INTERCORR2008_237

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da utilização do potencial de recuperação de metais de efluentes industriais através da técnica de remediação eletrocinética

Adalberto Baptista[1], Maria J.J.S.Ponte[2], Haroldo A. Ponte[3], Vsevolod Mimryne[4], Nice M.S.Kaminari[5]

Abstract

The objective of this study was to evaluate the potential for reuse of catalysts in processes for treatment of metals from industrial effluents, increasing the life cycle of equilibrium catalysts and reducing environmental impact. The evaluation of the potential for reuse of catalysts was carried out by the recovery of Nickel and Vanadium adsorbed. The technique of Electrokinetic Remediation was used in this work in order to evaluate the desorption capacity of metals by the catalyst. By means of an electrical gradient applied in the contaminated medium, the ions moved towards the negative charged electrode by migration and the interstitial fluid was moved to the electrode by electroosmosis. The residue was characterized using the techniques of Fluorescence Spectroscopy of X-rays, Electron Dispersion Spectroscopy (EDS) and Scanning Electron Microscopy (MEV). By means of the techniques of X-Ray Fluorescence and Electron Dispersion Spectroscopy, which was able to detect the elements were present in the catalyst and in what concentrations these elements were present. These results also showed a direct relationship with the extraction of metals concentration of the supporting electrolyte.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de reutilização de catalisadores em processos de tratamento de metais de efluentes industriais, aumentando-se assim o ciclo de vida dos catalisadores equilibrados e reduzindo o impacto ambiental. A avaliação do potencial de reutilização de catalisadores foi realizada através da recuperação de Níquel e Vanádio adsorvidos. Utilizou-se no trabalho a técnica de Remediação Eletrocinética a fim de se avaliar a capacidade de dessorção dos metais por parte do catalisador. Através de um gradiente elétrico aplicado 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. Caracterizou-se o resíduo a ser tratado através de técnicas de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Espectroscopia Dispersiva de Elétrons (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

[1] Mestre, Engenheiro Químico - UFPR
[2] Doutora, Engenheira Química - UFPR
[3] Doutor, Engenheiro Mecânico - UFPR
[4] PHD, Universidade Federal Lomonosov de Moscou
[5] Doutora, Engenheira Mecânica - UFPR

Através das técnicas de Fluorescência de Raios X e Espectroscopia Dispersiva de Elétrons foi possível detectar quais eram os elementos presentes no catalisador e em quais concentrações esses elementos estavam presentes. Esses resultados mostraram também uma relação direta da extração de metais com concentração do eletrólito suporte.

Palavras-chave: remediação eletrociética, catalisadores equilibrados, FCC, níquel e vanádio.

Introdução

Atualmente, um dos maiores desafios da indústria é coexistir pacificamente com o meio ambiente em tempos de escassez de recursos e de economia globalizada. Experimentos realizados por diversos autores [1-10] mostraram que tanto a recuperação dos catalisadores quanto dos metais presentes no mesmo, pode ser uma alternativa viável para o desenvolvimento econômico principalmente no setor industrial. A cada ano, toneladas de catalisadores de craqueamento de petróleo são utilizadas pelas refinarias do mundo inteiro para o processo de craqueamento de petróleo cada vez mais pesado. Esses catalisadores, com o passar do tempo e das condições de processamento, são desativados por contaminantes contidos no petróleo como coque e metais pesados. Esses catalisadores, chamados de Catalisadores de Equilíbrio (CE), ou "Equilibrium Catalyst" (E-CAT), constituem hoje um grande problema para as empresas fabricantes e refinarias, pois estão contaminados com diversos metais pesados.

Diversas formas de destinação podem ser dadas a esses catalisadores. A principal destinação é feita enviando-o às indústrias cimenteiras para serem co-processados junto com outros materiais como matéria prima para fabricação do cimento. Outras formas de reaproveitamento do catalisador podem ser dadas como, por exemplo, na indústria cerâmica, incorporando-o à massa para a fabricação de tijolos, ou utilizando-o como componente de argamassas para a indústria civil ou então enviando para aterros químicos. Pois os catalisadores por conterem metais pesados adsorvidos nas suas estruturas internas, são classificados como resíduos perigosos. Segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estes resíduos são classificados como Classe I.

A proposta desse trabalho visa buscar uma alternativa para o uso adequado do catalisador de equilíbrio, considerando que ainda existe um potencial de utilização e de reaproveitamento. Esses metais, originários do petróleo e adsorvidos durante o processo de craqueamento, são alguns dos responsáveis pela perda de atividade catalítica do catalisador de craqueamento catalítico, chamado FCC ("Fluid Catalytic Cracking").

A técnica utilizada neste trabalho foi a Remediação Eletrocinética, esta técnica baseia-se na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade, promovendo a remoção de metais, na ordem de mA/cm^2 ou uma diferença de potencial elétrico na ordem de poucos volts por centímetro quadrado (V/cm^2) mediante a introdução de placas de eletrodos. Esses contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas.

Materiais e Métodos

A unidade experimental utilizada para a recuperação dos metais Níquel e Vanádio está representada na Figura 1.

O reator eletrocinético ilustrado na Figura 2 é constituído de um corpo em PVC com comprimento aproximado de 200mm e diâmetro de 100mm, duas câmaras acrílicas contendo um eletrodo em cada câmara, sendo um ânodo pelo qual o reator é alimentado e um cátodo. O

corpo em PVC contém ainda cinco orifícios onde foram adaptados tubos de teflon porosos para coleta e leitura da concentração da solução contaminada durante o processo. O sistema contém ainda uma fonte de potencial com capacidade de 5A ou 30V e uma bomba peristáltica, pela qual pode-se regular a vazão de entrada da solução.
Como leito de partículas sólidas foram utilizados o catatalisador de FCC (Craqueamento Catalítico Fluido) com sua atividade catalítica esgotada, o qual também é denominado de catalisador de equilíbrio (CE). Como eletrólito suporte uma solução de Ácido Sulfúrico foi utilizada em concentrações distintas.

Métodos

Para determinar a concentração inicial do catalisador de equilíbrio, realizou-se inicialmente uma caracterização através de diversas análises físico-químicas. As técnicas utilizadas foram as seguintes: Espectroscopia de Fluorescência de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS).
As análises realizadas através da Técnica de Fluorescência de Raios X apresentaram a concentração de 22100mg/L de Níquel e 7800mg/L de Vanádio (Tabela 1). As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura avaliaram o aspecto morfológico do catalisador. Esse aspecto indica o grau de destruição, ou modificação na estrutura dos poros, devido ao processo aplicado. Verificou-se que não há modificação visível na morfologia do catalisador após o processo de remediação (Figura 3) com passagem de eletrólito suporte a base de H_2SO_4.
Outra análise realizada na caracterização do catalisador foi a de Espectroscopia de Dispersão de Elétrons (EDS). Essa análise mostrou que há grande diferença entre a concentração de Ni e V obtidas pelas técnicas de Fluorescência de Raios X e de EDS. Muito provavelmente, isto se deve ao fato do EDS detectar apenas uma região específica do material fornecendo um resultado apenas local. Há possibilidade dos metais estarem distribuídos em regiões específicas no catalisador.
Neste trabalho foi proposta a recuperação de metais pesados de Catalisadores Equilibrados. Avaliou-se a concentração dos metais Níquel e Vanádio e o pH da solução ao longo do reator e seu comportamento com o tempo. O trabalho foi desenvolvido utilizando a técnica potenciostática, onde o potencial foi medido conectando a fonte de potencial aos eletrodos: o pólo positivo ao eletrodo de chumbo (ânodo) e o pólo negativo ao eletrodo de aço inox 304 (cátodo). Para o funcionamento do sistema injetou-se pela câmara anódica o eletrólito (solução de H_2SO_4) com o auxílio de uma mangueira de silicone conectada à bomba peristáltica com uma vazão aproximada de 20ml/h [5]. Essa vazão foi medida experimentalmente com o auxílio de um cronômetro e uma pequena bureta, regulando-se assim a entrada e a saída do eletrólito.
Foram realizadas dois tipos de análises para a verificação da concentração de metais ao longo do reator: a Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA) e a técnica da Fluorescência de Raios X. A EAA foi realizada a partir das alíquotas coletadas do eletrólito que passou pelo sistema em três dos cinco pontos do reator e em diversos tempos. Essa análise foi realizada somente na condição experimental da “Aplicação de Potencial Fixo de 10V” e da “Lavagem Ácida” com uma solução de eletrólito suporte (H_2SO_4) de 1,0mol/L. Os resultados podem ser observados na Figura 4.
A técnica de Fluorescência de Raios X foi realizada a partir do resíduo sólido do final do experimento, essas análises foram realizadas para fazer a caracterização inicial do catalisador de equilíbrio e também foi a técnica adotada em todos os experimentos.
A realização dos experimentos foi feita variando-se a concentração do eletrólito suporte (H_2SO_4) e as condições de aplicação ou não de potencial elétrico junto com uma lavagem ácida. Para efeito de avaliação e comparação dos resultados, foi realizado um experimento aplicando um potencial fixo de 10V utilizando água deionizada como eletrólito, esse experimento foi chamado de “Branco”.

Através da Técnica de Fluorescência de Raios X foi possível identificar a concentração dos principais metais (Ni e V) que estão apresentadas na Tabela 1. Traços de outros metais também foram encontrados, mas os valores foram irrelevantes para o propósito deste trabalho.

Apresentação dos Resultados

A partir da Tabela 2 foram realizados os experimentos e analisados em função da variação de concentração dos metais Ni e V e também da variação do pH em cada um dos experimentos. Também foi realizado um experimento avaliando a influência da água como eletrólito suporte (Figura 5). Observa-se que, no início do experimento, a concentração de metais é menor. Isto se deve ao fato de que o pH da solução é mais alto (pH = 7,0), como visto na Figura 4b. Com o passar do tempo e quanto mais distante do ânodo, há uma redução do pH e, conseqüentemente, uma maior precipitação das espécies Ni e V (POURBAIX, 1996), estabilizando a concentração em torno de 5000mg/L.

De acordo com a Figura 4b, percebe-se que no início prevalece o fenômeno da eletroosmose, pois em ambientes neutros (no experimento, pH = 7), ou levemente alcalinos pode existir uma interferência da eletroosmose. Com o passar do tempo, o fenômeno da eletroosmose diminui até que as reações químicas no cátodo aumentam o pH.

Lavagem Ácida

No Experimento 1 (Figura 6a), referente à Lavagem Ácida na concentração de 0,5mol/L de eletrólito, observa-se que não há uma variação considerável na concentração de Vanádio em toda a extensão do reator, apresentando valores próximos a 5000mg/L. Isto representa, em relação ao valor inicial encontrado, uma redução de aproximadamente 36%. Em relação ao Níquel, existe uma pequena variação da concentração, porém, se levar em consideração um valor médio, a concentração se encontra em torno de 14000mg/L. Isto representa uma redução de aproximadamente 36,6% em relação ao valor encontrado inicialmente.

Para o Experimento 2 (Figura 6b), concentração de eletrólito igual a 1,0mol/L, existe uma pequena variação da concentração de metais encontrada em relação ao Experimento Lavagem Ácida a 0,5mol/L. Para o Vanádio, a concentração permanece constante, em torno de 4500mg/L, representando uma retirada de aproximadamente 42% em relação ao valor inicial. Para o Níquel, existe um aumento da concentração em função da distância do ânodo.

No Experimento 3 (Figura 6c), existe um pequeno aumento na concentração do Vanádio próximo à região catódica. Com relação ao metal Níquel, durante toda a extensão do reator, a sua concentração permanece constante. Porém, deve-se levar em consideração que a extração dos metais é consideravelmente maior. Tomando-se valores médios, para o Vanádio a extração fica em torno de 82% em relação ao valor inicial e para o Níquel a extração fica em torno de 88% em relação à concentração inicial.

Esses valores são indícios de que quanto maior a concentração de eletrólito, maior será a extração de metais.

A evolução do pH, nas três condições apresentadas, mostra que por não sofrer influência do potencial elétrico, o pH não tem um aumento muito alto, ficando o pH em torno de 4,0 a 4,5 na região catódica. No Experimento 1 (Figura 6a) e Experimento 3 (Figura 6c), a alimentação foi feita somente no ânodo, por isso o pH da solução na câmara catódica, após percorrer todo o reator, tanto no início como no final do experimento permanecem os mesmos. Já no Experimento 2 (Figura 6b), a alimentação foi feita simultaneamente no ânodo e no cátodo, por isso o pH na câmara anódica e da câmara catódica são baixos no início, aumentando gradativamente.

Potencial Elétrico Fixo - 10V

A Figura 7 apresenta a evolução da concentração de metais considerando somente a aplicação de Potencial Elétrico no reator com o resíduo saturado com o eletrólito suporte em três concentrações diferentes (0,5mol/L, 1,0mol/L e 2,0mol/L).

Percebe-se que os Experimentos 4 e 5 (Figuras 7a e 7b), concentrações de 0,5mol/L e 1,0mol/L respectivamente, a concentração de Níquel aumenta do ânodo para o cátodo até um determinado ponto e depois começa a diminuir; isto se deve ao fato do pH aumentar com tempo, pois o aumento do pH auxilia na precipitação dos metais.

Para a concentração 2,0mol/L (Figura 7c), percebe-se uma elevação da concentração tanto do Níquel quanto do Vanádio, porém em uma quantidade muito abaixo do que os anteriores.

Os Experimentos 4, 5 e 6 apresentam também a evolução do pH em função do tempo (h). Para os três experimentos, o pH aumenta até um máximo de pH = 4 até o ponto cinco do reator, porém, o pH na câmara catódica aumenta significativamente até o pH = 14. Esse aumento provavelmente seja pela influência do fenômeno da eletrólise da solução, ou seja, próximo à câmara anódica há uma maior formação de íons hidrogênio e próximo à câmara catódica existe uma grande formação de íons hidroxila. No Experimento 6 (Figura 7c) observa-se que no início o pH é maior, pois a alimentação do reator é feita apenas pela câmara anódica, o qual ao passar pelo reator, precipita os metais, elevando o pH na câmara catódica. Nos gráficos dos Experimentos 4 e 5 (Figuras 7a e 7b), o pH na câmara catódica tem valor baixo porque no início do experimento o reator foi alimentado simultaneamente através das câmaras anódica e catódica, então o pH inicial é mais baixo, porém, com o passar do tempo o pH foi aumentando, chegando até pH = 14.

Aplicação de lavagem ácida e potencial elétrico

Aqui foram realizadas três condições de operação diferentes com relação ao eletrólito suporte, conforme apresentado na Tabela 2. Foi aplicado um potencial elétrico fixo de 10V junto com uma lavagem ácida, variando-se a concentração do eletrólito suporte. Utilizando como parâmetro as concentrações iniciais de Níquel e Vanádio, caracterizados através da técnica de Fluorescência de Raios X, verifica-se que para o Experimento 7 (Figura 8a), não há uma redução significativa da concentração de metais, ficando esta redução em torno de 25,4% para o Níquel e de 36% para o Vanádio. A partir da concentração de eletrólito suporte igual ou superior a 1,0mol/L, Experimento 8 (Figura 8b) observa-se que há uma acentuada redução na concentração dos metais em solução. Esta redução é aproximadamente 89% para o Níquel e para o Vanádio. No Experimento 9 (Figura 8c), esta redução também é bastante significativa, ficando em torno de 88% para o Níquel e de 74% para o Vanádio. Nos três casos apresentados para esta condição deve-se considerar que existe uma retirada de material do reator, pois a solução que entra no reator na câmara anódica percorre pelo reator e sai pela câmara catódica arrastando metais. Para os Experimentos 7 e 8 (Figuras 8a e 8b), existem uma estabilidade maior quanto à retirada de metais. Para o Experimento 9 (Figura 8c), o Vanádio comporta-se diferentemente do Níquel; há uma evolução da concentração de Vanádio em direção ao cátodo, porém tanto o Níquel quanto o Vanádio aparecem em uma concentração menor do que quando aplicado uma concentração menor. Estes resultados confirmam que quanto maior a concentração do eletrólito suporte, maior será a retirada de metais do catalisador. O comportamento do pH é diferente dos experimentos anteriores. Percebe-se que o pH não ultrapassa o valor 7, ou seja, existe uma influência grande do movimento iônico através do reator, o qual não deixa que o fenômeno da eletrólise seja maior que o da eletromigração.

Conclusões

O processo apresentado e aplicado neste trabalho demonstrou uma boa performance na remoção dos metais Níquel e Vanádio em catalisadores de equilíbrio. Analisando todos os

experimentos realizados, pode-se dizer que a melhor condição experimental foi a aplicação de Potencial Elétrico juntamente com Lavagem Ácida, com um rendimento bastante expressivo. Esses resultados apresentam um indício de que aumentando-se a concentração do eletrólito suporte, aumenta-se a porcentagem de metais extraídos do resíduo, porém, levando-se em consideração o fator econômico, a condição do Experimento 6 (Figura 7c) é a que melhor representa este trabalho, com rendimento de aproximadamente 89%.

Referências bibliográficas

[1] – ACAR, Y.B.; GALE, R.J.; ALSHAWABKEH, A.N. Electrokinetic Remediation-Basics and Technology Status. **J Hazard Mater**, v. 40, n. 2, p. 117-137, Feb. 1995.

[2] – YEUNG A.T., DATLA S. Fundamental Formulation of Electrokinetic Extraction of Contaminants from Soil. **Canadian Gotechnical Journal,** v. 32, n. 4, p 569-583, 1995.

[3] – BENVINDO DA LUZ, A.O, **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série Tecnologia Mineral, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro – RJ, 1995.

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

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

[6] – KRISHNA, R.R.; SUPRAJA C. Electrokinetic Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils Under Reducing Environments. **Waste Manegement,** v. 19, p. 269 – 282, 1999.

[7] – 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, Jan. 1999.

[8] - VIRKUTYTE, J.; SILLANPAA, M.; LATOSTENMAA, P. Electrokinetic Soil Remediation - Critical Overview. **The Science of the Total Environment** , v. 289, p. 97-121, 2002.

[9] – AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminosilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1145-1154, Nov./Dec.2002.

[10] – PEDRAZZOLI C. D., **Remediação Eletrocinética de Chumbo em Resíduos Industriais**. 2004. 127 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2004.

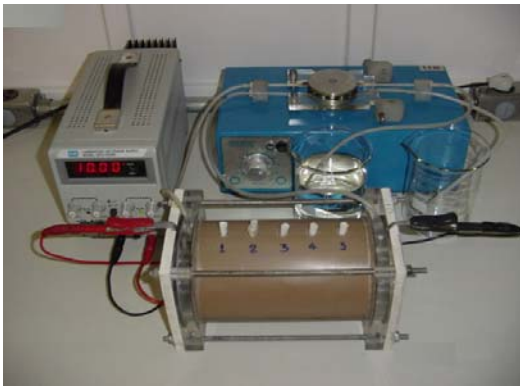


Figura 1 – Representação esquemática da unidade experimental.

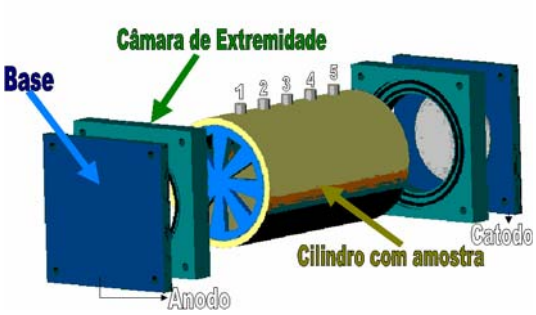


Figura 2 - Representação esquemática do reator eletrocinético.

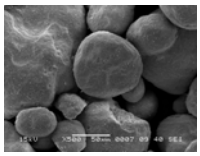
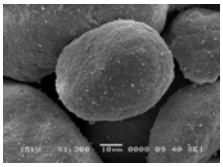
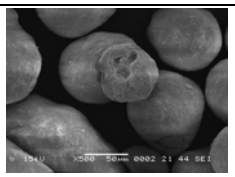
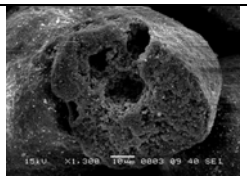
a) Antes da Remediação Eletrocinética		b) Depois da Remediação Eletrocinética	
			

Figura 3. Microscopia Eletrônica do Catalisador de Equilíbrio: a) Antes da Remediação e b) Depois da Remediação

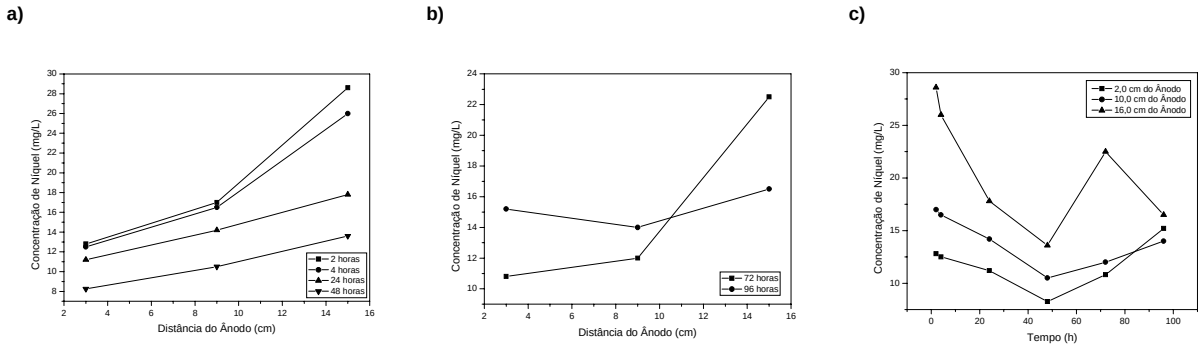


Figura 4. a) e b) Gráficos Concentração de Níquel (mol/L) versus Distância do Ânodo (cm) através de EAA, c)Gráfico Concentração de Níquel versus Tempo de Remediação (h) através de EAA

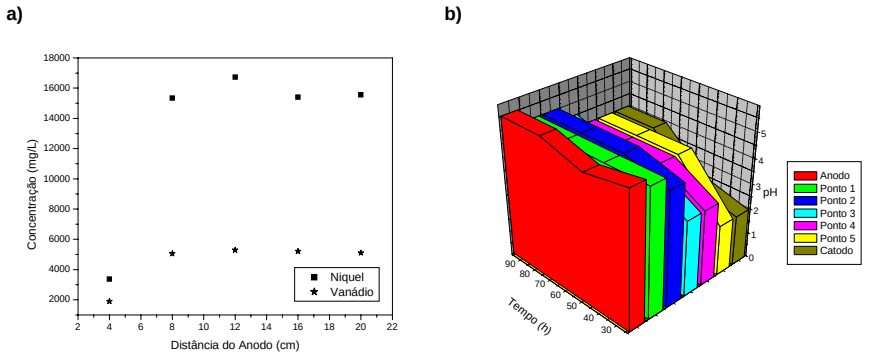


Figura 5: (a) Concentração (mol/L) de Metais em Função da Distância do Ânodo (cm) analisados através de FRX, b) pH vs Tempo Potencial Elétrico e Resíduo Saturado com Água Deionizada no Tempo de Experimento de 96 h

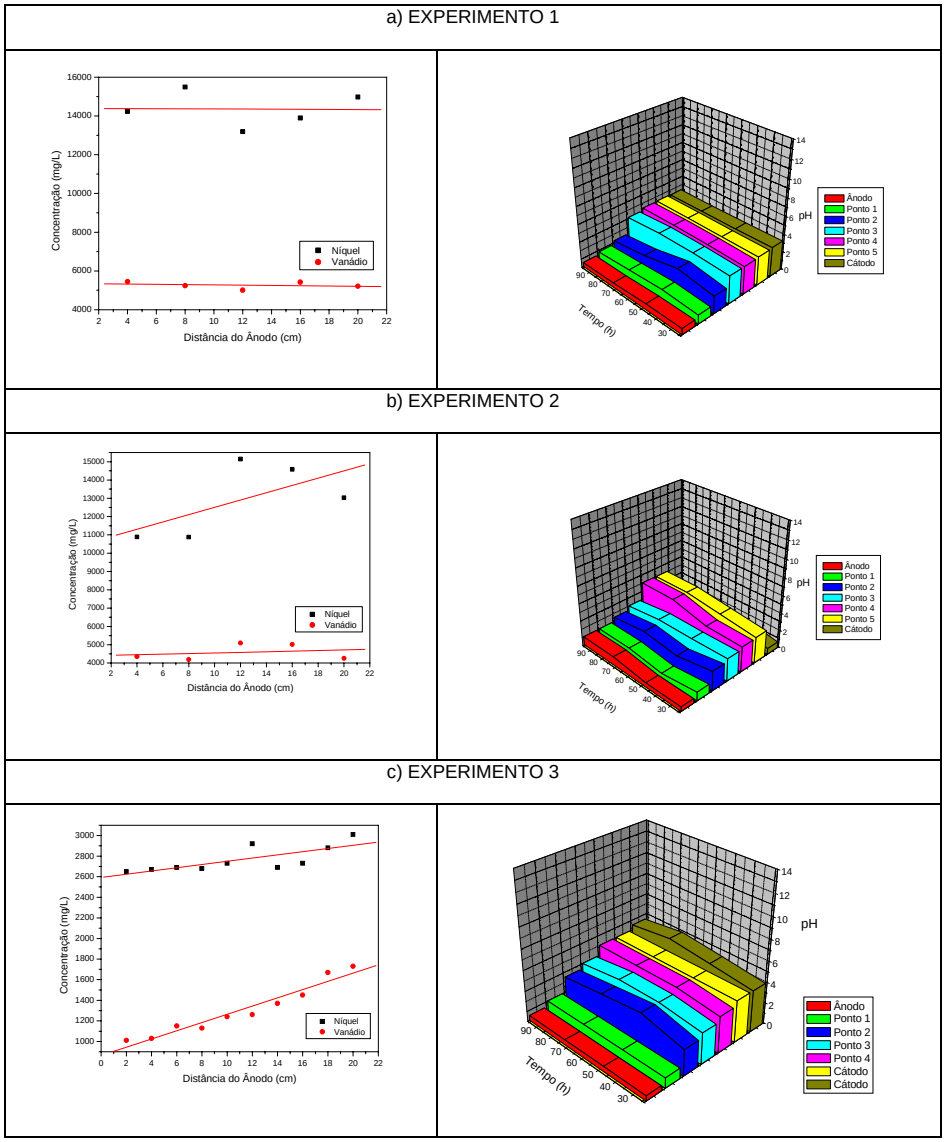


Figura 6: Gráficos de Concentração (mol/L) versus Distância do Ânodo (cm) e pH versus Tempo de Remediação (h) para os Experimentos 1, 2,3.

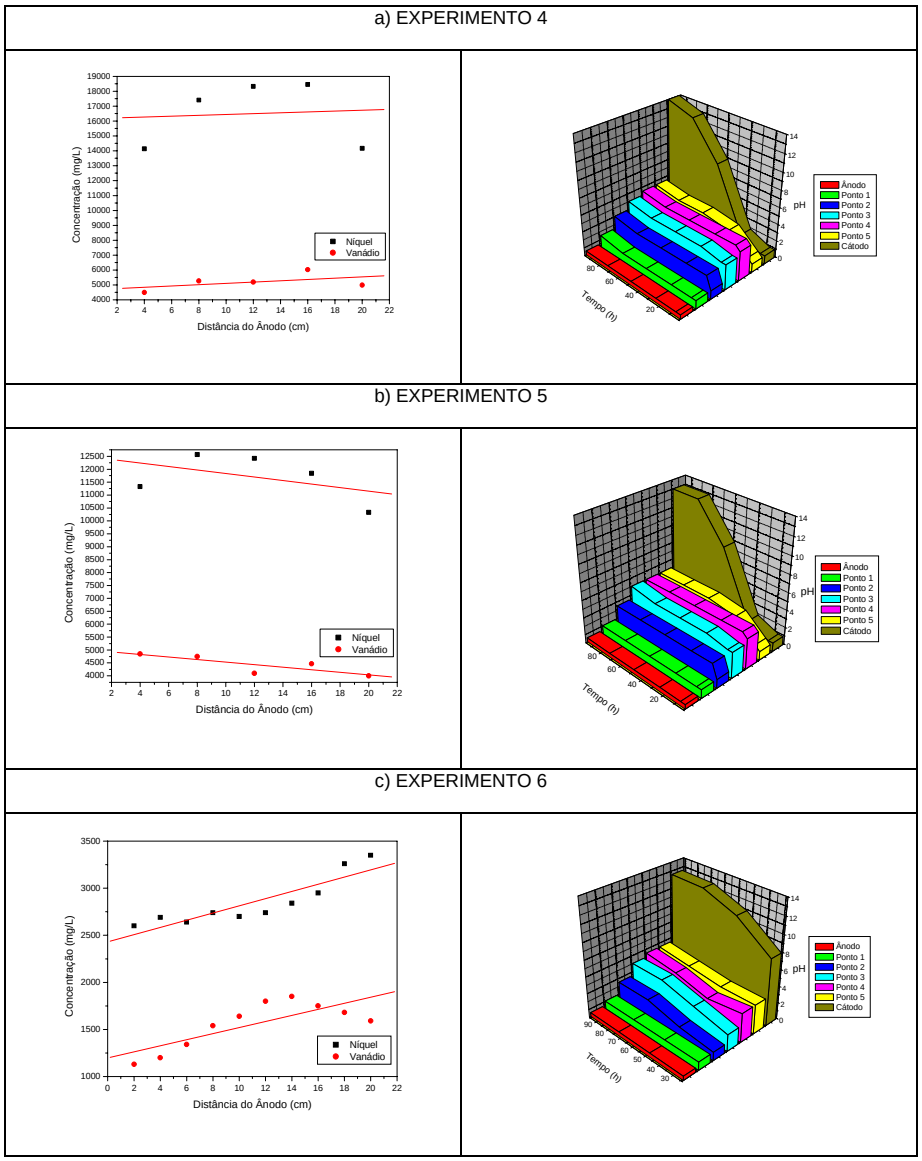


Figura 7: Gráficos de Concentração (mol/L) versus Distância do Ânodo (cm) e pH versus Tempo de Remediação (h) para os Experimentos 4, 5, 6

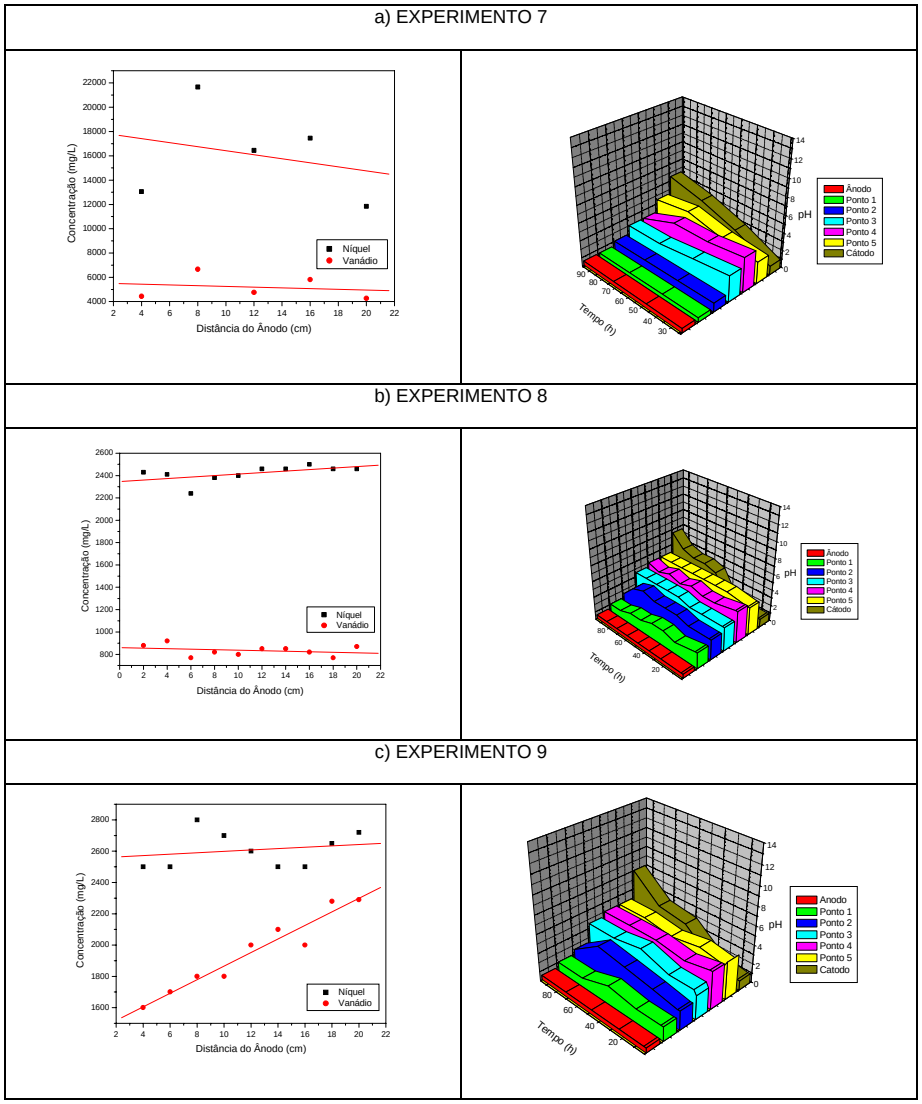


Figura 8: Gráficos de Concentração (mol/L) versus Distância do Ânodo (cm) e pH versus Tempo de Remediação (h) para os Experimentos 7, 8, 9

Tabela 1. Valores da concentração de metais no catalisador equilibrado.

Elemento	Níquel	Vanádio
Concentração (%)	2,21	0,78
Concentração (mg/L)	22100	7800

Tabela 2. Matriz dos Experimentos

CONCENTRAÇÃO (Mol/L)	**CONDIÇÃO DE TRABALHO**		
	APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO FIXO DE 10 V;	APLICAÇÃO DE LAVAGEM ÁCIDA	APLICAÇÃO DE POTENCIAL ELÉTRICO FIXO DE 10 V JUNTO COM LAVAGEM ÁCIDA.
ÁCIDO SULFÚRICO COM CONCENTRAÇÃO 0,5 MOL/L;	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 4	EXPERIMENTO 7
ÁCIDO SULFÚRICO COM CONCENTRAÇÃO 1,0 MOL/L;	EXPERIMENTO 2	EXPERIMENTO 5	EXPERIMENTO 8
ÁCIDO SULFÚRICO COM CONCENTRAÇÃO 2,0 MOL/L	EXPERIMENTO 3	EXPERIMENTO 6	EXPERIMENTO 9