

RECUPERAÇÃO DE METAIS DE CATALISADORES DE HIDRORREFINO USADOS VIA FUSÃO COM  $\text{KHSO}_4$ 

Julio Carlos Afonso\*, Neocir da Silva, Gustavo Nascimento Salvato e Roberto Giovanini Busnardo

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68563, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 6/4/05; aceito em 14/9/05; publicado na web em 16/2/06

RECOVERY OF ELEMENTS FROM SPENT HYDROREFINING CATALYSTS AFTER FUSION WITH  $\text{KHSO}_4$ . This work describes a process for metal recovery from spent NiMo and CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  commercial hydrorefining catalysts. The samples were treated by fusion with potassium hydrogen sulfate (5 h, 600 °C) with a  $\text{KHSO}_4$ /catalyst mass ratio of 10:1. After fusion the solid was solubilized in water (100 °C), leaving silicon compounds as residue. Losses of nickel and cobalt may reach 16 wt% of the amount present in the sample, depending on the silicon content. Soluble metals were isolated by selective precipitation techniques (nickel, cobalt, aluminum) or by solvent extraction with methyl-isobutyl ketone (molybdenum) in a hydrochloric acid medium. All metals were recovered in very good yields except for nickel and cobalt in the presence of considerable amounts of silicon. Soluble wastes consist of potassium/sodium sulfates/chlorides. Solid wastes correspond to about 4 wt% of the catalyst and can be discarded in industrial dumps.

Keywords: spent catalysts; metal recovery; waste management.

## INTRODUÇÃO

Após uma série de acidentes ocorridos nos anos 80, a indústria química passou por intenso período de críticas e auditorias por parte da sociedade e dos órgãos ambientais de várias partes do mundo. Surgiram leis ambientais mais severas e adotaram-se programas de atuação responsável. Estudos de mapeamento de fontes de geração de poluição, análises químicas e ambientais levaram à elaboração, nos anos 90, de importantes decretos e portarias que alteraram profundamente a relação das indústrias químicas com o meio-ambiente<sup>1</sup>. O catalisador usado de hidrorrefino (NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um exemplo de material que, depois de minuciosamente caracterizado, passou a ser enquadrado como resíduo perigoso a partir do final dos anos 90<sup>2</sup>. Essa situação foi mantida na revisão publicada pela "Environmental Protection Agency" (EPA), em setembro de 2004<sup>3</sup>. Ele também é classificado com um dos componentes do chamado lixo tecnológico<sup>3</sup>.

Em 1998, cerca de 2% (em peso) do passivo inorgânico dos Estados Unidos era composto por catalisadores usados, em grande parte oriundos das refinarias<sup>4</sup> e, dentre eles, destacavam-se os de hidrorrefino/hidrotratamento. As indústrias de petróleo da Comunidade Européia geram entre 3.500 e 6.000 t de catalisadores usados por ano. No contexto mundial, aproximadamente 60.000 t de catalisadores usados, contendo metais de transição e/ou refratários, são produzidas por ano<sup>5</sup>.

Atualmente, o consumo mundial de catalisadores nas indústrias químicas, especialmente a petroquímica, é cerca de 243.000 t. A reforma de gasolina, o hidrotratamento, a hidrogenação, a desidrogenação, a oxidação e a isomerização estão entre os exemplos mais representativos<sup>6</sup>.

A disposição de um catalisador em aterros industriais exige um tratamento prévio de oxidação para eliminar a matéria orgânica e sulfetos existentes, eliminando os riscos de ignição e de combustão espontânea<sup>7</sup>. Certos elementos tornam mais crítica esta exigência: arsênio, bário, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, selênio e prata, especialmente o primeiro. Não existem regras rígidas quanto

à condução desse tratamento, o que pode ser entendido pelo fato de existirem muitos tipos de catalisadores e de processos industriais em que os mesmos são empregados. Contudo, nem sempre é suficiente oxidar a amostra a altas temperaturas, porque não se tem garantia de que todos os componentes inorgânicos possuam valores de solubilidade abaixo dos valores preconizados em testes-padrão. Por isso, há também a necessidade de encapsular a amostra em cimento<sup>8</sup>. Testes de lixívia (segundo as normas NBR 10.005 e 10.006) com amostras de NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraram que mesmo uma oxidação prévia a 600 °C não foi suficiente para a insolubilização do níquel, elemento cancerígeno ao homem<sup>9</sup>.

Uma alternativa que vem sendo adotada é a recuperação de metais presentes nos catalisadores usados. O grande desafio é que a composição de muitos desses catalisadores é altamente complexa (multicomponente), o que exige investimentos em pesquisa e desenvolvimento por razões operacionais e de custo. Os processos pirometalúrgicos clássicos apresentam alto consumo energético, e os métodos hidrometalúrgicos têm baixa seletividade, quando se trata de isolar um metal específico de uma fonte complexa<sup>10</sup>. No caso dos catalisadores de hidrorrefino existem dois atrativos para a reciclagem: os teores de metais presentes superam normalmente aqueles encontrados em fontes naturais<sup>11</sup> e, o emprego de níquel, cobalto e molibdênio na formulação desses catalisadores representa um percentual considerável das aplicações comerciais desses elementos e do custo do produto<sup>4,5</sup>. Isso vem estimulando muitas pesquisas nas indústrias e cooperações entre universidades-institutos de pesquisa com empresas do setor, nos Estados Unidos<sup>8</sup> e na Europa<sup>12</sup>.

Em 1996, as empresas norte-americanas que usavam processos pirometalúrgicos de reciclagem de catalisadores tinham capacidade instalada superior a 40.000 t/ano<sup>13</sup>. Os processos envolvem fusões com carbonato de sódio ou hidróxido de sódio com amplo acesso de ar, seguido de dissolução em água e uso de extrações com solvente e precipitações seletivas. Os metais basicamente recuperados são cobalto, níquel, molibdênio, vanádio e alumínio. A capacidade instalada para a rota hidrometalúrgica chega a 30.000 t/ano (dados de 2000). Os processos listados empregam solução de hidróxido de sódio sozinho ou em mistura com aluminato de sódio

\*e-mail: julio@iq.ufrj.br

em autoclave, sob pressão e temperaturas da ordem de 150-250 °C<sup>14</sup>; na seqüência, empregam-se principalmente técnicas de precipitação seletiva.

No caso do cobalto, metal de maior valor agregado presente em catalisadores de hidrorrefino, o teor pode ser inferior a 2% m/m na amostra. Nos Estados Unidos, o molibdênio recuperado de catalisadores usados (1.000 t em 1998) chega a 1,5% m/m do total consumido no país.

Na área de pesquisa e desenvolvimento observa-se um crescente interesse na aplicação de processos hidrometalúrgicos<sup>15,16</sup> aos catalisadores de hidrorrefino, posto que podem ser conduzidos em condições bem mais brandas que os tradicionais processos pirometalúrgicos. O ácido sulfúrico é amplamente empregado como meio de abertura (puro ou em presença de peróxido de hidrogênio) e os solventes empregados, basicamente do tipo organofosforados, extraem principalmente molibdênio e/ou cobalto após ajuste de parâmetros como acidez livre, concentração do metal, razão volumétrica solução aquosa/solvente, entre outros. O níquel é o metal menos citado nesses processos. É comum o suporte ser recuperado separadamente da fase ativa. A destinação final da alumina do catalisador usado é a manufatura de sulfato de alumínio ou a adição ao cimento<sup>17</sup>.

Uma deficiência que se nota na literatura que aborda o processamento de catalisadores usados é o controle dos resíduos de processo, assunto muito pouco mencionado. Os rendimentos, embora normalmente elevados, quase nunca se referem ao elemento presente na amostra original, mas sim ao elemento solubilizado durante o tratamento aplicado, de sorte que o rendimento real em recuperação desse elemento pode ser inferior àquele mencionado na pesquisa.

No Brasil o co-processamento é a principal destinação dada aos catalisadores usados<sup>18</sup>. De acordo com a Resolução 264/99<sup>19</sup> do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que trata do co-processamento, os catalisadores enquadram-se na categoria de resíduos de baixo poder calorífico, mas contribuem como matéria-prima para fabricação de cimento. O cimento co-produzido deve passar por ensaios como compressibilidade, porosidade, absorção de água<sup>20,21</sup> e corrosão (fragilização) em meio sulfato (devido à formação de gesso). Salvo no caso dos catalisadores automotivos, para os quais existe uma resolução (CONAMA 282/2001), não há regulamentação em nível nacional abordando outros catalisadores usados, mas esta situação deverá mudar com a Proposta de Política Nacional de Resíduos Sólidos, atualmente em discussão no Ministério do Meio Ambiente.

Nos últimos anos, foram propostas novas rotas de aproveitamento de catalisadores usados, valorizando-os como matéria-prima. A idéia é empregar o catalisador inteiro no processo, o que obviamente diminui os custos mas implica em avaliar a qualidade final do produto que se deseja obter, a fim de constatar a aplicabilidade do catalisador como ingrediente de sua formulação. Há pouca menção na literatura científica sobre o emprego de catalisadores

de hidrorrefino como componentes de formulação de cimento, telhas, tijolos, massa asfáltica e outros produtos similares<sup>22,23</sup>. Contudo, existe uma promissora rota de aproveitamento: a manufatura de materiais vítreo-cerâmicos, a qual consiste em misturar o catalisador de hidrorrefino a outros materiais e depois submetê-los a aquecimento em alta temperatura. Nesse processo forma-se um material resistente a lixívia ácida e alcalinas permitindo, assim, a “estabilização” dos metais presentes na formulação do catalisador, ao mesmo tempo em que se busca agregar valor a um produto obtido a partir do tratamento de misturas de resíduos<sup>24,25</sup>.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver metodologia de recuperação de elementos presentes em amostras de catalisadores usados de hidrorrefino, em formas reutilizáveis em novas aplicações e a obtenção de resíduos finais compatíveis com as normas ambientais vigentes. Tendo em vista o uso freqüente de óxido de alumínio em catálise e a presença de ferro como contaminante depositado sobre a superfície do catalisador usado, o tratamento dos catalisadores foi realizado por meio de fusão ácida, procedimento de natureza não corrosiva/oxidante. Esta técnica converte óxidos de ferro e alumínio em compostos hidrossolúveis e já foi aplicada com sucesso no processamento de zeólitas comerciais desativadas<sup>26</sup>. Busca-se, assim, valorizar o catalisador usado como matéria-prima para recuperação de elementos ao invés de simplesmente enviá-lo a co-processamento.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Descrição dos catalisadores

Empregaram-se catalisadores comerciais desativados de hidrorrefino NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mantidos em suas formas originais (extrudados cilíndricos com 5 mm de comprimento). Os teores (% m/m) dos elementos presentes são mostrados na Tabela 1. Os aditivos ao suporte alumina têm as seguintes finalidades<sup>27</sup>: permitir a impregnação simultânea dos metais da fase ativa no suporte e favorecer as reações de remoção de nitrogênio dos petróleos e de suas frações (fósforo) e, aumentar a estabilidade térmica do suporte (silício).

Os catalisadores foram empregados em unidades de hidrotratamento/hidrorrefino de frações diesel/gasolina de refinaria de petróleo por um período de 6 anos (catalisadores NiMo) ou 4 anos (catalisadores CoMo). Não se constataram desgastes mecânicos e aquecimento excessivo no leito catalítico durante suas vidas úteis.

### Preparação das amostras e procedimento de fusão

As amostras foram submetidas a um tratamento prévio de oxidação ao ar em mufla (500 °C, 1 atm, 5 h, taxa de aquecimento 4 °C min<sup>-1</sup>). A finalidade do pré-tratamento foi eliminar o coque presente (como monóxido/dióxido de carbono), a umidade e parte do enxofre como dióxido. A baixa taxa de aquecimento visava evitar a

**Tabela 1.** Resultados da análise química elementar\* (% m/m) dos catalisadores comerciais usados (base seca)

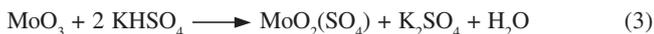
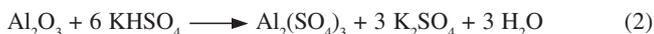
Amostra	Ni ou Co	Mo	Fe	Al	P	S	C	Si
NiMo 1	2,1 ± 0,1	9,5 ± 0,2	0,7 ± 0,1	31,8 ± 0,4	0,5 ± 0,1	3,1 ± 0,3	11,0 ± 0,7	< 0,1
NiMo 2	2,6 ± 0,2	10,0 ± 0,3	0,5 ± 0,1	31,1 ± 0,3	0,8 ± 0,1	2,8 ± 0,3	10,5 ± 0,3	0,9 ± 0,1
CoMo 1	2,7 ± 0,1	9,2 ± 0,1	0,5 ± 0,1	33,9 ± 0,5	2,1 ± 0,2	2,8 ± 0,2	10,5 ± 0,5	0,9 ± 0,1
CoMo 2	2,5 ± 0,1	9,9 ± 0,2	0,9 ± 0,1	32,6 ± 0,5	2,0 ± 0,1	3,4 ± 0,3	11,5 ± 0,5	2,9 ± 0,3

\* Os metais foram dosados por espectrometria de absorção atômica; carbono e enxofre foram determinados por análise elementar (combustor LECO); fósforo foi determinado por cromatografia de íons. Valores expressos com intervalo de confiança a 95%.

ignição do coque ("burnoff"), com a conseqüente formação de compostos refratários (espinelos, silicatos) de difícil solubilização durante o processo de fusão. O catalisador pré-oxidado foi pulverizado em gral de vidro, sendo em seguida intimamente misturado com o fundente no próprio cadinho da fusão, com auxílio de um bastão de vidro de ponta arredondada. Tomou-se cuidado para que os cadinhos (de material cerâmico) utilizados nos experimentos apresentassem o mesmo formato geométrico, a fim de obter resultados livres da influência desse parâmetro.

O fundente empregado foi hidrogenossulfato de potássio,  $\text{KHSO}_4$  (pf. 197 °C), que se converte em pirossulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) a cerca de 250 °C. Esse é o fundente efetivo no processo.

Com base no cálculo da quantidade do fundente necessária ao processo, de acordo com as reações mostradas nas Equações 1 a 3, e nos teores dos elementos listados na Tabela 1, estipulou-se uma razão mássica fundente/catalisador de 10:1 (aproximadamente o dobro da razão correspondente à quantidade estequiométrica).



A massa de catalisador utilizada em cada experimento foi de 1,0 g. Uma vez feita a mistura, o material foi levado à mufla por 5 h a 600 °C. A massa fundida foi resfriada em dessecador, sendo a seguir tratada com 100 mL de água destilada a 90-100 °C, sob agitação (200 rpm), com reposição constante do solvente. Em cerca de 2 h, a massa se dissolveu a menos de um resíduo persistente. O pH (medido com papel indicador universal) da solução obtida situou-se na faixa 1,5-2,5, ácida o suficiente para impedir a precipitação do fósforo presente nas amostras em estudo. Essa solução foi filtrada em papel de filtro; o sólido foi lavado com água destilada até filtrado incolor e pH neutro (em média, 5 mL g<sup>-1</sup> sólido), seco em estufa a 150 °C por 3 h, resfriado em dessecador e pesado. Esse sólido, de cor verde (presença de níquel) ou azul (presença de cobalto), foi caracterizado por difração de raios-X (difratômetro Philips PW1820; fonte de radiação Cu-K $\alpha$ , varredura angular (2 teta) 12-70°, com passo de 0,020° e tempo de 1 s por passo; as amostras apresentavam granulometria menor que 0,0044 mm) e solubilizado em uma mistura de ácidos fluorídrico e sulfúrico (1:2 v/v) em banho-maria em capela, com reposição de água e passagem do efluente em água destilada (retenção completa do íon fluoreto da solução). O dióxido de silício precipitou, sendo separado por filtração.

### Processamento da solução após solubilização da massa fundida

A primeira etapa (Figura 1) consistiu na precipitação do níquel (ou do cobalto) com a adição, gota-a-gota, à temperatura ambiente, de solução 6 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, em placa sob agitação magnética (200 rpm), mantendo o pH final igual ou superior a 11. Nesta etapa ocorreram as seguintes reações:



O precipitado foi filtrado e posteriormente lavado até a água de lavagem atingir pH 7. Nessa etapa utilizou-se 4 mL g<sup>-1</sup> de precipitado, e a solução final era límpida e incolor.

Após o isolamento do cobalto (ou do níquel) adicionou-se len-

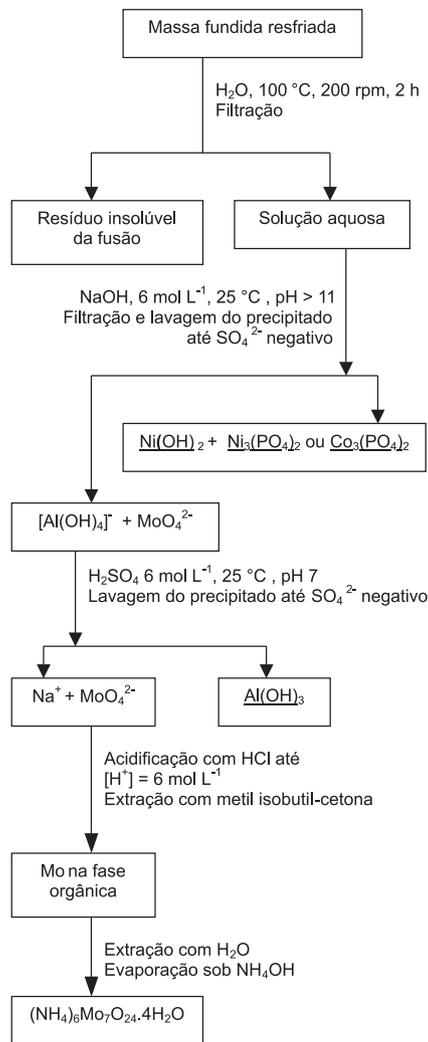


Figura 1. Fluxograma de separação dos elementos presentes nos catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após fusão com KHSO<sub>4</sub> e dissolução da massa fundida em água.

tamente ácido sulfúrico (6 mol L<sup>-1</sup>) até pH 7-8, precipitando quantitativamente o hidróxido de alumínio, que foi filtrado. A lavagem deste precipitado exigiu cerca de 10 mL g<sup>-1</sup> de solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de amônio, seguido de 4 mL g<sup>-1</sup> de água pura para a remoção total do sulfato presente (testado por meio de adição de solução 1 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de bário até não haver mais precipitação de sulfato de bário). Em seguida, o sólido purificado foi levado à estufa por 3 h a 150 °C, resfriado em dessecador e pesado.

A solução (mais as águas de lavagem) foi tratada com ácido clorídrico concentrado, de modo que a concentração final do ácido ficasse em torno de 6 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, essa solução foi submetida à extração líquido-líquido com metil-isobutil cetona<sup>30</sup>. Para cada 1 g de catalisador empregou-se 10 mL de solvente orgânico. O processo foi repetido três vezes. Os extratos orgânicos combinados foram tratados com igual volume de água destilada, retornando o molibdênio para a solução aquosa. Esta foi concentrada por meio de evaporação sob hidróxido de amônio concentrado em capela, cristalizando o heptamolibdato de amônio. O efluente foi recolhido em água destilada (absorção de amônia e geração de hidróxido de amônio, que retorna ao processo).

A reprodutibilidade das fusões e do esquema de fracionamento foi atestada pela realização de todos os experimentos em triplicata.

Os metais em solução e isolados nas diversas etapas de fracionamento foram analisados por espectrometria de absorção atômica (instrumento Perkin Elmer AAS 3300), cujos limites de detecção, determinados experimentalmente, são alumínio: 0,5 mg L<sup>-1</sup>; molibdênio: 0,2 mg L<sup>-1</sup>; níquel e cobalto: 0,1 mg L<sup>-1</sup> e silício: 1 mg L<sup>-1</sup>. Empregou-se também gravimetria para determinação da massa dos resíduos insolúveis das aberturas. As dosagens quantitativas foram complementadas por análises qualitativas tradicionais<sup>28,29</sup> nas soluções e nos sólidos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Efeito da oxidação prévia

A perda de massa decorrente da eliminação de voláteis foi praticamente a mesma em todas as amostras: 25 ± 2% (m/m). A eliminação do carbono foi quantitativa; 87 ± 3% (m/m) do ferro foram eliminados como fuligem de óxido de ferro(III) e 30 ± 2% (m/m) do enxofre permaneceram no catalisador sob a forma de espécies sulfato. Não foram observadas perdas dos demais metais por arraste ou volatilização durante o processo de oxidação.

### Análise do resíduo insolúvel da fusão

A difração de raios-X mostrou que esse resíduo é basicamente um material pouco cristalizado. Mesmo assim sugere-se (Figura 2) a presença do espinelo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no resíduo da amostra NiMo 2 (a amostra NiMo 1 não apresentou picos em seu difratograma). No caso da amostra CoMo 2, foram identificados metassilicato de cobalto (CoSiO<sub>3</sub>) e espécies do tipo aluminossilicato (Figura 2). Apenas traços desses compostos foram identificados na amostra CoMo 1, que contém menor teor de silício em relação ao outro catalisador CoMo.

A formação destes compostos, a partir da reação a altas temperaturas entre óxidos de níquel ou de cobalto e sílica ou alumina, pode ter ocorrido durante a pré-oxidação do catalisador antes da fusão e a própria reação de hidrotreatamento/hidrorrefino. Esse re-

sultado é relevante na medida em que o resíduo leva a perdas de níquel ou de cobalto, o que também pode explicar porque a recuperação desses elementos nos catalisadores em estudo relatada na literatura geralmente se afasta do valor teórico de 100% (m/m)<sup>15,16</sup>; os processos testados não são capazes de dissolver todos os compostos presentes nas amostras em questão.

Os resultados da análise química elementar do resíduo insolúvel da fusão estão mostrados na Tabela 2, e esclarecem melhor o efeito desse resíduo na recuperação dos componentes dos catalisadores. Todo o silício da amostra e até 16% m/m de níquel ou de cobalto estavam presentes no resíduo. Essas perdas aumentaram com o incremento da quantidade de silício. Contudo, após a dissolução do resíduo na mistura de ácidos sulfúrico e fluorídrico e a separação da sílica, o níquel ou o cobalto pôde ser precipitado por adição de solução 6 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio.

### Recuperação dos elementos solubilizados

Os resultados figuram na Tabela 2. As recuperações do molibdênio e do alumínio foram excelentes, sendo que deve ser levado em conta que tais elementos estavam praticamente ausentes no resíduo insolúvel da fusão. A recuperação do cobalto e do níquel mostrou-se fortemente dependente da presença de silício: maiores teores deste elemento na amostra levaram a maiores perdas de rendimento. Somente ao se computar o isolamento do níquel e do cobalto após o processamento do resíduo insolúvel da fusão (Tabela 2) a recuperação chegou a valores em torno de 95% (m/m), comparáveis à recuperação do níquel na amostra NiMo 1, onde o silício não está presente em quantidade significativa.

O isolamento do níquel e do cobalto ainda merece um comentário adicional. O modo de precipitação desses metais dependeu essencialmente do teor dos mesmos e do fósforo nas amostras. Com base na estequiometria do precipitado de fosfato, a razão mássica níquel(cobalto)/fósforo situa-se em torno de 2,9. No caso dos catalisadores NiMo (Tabela 1), a razão mássica níquel/fósforo está acima de 3, enquanto que nas amostras de CoMo situa-se próximo a 1,3 (não considerando as perdas de níquel e de cobalto no resíduo insolúvel de fusão). Desse modo, o precipitado neste último caso é inteiramente de fosfato de cobalto, deixando ainda fosfato em solução; no caso das amostras de NiMo, todo o fosfato precipitou com o níquel e o excesso desse metal, como hidróxido.

Embora o fosfato não tenha interferido na solubilização da amostra em água após a fusão (ele não foi detectado na solução após dissolução do resíduo insolúvel em meio ácido), impôs dificuldades quando da etapa de isolamento dos metais. Além de determinar a forma como níquel e cobalto precipitam, o íon fosfato afeta a etapa de isolamento do molibdênio, pois a extração líquido-líquido com metil isobutil-cetona ocorre em meio ácido clorídrico, onde ocorrem perdas significativas do metal devido à formação do fosfomolibdato, [(PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>3-</sup>]. Assim, antes da realização da extração, foi necessário remover todo fosfato remanescente em solução após o tratamento das amostras de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, via formação de um composto mais insolúvel que o molibdato correspondente. Isso foi conseguido adicionando-se solução de cloreto férrico (0,01 mol L<sup>-1</sup>) à temperatura ambiente, sob agitação (200 rpm), levando à precipitação de fosfato de ferro(III). O processo foi interrompido quando a acidificação de amostra da solução com ácido nítrico concentrado e a adição de nitrato de amônio não provocaram a precipitação do fosfomolibdato de amônio (sólido amarelo). As perdas de molibdênio co-precipitado com o fosfato foram inferiores a 0,5% (m/m) do total do elemento.

A presença de resíduos insolúveis nas diversas rotas hidrometalúrgicas empregadas na literatura é uma das limitações de tais pro-

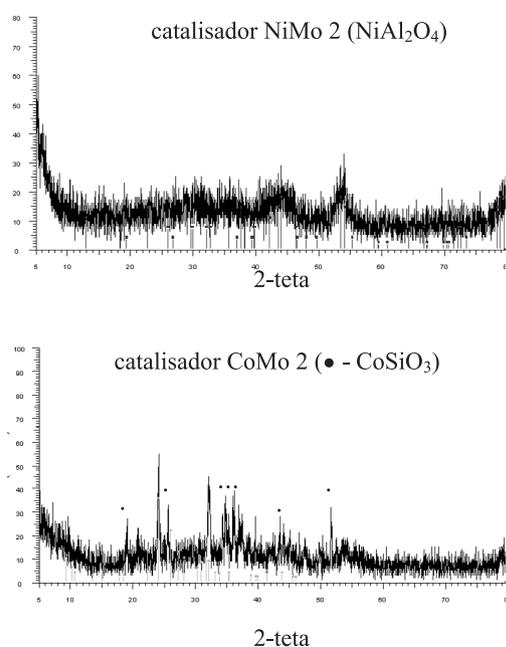


Figura 2. Difratogramas de raios-X dos resíduos insolúveis em água após fusão dos catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com KHSO<sub>4</sub>

**Tabela 2.** Recuperação de elementos presentes nos catalisadores processados via fusão com  $\text{KHSO}_4$  após aplicação do fracionamento exposto na Figura 1

Catalisador	Produto	Metais (% m/m)*			Notas
		Ni ou Co	Al	Mo	
CoMo 1	Resíduo insolúvel da fusão em água	6,0 ± 1,1	0,5 ± 0,1	não detectado	Sólido azul. Contém todo o silício do catalisador
CoMo 2		15,9 ± 0,6	1,0 ± 0,2	< 0,05	Sólido azul. Contém todo o silício do catalisador
NiMo 1	Resíduo insolúvel da fusão em água	-	-	-	Resíduo inexistente
NiMo 2		10,7 ± 0,5	0,4 ± 0,1	não detectado	Sólido verde. Contém todo o silício do catalisador
CoMo 1	Precipitado de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	92,6 ± 0,2	não detectado	não detectado	Sólido azul
CoMo 2		81,9 ± 1,0	não detectado	não detectado	Sólido azul
NiMo 1	Precipitado de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ni}(\text{OH})_2$	99,6 ± 0,4	< 0,05	não detectado	Sólido verde
NiMo 2		89,5 ± 1,1	< 0,05	não detectado	Sólido verde
NiMo 1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0,05 ± 0,01	99,1 ± 0,9	não detectado	Sólido branco
NiMo 2		< 0,05	98,2 ± 1,0	< 0,1	
CoMo 1		< 0,05	98,8 ± 0,3	< 0,1	
CoMo 2		0,05 ± 0,01	98,2 ± 0,9	não detectado	
NiMo 1	$(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	não detectado	não detectado	98,2 ± 0,5	Sólido branco
NiMo 2		não detectado	não detectado	97,7 ± 0,9	
CoMo 1		não detectado	< 0,05	98,7 ± 1,1	
CoMo 2		não detectado	< 0,05	99,1 ± 0,6	

\* Valores expressos em % m/m com intervalo de confiança a 95%

cedimentos, pois as perdas de níquel, cobalto, molibdênio e mesmo de outros metais de interesse podem ser relevantes, o que compromete a viabilidade comercial, além de criar um problema adicional, que é a gestão desses resíduos. Mesmo assim, a recuperação dos elementos das fases ativas e do suporte dos catalisadores deste estudo supera, na maioria dos casos, os níveis relatados nos procedimentos já descritos<sup>15,16</sup> e mesmo nas rotas comerciais<sup>12-14</sup> (os valores típicos situam-se na faixa de 80-90% m/m). Outro ponto a assinalar é que, apesar de não ter sido feito um estudo de otimização energética e dos parâmetros operacionais, a fusão ácida apresentou frente às tradicionais fusões alcalinas a vantagem de ser efetiva a temperaturas mais baixas e sem o emprego de meios altamente corrosivos, reduzindo os custos dos equipamentos. As fusões de catalisadores de hidrorrefino com carbonato de sódio só são efetivas além do ponto de fusão deste último (850 °C), e as com hidróxido de sódio também são conduzidas a temperaturas elevadas, acima de 600 °C<sup>13,14</sup>.

### Identificação dos resíduos finais do processo

A fase aquosa ácida após a extração do molibdênio foi neutralizada com hidróxido de sódio (6 mol L<sup>-1</sup>). Obteve-se uma solução incolor, sem precipitado, contendo essencialmente sulfatos e cloretos de sódio e de potássio. Da mesma forma, após o isolamento do cobalto ou do níquel presente no resíduo insolúvel da fusão, obteve-se uma solução incolor de sulfato de sódio. Os outros resíduos gerados são o precipitado de fosfato de ferro(III), a sílica obtida quando da solubilização do resíduo insolúvel da fusão e, a solução de ácido fluorídrico obtida mediante eliminação do flúor após a abertura desse mesmo resíduo. Neste último caso, neutralizou-se a solução com hidróxido de sódio seguido de adição de solução de cloreto de magnésio, precipitando o fluoreto deste metal. Todos os sólidos podem ser encaminhados para aterros industriais e a massa combinada de todos eles corresponde, em média, a apenas 4% (m/m) do catalisador original.

O solvente de extração do molibdênio pode ser novamente aproveitado em outras extrações. Os testes efetuados com diversas soluções indicaram que um mesmo solvente pode ser empregado pelo menos quatro vezes, sem perda de eficiência do processo.

A análise por espectrometria de absorção atômica de todas as soluções aquosas neutralizadas evidenciou que existe menos de 0,1 mg L<sup>-1</sup> de cobalto, níquel e molibdênio e menos de 0,5 mg L<sup>-1</sup> de alumínio nas mesmas. Em média, 1 g de catalisador processado gerou 90 mL de efluente aquoso final. Por extrapolação, considerando o descarte de cerca de 60.000 t de catalisadores gastos por ano<sup>5</sup>, isso levaria à geração de cerca de 5.400.000 m<sup>3</sup> de efluentes aquosos por ano. Para evitar situações como essa, a área industrial e as atividades de mineração procuram empregar a extração em fase sólida, o que reduz drasticamente o consumo de água em seus processos<sup>31</sup>. Outra opção é o filtro-prensa, que reduz grandemente o volume de líquido de lavagem necessário<sup>31</sup>.

### CONCLUSÕES

O processo de fusão com hidrogenossulfato de potássio mostrou-se capaz de processar catalisadores de hidrotreatamento/hidrorrefino, sob condições não corrosivas e mais brandas que as consideradas clássicas. Permitiu, igualmente, uma recuperação bastante elevada dos principais componentes das amostras estudadas, contanto que o silício não esteja presente em quantidades que impliquem na formação de resíduos insolúveis, os quais exigem tratamento suplementar para melhorar a recuperação de elementos como cobalto, de grande valor comercial na atualidade. O fósforo, outro aditivo comum nestes catalisadores, não afetou a solubilização das amostras fundidas em água, mas interferiu na recuperação dos elementos presentes, particularmente do molibdênio nas condições experimentais deste trabalho.

Além disso, também se teve como benefício a obtenção de resíduos finais de processamento com baixa toxicidade (soluções de

sulfatos e cloretos de metais alcalinos) e sólidos que podem ser dispostos em aterros industriais, os quais representam uma pequena fração da massa de catalisador processado.

Os resultados obtidos neste trabalho incentivam a continuidade deste estudo, através da otimização de parâmetros operacionais (temperatura e tempo de fusão, dentre outros) com vistas a reduzir o consumo energético do processo desenvolvido, e do emprego de outras amostras com teores diferenciados em elementos e aditivos.

## AGRADECIMENTOS

G. N. Salvato agradece ao PIBIC/CNPq/UFRJ a concessão de bolsa de iniciação científica. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT) pelas análises de difração de raios-X. Ao CNPq e à Fundação Universitária José Bonifácio (FUJB) pelo auxílio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. The US Environmental Protection Agency, Office of Enforcement and Compliance Assurance; *Profile of the petroleum refinery industry*, setembro 1995.
2. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Environmental Fact Sheet; *Final standards promulgated for petroleum refining waste*, julho 1998.
3. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste; *The catalog of hazardous and solid waste publications*, 17ª ed., setembro 2004.
4. "Environmental Protection Agency – hazardous waste management system: identification and listing of hazardous waste: inorganic chemical manufacturing wastes; land disposal restrictions for newly identified wastes; and CERCLA hazardous substance designation and reportable quantities", Federal Register **2000**, 65, 55683.
5. Gaballah, I.; Djona, M.; Mugica, J. C.; Solozobal, R.; *Res. Conserv. Rec.* **1994**, 10, 87.
6. Martinez, L. M. T.; Kharisov, B. I.; Elizondo, N. V.; *Ciencia Uanl.* **2001**, 4, 198.
7. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste; *Notice of data availability (NODA) - response to comment document – part III*, junho 1998.
8. "Environmental Protection Agency – Land disposal restrictions: advance notice of proposed rulemaking", Federal Register **2000**, 65, 37932.
9. Afonso, J. C.; Silva, G. C.; Aguiar, R. M.; *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 139, 165.
10. Berrebi, G.; Dufresne, P.; Jacquier, Y.; *Res. Conserv. Rec.* **1994**, 10, 1.
11. Wernick, I.; Themelis, N. J.; *Ann. Reviews Energy and Environment* **1998**, 23, 465.
12. Debray, B.; *Orientation des DIS Métalliques Vers des Filières Externes de Valorisation*, SIMADE-IDEE, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1998.
13. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste; *Environmental Protection Agency – background document for capacity analysis for land disposal restrictions – phase IV (second supplement): toxicity characteristic; metal waste and newly identified mineral processing wastes (proposed rule)*, abril 1997.
14. Shedd, K. B.; *Cobalt Recycling in the United States in 1998*, The US Department of the Interior – the US Geological Survey, 1998.
15. Kar, B. B.; Datta, P.; Misra, V. N.; *Hydrometallurgy* **2004**, 72, 87.
16. Palant, A. A.; Iatsenko, N. A.; Petrova, V. A.; *Hydrometallurgy* **1998**, 48, 83.
17. "Environmental Protection Agency – hazardous waste management system: identification and listing of hazardous waste; et al; final rule and proposed rule", Federal Register **1998**, 63, 42110.
18. Afonso, J. C.; Santos, A. C. B.; comunicação pessoal.
19. Resolução Nº 264, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 26 de agosto de 1999, *Diário Oficial da União*, 22 de março de 2000.
20. Pacewska, B.; Bukowska, M.; Wilinska, I.; Swat, M.; *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32, 145.
21. Pacewska, B.; Wilinska, I.; Bukowska, M.; *Cem. Concr. Res.* **2002**, 32, 1823.
22. Clifford, R. K.; *Spent Catalyst Management, Petroleum Technology Quarterly*, Spring: Nova Iorque, 1997, p. 33-39.
23. Chang, T.; *Reclamation and landfill processes are alternatives to regeneration*, *Oil & Gas Journal*, edição de 19 de outubro de 1998, p. 79-84.
24. Sun, D. D.; Tay, J. H.; Cheong, H. K.; Leung, D. L. K.; Qian, G. R.; *J. Hazard. Mater.* **2001**, B87, 213.
25. Payá, J.; Monzó, J.; Borrachero, M. V.; Velázquez, S.; *Cem. Concr. Res.* **2003**, 33, 603.
26. Afonso, J. C.; Pontes, A. B.; Santos, E. S.; Menezes, M. S.; Aguiar, R. M.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 315.
27. Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E.; *Hydrotreating Catalysis – Science and Technology*, Springer-Verlag: Berlim, 1996.
28. Feigl, F.; *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1958, cap. 3.
29. Lurie, J.; *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir: Moscou, 1978, cap. 3, 6 e 10.
30. Waterbury, G. R.; Bricker, C. E.; *Anal. Chem.* **1957**, 29, 129.
31. Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; Almeida, S. L. M.; *Tratamento de Minérios*, 4ª ed., CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2004.