28horas              | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | 3,0 | 2,5    |       |
|                 | 32horas              | 0,5   | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,5    |       |
|                 | 48horas              | 1,5   | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0    |       |
| Lavagem e Campo | 50horas              | 1,0   | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,5    | 2,58  |
|                 | 52horas              | 1,0   | 1,0 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 | 2,5    | 2,58  |
|                 | 56horas              | 1,5   | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 | 2,5    | 2,58  |
|                 | 72horas              | 1,5   | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0    | 2,56  |



Tabela 11 - Resultados da análise de concentração de vanádio por ICP no eletrólito durante o experimento 6.

| <b>Condições</b>       | <b>Tempo do experimento</b> | <b>Concentração de vanádio (mg/l)</b> |
|------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| <b>Repouso</b>         | 24horas                     | 0                                     |
| <b>Lavagem ácida</b>   | 26horas                     | 117,10                                |
|                        | 28horas                     | 175,60                                |
|                        | 32horas                     | 216,30                                |
|                        | 48horas                     | 156,90                                |
| <b>Lavagem e Campo</b> | 50horas                     | 171,50                                |
|                        | 52horas                     | 170,90                                |
|                        | 56horas                     | 181,60                                |
|                        | 72horas                     | 191,0                                 |

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)