

A IMPORTÂNCIA DO GRAU DE OXIDAÇÃO DO CATALISADOR NiMo/Al₂O₃ NA LIXÍVIA DE METAIS POR ÁCIDO OXÁLICO

Júlio C. Afonso*, Karen Lajter, Flávia Pacheco T. da Silva

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cx. P. 68563 - 21949-900 Rio de Janeiro - RJ

Helena Torquillo

Núcleo de Catálise/Programa de Engenharia Química/COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cx. P. 68502 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 6/4/94; aceito em 7/7/94

Leaching of metals from a spent hydrotreating NiMo/Al₂O₃ catalyst (HR 348 Procatalyse) was studied using oxalic acid. The influence of catalyst state (sulfided/oxidic) on metal recovery was investigated. Previous oxidation step improved textural properties (surface area, pore volume). Sulfur was essentially eliminated as SO₂ and iron was converted into Fe³⁺ form. Leaching was greatly improved for all metals and increased in the order: Al - Ni - Mo - Fe. Mass transfer in the carbon matrix deposits appears to be the rate controlling. Coke detachment from the catalyst was observed during leaching which adsorbed metals in solution. Fe, Al and Mo tend to rest in solution, whereas Ni tends to precipitate together with coke.

Keywords: metal recovery; NiMo catalyst; oxidation.

1. INTRODUÇÃO

A vida útil de um catalisador em um processo industrial varia de segundos (catalisadores de craqueamento) a vários anos (catalisadores à base de ferro na síntese da amônia). A desativação ou perda da atividade catalítica é um fenômeno que acompanha invariavelmente o processo catalítico (mais de 80% dos processos industriais são de natureza catalítica). A perda da atividade catalítica¹ pode dar-se por: a) cristalização da fase ativa e/ou do suporte (sinterização); b) deposição de coque (fouling); c) perda de fase ativa (sublimação, formação de espécies inativas, etc) e d) envenenamento do catalisador.

Dependendo do caso, é possível recuperar a atividade catalítica original, através da remoção do(s) agente(s) de desativação e/ou revertendo seus efeitos negativos sobre a performance do catalisador; este processo é denominado regeneração. Todavia, isto só é possível quando as causas de desativação são reversíveis, o que é o caso da deposição de coque sobre a superfície do catalisador¹. Por outro lado, o envenenamento de catalisadores à base de metais nobres (Rh, Pt, Pd, etc) por enxofre e fenômenos de sinterização são consideradas de natureza irreversível.

Nesses casos, os catalisadores são geralmente descartados como lixo sólido. A nível de meio-ambiente, esta postura é perigosa³, devido à alta escala de rejeito para alguns sistemas catalíticos usados industrialmente e ao fato da presença de metais pesados. Uma alternativa de interesse, então, seria a reciclagem dos metais presentes nestes catalisadores. A literatura apresenta um grande número de trabalhos neste sentido: mais de 90% deles consistem de patentes, havendo poucos trabalhos na literatura convencional. A maior parte desses trabalhos versa sobre catalisadores de hidrotreatamento, utilizados na indústria de petróleo na purificação de cargas brutas para posterior refino. São constituídos normalmente pela associação de um metal do grupo VI (Mo, W) com um do grupo VIII (Co ou Ni), e são depositados sobre um suporte, comumente γAl₂O₃.

Trabalham usualmente na forma sulfetada e executam várias (simultâneas) reações: hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitrificação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO), hidrodessmetalização (HDM) e hidrogenações em geral. A escala mundial de consumo (e de rejeito) é considerável: na prática, catalisadores de hidrotreatamento respondem por um elevado percentual do consumo de Co, Ni e Mo produzidos anualmente⁴.

Apesar do relativo baixo preço desses metais, a escala de produção e rejeito mundial⁴ (no caso do Brasil, acima de 10.000 ton/ano⁵) e também o alto teor dos mesmos nas formulações dos catalisadores (até 25% em peso na forma óxido) justificam o interesse na área de reciclagem. De fato, a concentração de Co, Ni e Mo pode mesmo ultrapassar aquelas usuais em muitas fontes naturais⁶.

A literatura apresenta vários reviews onde a recuperação de metais de catalisadores de hidrotreatamento é abordada⁷⁻¹⁰. Apesar da variedade de métodos, todos eles são essencialmente destrutivos em natureza, fazendo uso de lixívia ácida/alcalina com reagentes inorgânicos e pré-tratamentos de oxidação (roasting, calcination) ou de fusão com agentes contendo metais alcalinos a temperaturas elevadas. Muitos desses processos têm base empírica ou semi-empírica. Poucos estudos têm sido conduzidos fazendo uso de técnicas de complexação com agentes apropriados^{2,11-15}, nas quais se tentam às vezes extrações seletivas de metais^{2,14}.

Neste trabalho, inicia-se um estudo fundamental acerca da lixívia de metais por agentes complexantes, dada a aparente reduzida menção dos mesmos na literatura, e a possibilidade de extrações seletivas com esta metodologia. Para esse fim, selecionou-se um catalisador NiMo/Al₂O₃, desativado em refinaria de petróleo, e esta escolha se justifica pela ampla referência a este sistema em estudos de reciclagem de metais. Para nosso estudo, empregar-se-á o catalisador em sua forma original, isto é, sem moagem ou processo semelhante. A idéia é tentar recuperar o suporte o mais intacto possível para a reciclagem à parte dos metais da fase ativa. Como agente quelante, selecionou-se o ácido oxálico, já indicado como um agente potencial de complexação de catalisadores de hidrotreatamento desativados por coque e deposição de metais (Ni, V^{2,11,16}).

* Membro do Núcleo de Catálise/PEQ/COPPE/UFRJ.

Desde que o catalisador desativado está recoberto com coque e ele foi empregado na forma sulfetada na sua vida útil industrial, o primeiro problema que se apresenta é qual a melhor forma de se trabalhar com o catalisador: se na forma original (sulfetada com oxidação superficial) ou após prévia oxidação do mesmo. Assim, o objetivo principal deste trabalho é avaliar o efeito da oxidação prévia sobre o rendimento e seletividade na extração dos metais do catalisador em questão.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Catalisador

Empregou-se um catalisador comercial NiMo/Al₂O₃ (HR 348 - Procatalse), que foi utilizado por cerca de 2 anos no hidro-refino de cargas de petróleo (gasóleo leve de vácuo, diesel leve e pesado, destilados LCO) na Refinaria Gabriel Passos (REGAP - MG), da Petrobrás. Típicas condições industriais foram: temperatura, 380-450°C; pressão total, 100-150 atm; velocidade espacial mássica (WHSV), 1-1,5 hr⁻¹. Não foi submetido a nenhum processo de regeneração durante sua vida útil. As propriedades de interesse do catalisador virgem e desativado figuram na Tabela 1. Além dos metais na formulação do catalisador, constatou-se a presença de um teor perceptível de ferro, provavelmente oriundo da corrosão de componentes das unidades de hidrotratamento.

Tabela 1. Dados de caracterização físico-química do catalisador NiMo/Al₂O₃ virgem e desativado (HR 348 Procatalse).

	CATALISADOR	
	Virgem	Desativado
Area Específica BET (m ² /g)	160	93
Volume de Poro (cm ³ /g)	0,41	0,21
%p/p*		
Ni	2,3	2,0
Mo	9,0	7,8
Fe	—	0,6
V	—	< 0,1
C	—	13,1
S	—	4,8

* obtido por absorção atômica (metais) ou por análise elemental (LECO - C e S). Balanço a 100% com Al₂O₃.

2.2 Processo de Oxidação

Uma massa conhecida do catalisador foi colocada em recipiente de Pyrex de grande área superficial sobre uma placa de aquecimento a 260-270°C e 1 atm, com amplo acesso de ar. Evitou-se temperaturas mais baixas porque a cinética de oxidação do enxofre seria muito lenta, e evitou-se faixas mais elevadas para evitar a ignição do coque depositado¹⁷ e a formação de fases mistas NiMo e outras espécies menos reativas¹⁸ frente à lixívia. Um funil comum de grande diâmetro foi colocado sobre o recipiente a fim de permitir a coleta de amostras do efluente gasoso. Uma condensação de gotículas no funil indicava a presença de água (no início do processo). Um cheiro acre denotava a presença de SO₂, oriundo da oxidação dos sulfetos metálicos. Monitorou-se a presença de SO₂ com papel de filtro embebido em solução de KIO₃-amido (surgimento da cor azul). A etapa de oxidação era dada como terminada quando não se detectava mais a presença de SO₂. Em nossas condições experimentais, o tempo necessário era de cerca de 5 horas.

Após resfriamento, procedeu-se à pesagem do catalisador oxidado para determinação da perda de massa durante o processo. Do mesmo modo, dissolveu-se o resíduo esbranquiçado

depositado na parte superior do recipiente e no funil em cloro-fórmio, e à análise da solução resultante pelo acoplamento cromatógrafo à gás - espectrômetro de massas (CG-MS), segundo as condições experimentais apresentadas na literatura¹⁹.

2.3 Processo de Lixívia dos Metais

15 g do catalisador original ou oxidado foram colocados num becher contendo 125 ml de solução de ácido oxálico (Reagen) 0,25 M em água destilada. Esta concentração foi arbitrada com base nos estudos do efeito de concentração deste ácido na lixívia de metais contaminantes (Ni, V) de um catalisador de hidrotratamento CoMo². Ajustaram-se os demais parâmetros também com base na literatura²: agitação, 400 rpm; temperatura, 75°C; tempo, 5 horas. Após esse período, a mistura reacional era filtrada e o volume de filtrado medido. A seguir, o catalisador era deixado secar no próprio papel de filtro por um dia à temperatura ambiente, após o que o catalisador era separado de uma massa preto-marrom e estocado em frasco de vidro. Esta massa foi pesada e, a seguir, tratada com HCl 12 N, a 50°C. A suspensão foi filtrada e lavada com HCl 12 N até filtrado incolor (volume total HCl empregado: 50 ml/g material). A massa residual foi deixada secar por 24 horas à temperatura ambiente, pesada e estocada em frasco de vidro. Para o presente trabalho, efetuaram-se as extrações em série segundo o esquema seguinte:

1^a extração - catalisador original; 2^a extração - catalisador original
 1^a extração - catalisador original; 2^a extração - catalisador oxidado
 1^a extração - catalisador oxidado; 2^a extração - catalisador oxidado

2.4 Métodos Analíticos

As propriedades texturais do catalisador (área específica e volume de poro) foram determinadas em aparelhagem ASAP 2001 (Micromeritics - método BET - adsorção de N₂ a -196°C). O teor de C foi obtido via análise elemental (LECO). Os metais foram dosados por meio de espectrofotometria de absorção atômica (Perkin Elmer AAS 406 - Fe, Ni, Mo e Varian AA-175 - Al). Para os padrões, adicionou-se ácido oxálico para fins de controle do efeito de matriz. No caso do Al, adicionou-se ainda KCl 0,1% como moderador de ionização. Água destilada foi usada como branco.

A determinação da presença dos metais nas soluções foi feita através de spot tests²⁰, conforme ilustrado na Tabela 2; e o pH dos extratos e da solução reacional foi avaliado com papel indicador universal pH 0-14 (Merck).

Para melhor esclarecer o comportamento dos diversos metais no processo de lixívia, efetuaram-se ensaios com amostras-

Tabela 2. Spot tests para Fe, Ni, Mo e Al²⁰.

ÍON	TESTE
Fe ²⁺	amostra + HCl + KF* + αα-dipiridila (cor vermelha, [Fe(αα-dipiridila) ₂] ²⁺)
Fe ³⁺	amostra + HCl + NH ₄ SCN (cor vermelho-sangue, Fe(SCN) ₃)
MoO ₄ ²⁻ (molibdatos)	amostra + HCl + NH ₄ SCN + SnCl ₂ + Zn (cor vermelha, Mo[(SCN) ₆] ³⁻)**
Ni ²⁺	amostra + NH OH + KF* + dimetilglioxima (precipitado vermelho - dimetilglioximato de Ni)
Al ³⁺	amostra + NaOH (1N, pH > 12)*** + alizarina-S (laca vermelha)

* mascara Fe como FeF₆³⁻, de grande estabilidade;

** reduz Fe³⁺ a Fe²⁺, não interferindo no teste;

***precipita Fe³⁺ como hidróxido, não interferindo no teste.

Tabela 3. Ensaios-padrão com compostos de Ni, Mo, Fe e Al.

ÍON	ENSAIO	RESULTADO
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ 1% + H ₂ C ₂ O ₄ 1 M (pH = 1)	solução incolor
	Al(NO ₃) ₃ 1% + H ₂ C ₂ O ₄ 1 M + HCl (pH < 0)	solução incolor
Fe ²⁺	FeSO ₄ 1% + H ₂ C ₂ O ₄ 1 M (pH = 1)	precipitado instantâneo amarelo de FeC ₂ O ₄ (Kps 2.10 ⁻⁷ , ^{24,32-34})
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ 1% + H ₂ C ₂ O ₄ 1 M (pH = 1)	solução laranja-marrom
	Fe(NO ₃) ₃ 1% + H ₂ C ₂ O ₄ 1 M + HCl (pH < 0)	solução laranja-marrom
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ 1% + H ₂ C ₂ O ₄ 1 M (pH = 1)	precipitado verde claro NiC ₂ O ₄ , após 5 minutos (Kps 4.10 ⁻¹⁰ , ^{24,32-34})
	Ni(NO ₃) ₂ 1% + H ₂ C ₂ O ₄ 1 M + HCl (pH < 0)	solução verde-claro, sem precipitado
MoO ₃ (sólido)	MoO ₃ + H ₂ C ₂ O ₄ 1 M (pH = 1)	solubilização pequena à temperatura ambiente e elevada a quente, com formação de solução verde-oliva
	solução verde + NH ₄ SCN + HCl + Zn*	solução vermelha [Mo(SCN) ₆] ³⁻
	solução verde + FeSO ₄ 1% + HCl*	tonalidade azul/verde
	solução verde + HCl*	a cor verde praticamente desaparece
	MoO ₃ + HCl (pH < 0)	solubilização do sólido solução incolor

* ref. 23

padrão de MoO₃ (Merck), nitratos de Fe³⁺, Al³⁺ e Ni²⁺ (Reagen) e FeSO₄. 7 H₂O (Merck), conforme esquematizado na Tabela 3.

3. RESULTADOS

3.1 Propriedades Gerais do Catalisador

A Tabela 4 mostra os dados de caracterização físico-química do catalisador NiMo/Al₂O₃ após a etapa de oxidação. Comparando estes dados com aqueles para o catalisador desativado (Tabela 1), observa-se uma recuperação parcial das propriedades texturais, uma ligeira queda do teor de C e uma extensiva eliminação de enxofre.

A perda de massa corresponde a cerca de 12% da massa inicial do catalisador durante a oxidação. Os produtos de dessorção verificados foram: água, SO₂ (ver item 2.2) e componentes orgânicos. Dentre estes últimos, a faixa de composição apresentada (análise qualitativa somente) na Tabela 4 concorda com os dados disponíveis na literatura²¹: tratam-se de alcanos

Tabela 4. Caracterização físico-química do catalisador NiMo/Al₂O₃ após a etapa de oxidação (260-270°C, 5 horas).

Propriedades Texturais	
Area específica BET (m ² /g)	109
Volume de poro (cm ³ /g)	0,33
Análise Elementar (% p/p)	
C	11
S	0,2
Perda de massa após oxidação	6g/50g catalisador
Produtos de dessorção (análise qualitativa)	
Inorgânicos: H ₂ O e SO ₂	
Orgânicos: alcanos lineares (C ₁₅ -C ₂₇)	
alcanos ramificados (C ₁₅ -C ₂₃ ; 1-2 radicais metila)	
traços de alquil ciclo-hexanos de cadeia longa	
alquil-naftalenos (cadeia lateral C ₁ -C ₄)	
alquil-fenantreno/antraceno (cadeia lateral C ₁ -C ₃)	
pireno, criseno e fluoranteno	
alquil-indóis, carbazóis e quinolinas (cadeia lateral C ₀ -C ₂)	

na faixa nC₁₅-nC₂₅, acompanhados de compostos aromáticos de 2-4 anéis, alcanos ramificados, alguns compostos nitrogenados (indóis, quinolinas, carbazóis) e alquil ciclo-hexanos.

3.2 Material Sólido Separado do Catalisador

Após o procedimento indicado no item 2.3, com base na quantidade de catalisador por experimento (15 g), a soma das massas obtidas para cada série de dois experimentos se situa entre 6-9% do total. Nitidamente, o catalisador oxidado produz mais massa do que aquele que permaneceu na forma original, quer seja na 1^a extração (1300-100 mg), na 2^a extração (750-600 mg) ou no processo global (1350-700 mg). Há a presença de material insolúvel em HCl 12 N. Seu percentual diminui do catalisador original à amostra oxidada, quer seja na 1^a extração (85-60%), na 2^a extração (50-10%), havendo pouca diferença no processo global (55-58%). A coloração antes e após o processo de dissolução permaneceu a mesma, preto-marrom.

3.3 Descrição dos Extratos das Lixívias

Para os extratos e as soluções obtidas após a dissolução do material sólido, a cor tende ao verde, com matizes amareladas ou acastanhadas; ocasionalmente tons azulados eram observados. A cor evolui pouco ao curso de 1 mês mas tonalidades castanhas tendem a se intensificar, especialmente no caso dos extratos. No caso das amostras verde-azuladas, sugere-se a presença em solução de azul de molibdênio²², o que implica na existência de mais de um número de oxidação (um deles sendo VI e o outro, V - número e oxidação médio entre 5 e 6). O pH dos extratos é bastante ácido, em torno de 1, o que corresponde aproximadamente ao pH da solução 0,25 M de ácido oxálico. No caso das soluções após dissolução do precipitado, o pH é < 0. Pela análise dos percentuais de rendimento da lixívia (Tabela 5), aparentemente ocorre um considerável excesso de ácido em solução.

Tanto nos extratos quanto nas soluções após a dissolução da massa sólida, os testes (Tabela 2) indicam ausência de íons Fe²⁺; somente íons Fe³⁺, além do Ni²⁺ e Al³⁺ e espécies contendo Mo^{VI} foram identificados.

Após um período relativamente longo (mais de 20 dias), ocorre a deposição de pequena quantidade de sólido branco, amorfo, nos extratos. Após filtração e lavagem com água destilada, a aplicação dos spot tests da Tabela 2 indica a presença do Mo e de pequenas quantidades de Fe³⁺. Nos domínios de pH dos extratos, os dados da literatura²²⁻²⁴ sugerem a identidade do

Tabela 5. Rendimento global do processo de lixívia de metais no catalisador NiMo/Al₂O₃.

Experiência	% Recuperação Total				Repartição do metal extrato/precipitado			
	Fe	Ni	Mo	Al	Fe	Ni	Mo	Al
1ª extração (sulfetado)	51	3	2	1	94/6	7/93	98/2	98/2
2ª extração (sulfetado)	3	5	6	3	60/40	22/78	80/20	93/7
TOTAIS	54	8	8	4				
1ª extração (sulfetado)	51	3	3	1	94/6	7/93	98/2	98/2
2ª extração (oxidado)	4	10	18	5	75/25	30/70	80/20	90/10
TOTAIS	55	13	21	6				
1ª extração (oxidado)	65	11	12	3	90/10	18/82	97/3	90/10
2ª extração (oxidado)	7	8	13	6	83/17	20/80	89/11	93/7
TOTAIS	72	19	25	9				

precipitado como MoO₃.2H₂O (MoO₃ e MoO₃.H₂O são solúveis em meio ácido). Esse ponto de vista é reforçado após secagem do sólido: o aquecimento do mesmo acusou perda de água correspondendo aproximadamente à estequiometria acima. O Fe³⁺ estaria essencialmente adsorvido no precipitado, dada a solubilidade elevada do sistema Fe³⁺ - C₂O₄²⁻ nas condições do meio (item 4.4 e Tabela 3).

Mais de 50% do ferro é recuperado (Tabela 5), sempre mais na 1ª etapa do que na 2ª, qualquer que seja a seqüência de extrações. Nos demais casos (a exceção é o Ni, quando as duas etapas são conduzidas com o catalisador oxidado), a tendência é a 2ª etapa extrair mais metal, embora a diferença entre as duas etapas seja às vezes pouco significativa.

A escala de recuperação obedece à ordem geral: Fe >> Mo >= Ni > Al. No entanto, a análise dos resultados indica claramente que a oxidação do catalisador, qualquer que seja o metal e a etapa de extração, aumenta a recuperação do metal em comparação com o catalisador original. Isto é particularmente notável no caso do Ni e do Mo, e menos sensível para o caso do Fe. Outra particularidade, na Tabela 5, refere-se à partição do metal no extrato e na massa precipitada: o Fe, Mo e Al localizam-se preferencialmente no extrato, enquanto que o Ni encontra-se basicamente no material sólido.

4. DISCUSSÃO

4.1 Efeito do Processo de Oxidação sobre a Estrutura do Catalisador

A oxidação afeta o catalisador de diversas maneiras:
 A) *Recuperação parcial das propriedades texturais* (área específica e volume de poro - comparar as Tabelas 1 e 4). Este é um fato decorrente da dessorção de resíduos carbonáceos e da liberação de vapor d'água e de SO₂. É um resultado normalmente encontrado em processos de pré-tratamento de catalisadores de hidrotratamento (com ar, gás inerte ou extração em Soxhlet com solventes orgânicos) para processos de regeneração^{25,26}.
 B) *Alteração do estado da fase ativa e do Fe*: em vista da extensiva oxidação do enxofre a SO₂, as fases ativas sulfetadas NiS e MoS₂ são convertidas nos óxidos respectivos NiO e MoO₃^{12,25}. No caso do Fe, à vista da ausência do íon Fe²⁺, sugere-se a conversão FeS - Fe₂O₃. O teor residual de S no catalisador oxidado (Tabela 4) pode estar associado a dois fatos: a) presença residual de espécies sulfeto/oxi-sulfeto decorrentes de alguma dificuldade local de oxidação devido ao coque depositado, e b) formação de espécies sulfato. Esta última reação é particularmente notada a altas temperaturas, acima de 300°C²⁷, o que não é o nosso caso.

Deve-se atentar para o fato que o coque não foi apreciavelmente oxidado na faixa de temperatura deste trabalho (260-270°C). Medidas de oxidação a temperatura programada (TPO) indicam que depósitos carbonáceos se oxidam perceptivelmente acima de 350°C em catalisadores de hidrotratamento^{25,28,29}, muito embora deva-se observar que o teor de O₂ das misturas oxidantes nestes experimentos se situa na faixa 5-10%, em geral.

4.2 Efeito da Oxidação sobre a Lixívia de Metais

O aumento do percentual de recuperação dos metais quando o catalisador é oxidado está relacionado ao aumento das propriedades texturais após o referido processo. Rokukawa e Terunuma³⁰ já haviam notado o efeito positivo da oxidação prévia (> 200°C) na recuperação do Mo de um catalisador comercial CoMo (40% a mais). Isto se justifica porque a transferência de massa através da matriz carbonácea é a etapa controladora do processo². Nessa premissa, o aumento da porosidade/área superficial favorece a difusão do ácido oxálico, bem como a saída dos produtos de lixívia pela matriz carbonácea.

4.3 Formação de Resíduos Sólidos

Durante o processo de lixívia, partes do coque são desprendidas do catalisador e passam a ficar em suspensão na solução. No caso do material como um todo, bem como no caso da fração solúvel e da fração insolúvel, nota-se um aumento da massa quando o catalisador é oxidado; no entanto, após a dissolução, o resíduo insolúvel é, via de regra, percentualmente maior no caso do catalisador original (item 3.2). Este dado sugere que, no último caso, devido à maior resistência difusional, o material desprendido é predominantemente coque. Após a oxidação, há o aumento da porosidade/área do catalisador, o que deve favorecer o desprendimento do coque, mas principalmente o concurso de material depositado conjuntamente com o coque. Isto é particularmente verdade no caso do Ni, visto que ele se localiza preferencialmente no material precipitado (Tabela 5 e item 4.4). Para os demais metais, percebe-se que muito provavelmente ocorreu um fenômeno de adsorção das espécies em solução pelas partículas em suspensão. Devido a isso, um procedimento talvez mais efetivo para a dosagem dos metais presentes seria a queima do coque seguida da dissolução do resíduo (cinzas) em ácido.

4.4 Lixívia de Metais

A Tabela 6 mostra os valores do logaritmo da constante de estabilidade (K_{est}) dos diversos cátions com o íon oxalato.

Tabela 6. Dados de K_{est} de íons metálicos com $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}=\text{L}$).

ION	Estequiometria do Complexo	Log K_{est}	Referência	Observações
Al^{3+}	AlL_2	11	32	Força iônica 0,5
	AlL_3	14,6	32	Força iônica 0,5
	AlL	7,3	34	Força iônica 0
	AlL_2	13	33,34	Força iônica 0
	AlL_3	16,3	33,34	Força iônica 0
Ni^{2+}	NiL_2	3,8	2	20°C
	NiL	4,1	32	Força iônica 1
	NiL_2	7,2	32	Força iônica 1
	NiL_3	8,5	32	Força iônica 1
	NiL	5,2	33,34	Força iônica 0
	NiL_2	6,6	33,34	Força iônica 0
	NiL_3	14,0	34	Força iônica 0
Fe^{3+}	FeL	8	32	Força iônica 0,5
	FeL_2	14,3	32	Força iônica 0,5
	FeL_3	18,5	32	Força iônica 0,5
	FeL	9,4	33,34	Força iônica 0
	FeL_2	16,2	33,34	Força iônica 0
	FeL_3	20,2	33,34	Força iônica 0
$\text{Mo}^{6+}(\text{MoO}_2^{2+})$	MoO_2L	1,6	2	25°C

A) *Fe*: embora sua K_{est} seja muito elevada, isto não responde por si só pela recuperação muito superior do Fe frente aos demais metais. A provável explicação para isso reside na origem do Fe: sendo oriundo da corrosão dos equipamentos, é depositado conjuntamente com o coque sobre o catalisador. Devido a isso, o Fe não estaria localizado apenas na superfície do catalisador e nos poros, mas também distribuído pela estrutura do coque². Este fato, aliado à grande estabilidade do complexo $\text{Fe}^{3+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ explicaria a maior recuperação deste metal. Pelo mesmo motivo, a oxidação, embora tenha efeito positivo, possui menor impacto na recuperação do Fe do que no caso dos demais metais. Por fim, esta hipótese serve ainda para explicar o fato da 1^a etapa extrair mais Fe que a 2^a (Tabela 5).

A maior repartição do Fe na solução do que no precipitado é reforçada pela apreciável solubilidade do oxalato de Fe(III) em meio aquoso²⁴, o que é confirmado com o ensaio-padrão com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Tabela 3). As tonalidades castanhas dos extratos, especialmente visíveis após 30 dias, estão em consonância com a cor do sistema $\text{Fe}^{3+} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Tabela 3).

B) *Ni e Mo*: ao contrário do Fe, a oxidação (Tabela 5) tem efeito marcante na lixívia destes metais, apesar da recuperação dos mesmos se situar apenas na faixa 15-25%. Nota-se, em geral, o aumento da extração da 1^a para a 2^a etapa, em virtude do aumento da porosidade do catalisador, fato esse mais acentuado no caso da amostra oxidada (item 4.2).

As etapas sucessivas de oxidação tendem a extrair um pouco mais de Mo do que de Ni, apesar da menor estabilidade do complexo $\text{Mo} - \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Tabela 6). Dois fatores devem ser levados em conta: a) a maior quantidade de Mo presente no catalisador (Tabela 1); b) o comportamento peculiar do Ni, que tende a se localizar preferencialmente no resíduo sólido. Ensaio efetuados com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Tabela 3) acarretaram a precipitação virtualmente total do NiC_2O_4 , o que se coaduna com nossos dados experimentais, apesar da literatura²⁴ indicar a solubilidade do mesmo em soluções ácidas (o pH dos extratos é da ordem de 1 - Tabela 6). Para dirimir este problema, adicionou-se HCl 6 N (pH final < 0): dissolveu-se o precipitado (Tabela 3). Isto concilia nossos dados com os da literatura, na medida em que é preciso uma acidez mais forte para solubilizar o Ni como oxalato.

O processo de dissolução do Mo merece comentário à parte.

De acordo com os ensaios-padrão com MoO_3 (Tabela 3), a dissolução no ácido oxálico nas condições de lixívia forma uma solução verde-oliva. Presumiu-se que esta cor correspondia a espécies $\text{Mo}(\text{III})^{22}$, mas tal hipótese não foi confirmada, pois a adição de álcali²² não promoveu a formação de precipitado preto (aproximadamente, $\text{Mo}(\text{OH})_3^{22}$); ao contrário, a cor verde desapareceu. Os ensaios²² para Mo (IV) e Mo(V) deram também resultados negativos, à exceção das amostras verde-azuladas, onde se detectou Mo(V) (precipitado marrom-azul de $\text{MoO}(\text{OH})_3$ após adição de NH_4OH).

Os ensaios com HCl + NH_4SCN + Zn e FeSO_4 + HCl (Tabela 3²³) no líquido verde-oliva do ensaio-padrão deram resultados positivos, indicando que o molibidênio está na forma de Mo(VI). A aplicação destes ensaios às amostras (adicionou-se SnCl_2 para evitar a interferência do íon Fe^{3+} por redução a Fe^{2+}) acusou os mesmos resultados positivos. Isto permite constatar que o ensaio-padrão com MoO_3 reproduz bem o que ocorre na lixívia do Mo do catalisador. Resta precisar a forma como esse Mo(VI) se encontra. Já se sugeriu na literatura² a espécie MoO_2^{2+} , tal como ocorre com o Cr nos haletos de cromilo (CrO_2Cl_2 e $\text{CrO}_2\text{F}_2^{22}$). Por conseguinte, presume-se a ocorrência de espécies $\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{2-2n}$. A relativa fraca tendência à redução do Mo se coaduna com o fraco caráter oxidante do MoO_3 .

A cor verde básica dos extratos (Tabela 6) é ditada pela cor do sistema Mo(VI)- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, dada a tendência do Ni a precipitar (Tabela 5). Já a cor da solução após dissolução do precipitado (pH final < 0) é ligada à cor do íon Ni^{2+} ; nessas condições, os ensaios da Tabela 3 indicam que a cor verde do sistema Mo(VI)- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ praticamente desaparece após a adição do HCl. A tonalidade amarelada é provavelmente devida à presença do íon Fe^{3+} .

A aparente deposição de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com o tempo (item 3.4) pode ser explicada pela gradual (parcial) decomposição do complexo Mo(VI)-oxalato. Este fato é suportado pela tendência ao desvanecimento da cor verde inicial com reforço da tonalidade acastanhada própria da presença do íon Fe^{3+} .

C) *Al*: apesar da elevada K_{est} do sistema Al- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (Tabela 6), pouco Al foi extraído nas nossas condições experimentais. Deve-se ter em mente que o suporte $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ está recoberto pela fase ativa (isto é, esta tem alta dispersão superficial) e pelo coque. Assim, a menor extração do Al está ligada a fatores difusionais. Esta barreira é diminuída após a oxidação prévia do catalisador mas, pelos dados da Tabela 5, o efeito da oxidação sobre a lixívia do Al é menor do que para do Ni e do Mo (embora superior frente ao Fe), o que ainda deve refletir a localização do Al no catalisador.

O oxalato de alumínio se dissolve prontamente em meio ácido (ref. 24 - ver Tabela 3). Isto concilia a maior repartição do Al extraído na solução do que no precipitado (Tabela 5).

Dentro da premissa de reciclagem à parte do suporte, os resultados aqui mostrados indicam uma baixa extração do Al. No entanto, a extração do Ni e do Mo ainda está longe de ser quantitativa, e também há ainda Fe a ser removido do catalisador. Evidentemente a condição experimental utilizada neste trabalho foi calcada na literatura²; outros experimentos envolvendo o estudo dos diversos parâmetros operacionais (temperatura, tempo, concentração, etc) devem ser feitos no sentido de aumentar a extração do Fe, Ni e Mo. Deve-se também ter em mente o importante parâmetro que é a temperatura de oxidação do catalisador, visto que o coque representa uma importante barreira no processo de recuperação dos metais.

5. CONCLUSÕES

A oxidação prévia do catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem efeito positivo na recuperação dos metais presentes no mesmo, na ordem: Ni = Mo > Al > Fe. Além disso, a oxidação afeta também as propriedades texturais e o estado da fase ativa do catalisador. H_2O , SO_2 e produtos orgânicos são liberados durante o processo oxidativo.

A extração dos metais aumenta na série: Al < Ni =< Mo << Fe, qualquer que seja o estado do catalisador.

A repartição dos metais no extrato e no precipitado e as cores das soluções estão em consonância com o comportamento dos ensaios-padrão e dados da literatura. No caso particular do Mo, parece ocorrer um complexo processo de dissolução, com manutenção do Mo essencialmente no estado + 6 e posterior precipitação parcial com deposição de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

AGRADECIMENTOS

Ao CENPES/Petrobrás e ao Programa de Engenharia Química/COPPE pela cessão de material e reagentes para a condução deste trabalho.

Ao Laboratório de Hidrometalurgia (PEMM/COPPE) pelas análises de Al.

Karen Lajter agradece à SR-2/UFRJ pela concessão de uma bolsa de estudos.

À Refinaria Gabriel Passos (REGAP - MG) da Petrobrás, pela cessão do catalisador desativado, dos dados de operação industrial e de análise do catalisador.

REFERÊNCIAS

1. Bartholomew, C. W.; *Chem. Eng.*, (1984), **91**, 96.
2. Marafi, M.; Stanislaus, A.; Mumford, C. J.; Fahim, M.; *App. Catal.*, (1989), **47**, 86.
3. Habermittel, R.; *Chem. Eng. Prog.*, (1988), **2**, 16.
4. Ledoux, M.; *Catalysis - The Royal Soc. Chem., London*, (1988), **5**, 125.
5. Leite, L. A.; Comunicação pessoal, CENPES/Petrobrás, 1993.
6. Erickson, H.; Foster, R. L.; US Patent 3.539.290, 1970.
7. Nadler, G.; Krismer, B.; *Metall* (Berlin), (1980), **34**, 125.
8. Mugica, M.; *Proc. 7th Cong. Nac. Cienc. Tecnol. Metal*, Madrid, (1990), **1**, 475.
9. Hamada, Y.; Sato, N.; *Shigen to Sozai*, (1991), **107**, 109.
10. Afonso, J. C.; *Revista Brasileira de Engenharia* (Caderno de Eng. Química), (1993), **10**, 1.
11. Beuther, H.; Flinn, R. A.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, (1963), **2**, 53.
12. Foster, R. L.; Russell, H. G.; Erickson, H.; Sanford, R. A.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, (1963), **2**, 328.
13. Seapan, M.; Gughui, Z.; *Symp. Prep. and Charac. of Catal.*, Am. Chem Soc., Los Angeles, Meeting Sept 25-30 (1988), 556.
14. Raison, P.; Dixit, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1990), **29**, 14.
15. Marafi, M.; Tese M.Sc., Universidade de Aston, Birmingham (Inglaterra), 1988.
16. Mitchel, D. S.; Rafael, A.; Bridge, A. G.; Jaffe, J.; US Patent 3.791.989, 1974.
17. Yoshimura, Y.; Furimsky, E.; *App. Catal.*, (1986), **23**, 157.
18. Kelebek, S.; Distin, A.; *Chem. Technol. Biotechnol.*, (1984), **44**, 309.
19. Afonso, J. C.; Schmal, M.; Cardoso, J. N.; Frety, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1991), **30**, 2133.
20. Fiegel, F.; *Spot Tests in Inorganic Analysis*. Elsevier, Amsterdam, (1958), Chap. 3.
21. Lima, F. P.; Afonso, J. C.; Schmal, M.; *Anais do 7^o Enc. Nac. Quim. Anal.*, PUC-RJ, 6-10 set. (1993), p. 316.
22. Ohlweiler, O. A.; *Química Inorgânica*; Edgard Blucher, SP, (1971), vol. II, pp. 557.
23. Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, Mestre Jou, SP, 5^a ed., pp 95.
24. *Handbook of Chemistry and Physics* (ed. R. Weast). The Chemical Rubber Company, Boca Raton-FL (USA), (1982), pp. B73.
25. Bogdanor, J. M.; Rase, H. F.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, (1986), **25**, 220.
26. Furimsky, E.; *App. Catal.*, (1988), **44**, 189.
27. Ramaswamy, A. V.; Sharma, L. D.; Singh, A.; Singhal, M. L.; Sivasanku, S.; *App. Catal.*, (1985), **13**, 311.
28. Furimsky, E.; Yoshimura, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, (1987), **26**, 657.
29. Klusacek, K.; Davidova, H.; Fott, P.; Schneider, P.; *Chem. Eng. Sci.*, (1985), **40**, 1717.
30. Rokukawa, N.; Terunuma, K.; *Kogai Shigen Kenkyusho Iho*, (1979), **9**, 1.
31. Richardson, S. T.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, (1982), **11**, 8.
32. Ringbon, A.; *Complexation in Analytical Chemistry* Interscience Publishers, NY, (1963), pp. 324.
33. Peters, D. G.; Hayes, J. M.; Hieftje, G. M.; *Chemical Separations and Measurements*. WB Saunders Company, Philadelphia (USA), (1974), appendix 3.
34. Lurie, Ju; *Handbook of Analytical Chemistry*. Mir, Moscou, (1978), Table 38.