

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS
PROJETO DE CURSO (IQWX01)

FRACIONAMENTO DE ELEMENTOS
DE CATALISADORES MÁSSICOS

ALUNA: DANIELA FERREIRA MACHADO

ORIENTADOR: JÚLIO CARLOS AFONSO

MARÇO DE 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

FRACIONAMENTO DE ELEMENTOS DE CATALISADORES MÁSSICOS

DANIELA FERREIRA MACHADO

Monografia apresentada como
requisito parcial à conclusão do
Curso de Química com
Atribuições Tecnológicas da
Universidade Federal do Rio de
Janeiro

MARÇO DE 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Curso: Química com Atribuições Tecnológicas

Aluna: Daniela Ferreira Machado

Orientador: Júlio Carlos Afonso, DQA/IQ/UFRJ

**Título da Monografia: FRACIONAMENTO DE ELEMENTOS DE
CATALISADORES MÁSSICOS**

BANCA EXAMINADORA

Emerson Schwingel Ribeiro, DQI/IQ/UFRJ

Jéssica Frontino Paulino, DQA/IQ/UFRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por iluminar meus passos e por me dar força e coragem nos momentos difíceis.

A minha família, em especial aos meus pais, pelo amor e incentivo.

Aos professores do curso por tudo que me ensinaram durante esses anos.

Aos amigos pela ajuda e por dividirem as alegrias e angústias.

A todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: FRACIONAMENTO DE ELEMENTOS DE CATALISADORES MÁSSICOS

ALUNA: Daniela Ferreira Machado

ORIENTADOR: Júlio Carlos Afonso, DQA – Instituto de Química – UFRJ

Neste trabalho, propôs-se adaptar as tecnologias de processamento aplicadas aos catalisadores de hidrotreatamento (HDT) desativados convencionais CoMo e NiMo/Al₂O₃ para catalisadores mássicos trimetálicos de HDT do tipo NiMoW, contendo ou não outros elementos intencionalmente adicionados para simular a contaminação por cargas reais. A meta é valorizar esse material como matéria-prima para recuperação dos elementos presentes em sua formulação e gerar resíduos finais de baixa toxicidade. Três amostras de diferentes composições foram submetidas a processos piro/hidrometalúrgicos e a métodos de precipitação seletiva e extração líquido-líquido para fracionamento de seus elementos. A primeira amostra foi lixiviada com HCl. Este ensaio possibilitou a separação de tungstênio e molibdênio em meio ácido. O tungstênio é seletivamente precipitado em pH baixo e o molibdênio é recuperado com alto rendimento e pureza por extração líquido-líquido com metil-isobutil cetona. Esses elementos têm sua recuperação fortemente afetada pela presença de fósforo, um aditivo comum nos catalisadores de HDT, pela formação de heteropoliânions. A segunda amostra se mostrou de natureza bastante complexa, pois havia muitos elementos (V, Si, P, Nb, dentre outros) e os processos de lixívia ácida e lixívia básica não foram eficientes para a solubilização dos elementos. Nesse caso, adotou-se um procedimento de fusão com NaOH, que foi capaz de processar esta amostra. Com o terceiro catalisador, também uma amostra multielementar, pôde-se recuperar os principais elementos pela aplicação dos métodos de abertura ácida, seguidos de precipitação seletiva e extração líquido-líquido aplicados às amostras anteriores. Os resíduos finais são compostos por soluções de sais de metais alcalinos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. PARTE EXPERIMENTAL	12
2.1. Descrição das amostras	12
2.2. Processamento dos catalisadores gastos	13
2.2.1. Catalisador 1	13
2.2.1.1. Lixívia com HCl	13
2.2.1.2. Separação dos elementos solubilizados	13
2.2.2. Catalisador 2	16
2.2.2.1. Lixívia com NH_4OH	16
2.2.2.2. Lixívia com H_2SO_4 e H_2O_2	16
2.2.2.3. Fusão com NaOH	17
2.2.2.4. Separação dos elementos solubilizados	18
2.2.3. Catalisador 3	20
2.2.3.1. Lixívia com HCl e H_2O_2	20
2.2.3.2. Separação dos elementos solubilizados	20
2.3. Técnicas analíticas	22
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
3.1. Catalisador 1	23
3.2. Catalisador 2	28
3.3. Catalisador 3	33
4. CONCLUSÕES	36
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Aspecto do catalisador 1, que contém W e Mo	12
Figura 2. Aspecto do catalisador 2, que contém W, Mo, Ni, Al e V	12
Figura 3. Aspecto do catalisador 3, que contém W, Mo, Si, V e Ni	12
Figura 4. Fluxograma de lixívia com HCl e separação dos elementos do catalisador 1	14
Figura 5. Fluxograma de purificação do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido na abertura do catalisador 1	15
Figura 6. Fluxograma de lixívia com H_2SO_4 e H_2O_2 do catalisador 2	17
Figura 7. Fluxograma de fusão com NaOH e separação dos elementos do catalisador 2	19
Figura 8. Fluxograma de lixívia com HCl e H_2O_2 e separação dos elementos do catalisador 3	21
Figura 9. Resíduo insolúvel em NH_4OH	24
Figura 10. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ após purificação do precipitado bruto do catalisador 1	25
Figura 11. Resíduo insolúvel em H_2SO_4 e H_2O_2	28
Figura 12. Resíduo insolúvel da fusão alcalina	30
Figura 13. Resíduo de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e NH_4VO_3	31
Figura 14. Fase orgânica da extração com metil-isobutil cetona	32
Figura 15. Precipitado de $\text{VO}(\text{OH})_2$	34
Figura 16. Fase aquosa final	35

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Análise por fluorescência de raios-X do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23
Tabela 2. Análise por fluorescência de raios-X do resíduo insolúvel em NH_4OH	24
Tabela 3. Análise por fluorescência de raios-X do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ após purificação a partir do catalisador 1	25
Tabela 4. Análise por fluorescência de raios-X da solução ácida da recristalização	26
Tabela 5. Análise por fluorescência de raios-X do heptamolibdato de amônio	26
Tabela 6. Análise por fluorescência de raios-X da fase aquosa depois da extração	27
Tabela 7. Análise por fluorescência de raios-X do resíduo insolúvel em H_2SO_4 e H_2O_2	28
Tabela 8. Composição da amostra e das frações solúvel e insolúvel	30
Tabela 9. Análise por fluorescência de raios-X da fase orgânica da extração com MIBK	31
Tabela 10. Análise por fluorescência de raios-X da fase aquosa da extração com MIBK	32
Tabela 11. Análise por fluorescência de raios-X do precipitado de WO_3 e SiO_2	33
Tabela 12. Análise por fluorescência de raios-X da fase orgânica de extração	33
Tabela 13. Análise por fluorescência de raios-X do precipitado de $\text{VO}(\text{OH})_2$	34
Tabela 14. Análise por fluorescência de raios-X da fase aquosa final	35

1. INTRODUÇÃO

O hidroprocessamento ou hidrorrefino consiste no tratamento de frações de petróleo através da adição de hidrogênio, na presença de catalisadores, sob determinadas condições de temperatura, pressão e tempo de residência no reator.¹ O hidrotreatamento (HDT) é um dos tipos de hidroprocessamento e engloba uma variedade de processos que têm como objetivo melhorar as propriedades da matéria-prima a ser processada e remover contaminantes. Esses processos envolvem a saturação de oleofinas e hidrocarbonetos aromáticos, a remoção de heteroátomos (hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN) e hidrodessoxigenação (HDO)) e a remoção de metais.^{2,3}

Os catalisadores tradicionais de HDT são óxidos de metais de transição (CoMo, NiMo, NiW) suportados em alumina (Al_2O_3), normalmente modificada pela inclusão de aditivos como o fósforo (na forma de fosfato), que promove o aumento da resistência térmica e mecânica do suporte e a diminuição da interação suporte - fase ativa.³⁻⁶ O silício e o nióbio também podem ser encontrados como aditivos para, principalmente, regular a acidez, favorecendo determinadas reações (hidrogenação, craqueamento).^{6,7,8} A vida útil desses catalisadores varia de 1 a 3 anos.⁶ A desativação dos catalisadores consiste em fenômenos como: envenenamentos (devido à forte quimissorção de contaminantes nos sítios ativos), degradações (química, térmica ou mecânica) e deposições ou recobrimentos (bloqueio de sítios e/ou poros pela deposição de coque ou de metais como As, Na, V, Ni, Fe e Si, presentes nas cargas a serem tratadas ou provenientes da corrosão de equipamentos da unidade de HDT).¹

Atualmente, as legislações sobre o meio ambiente impõem restrições severas e crescentes sobre as emissões de partículas e gases (NO_x , SO_x , etc), vindos tanto das refinarias quanto do uso de combustíveis em veículos automotores e máquinas. Essas regulamentações exigem a necessidade de melhorar a qualidade do refino de petróleo (maior eficiência na remoção de contaminantes). A remoção de enxofre – HDS – é uma reação que se tornará cada vez mais importante a fim de garantir combustíveis mais aceitáveis para o meio ambiente.³ De acordo com as leis ambientais brasileiras mais recentes, o teor de enxofre em combustíveis como o diesel não pode exceder 50 ppm (mg/L), todavia este valor é ainda menor em outros países como os Estados Unidos, em que o máximo permitido é de 15 ppm. Para atender a essas normas, as condições operacionais do HDT têm se tornado mais severas.^{9,10} Análises químicas em amostras desativadas submetidas a condições mais severas de HDS indicam a tendência à formação

de um coque mais refratário (grafitizado), altamente susceptível à ignição, e à maior deposição de metais,¹¹ o que acelera a desativação do catalisador.

Por essas razões, há um interesse permanente na pesquisa básica e aplicada para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes capazes de reduzir a temperatura e a pressão de hidrogênio do processo de HDT.⁹ Esses catalisadores mais eficientes também minimizam a geração de resíduos de catalisadores gastos pelo aumento da vida útil dos mesmos. Os parâmetros estudados incluem síntese do suporte, inclusão de aditivos a ele (fósforo, boro, silício, titânio, platina, etc.), modo de introdução da fase ativa, preparo de catalisadores NiMo ou CoMo mássicos de elevada área superficial,³ etc. Uma das propostas que é considerada promissora é a concepção de catalisadores de HDT mássicos (não suportados) trimetálicos do tipo Ni (ou Co) – Mo – W.^{7,8} Os catalisadores trimetálicos não suportados apresentam maior teor de fase ativa e, conseqüentemente, um aumento significativo de atividade.¹ Por serem uma geração ainda em desenvolvimento, não existem estudos sobre o processamento dos mesmos após o fim de sua vida útil.

A Agência Norte-Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA)⁹ afirma que os catalisadores gastos de HDT podem ser pirofóricos, espontaneamente combustíveis e liberar gases tóxicos. A presença de sulfeto responde pelas características de inflamabilidade, pois sua oxidação libera calor em meio à matéria orgânica presente. A presença de poliaromáticos no coque depositado sobre a superfície classifica-os ainda como material cancerígeno, situação essa agravada pelo fato do níquel, se presente, também ser cancerígeno ao ser humano. O catalisador desativado pode ser:^{6,12} (a) regenerado (processo no qual se procura remover o agente de desativação e assim restaurar a atividade catalítica original), (b) utilizado para produzir novos catalisadores ou outros materiais úteis, (c) reciclado através da recuperação dos metais ou (d) tratado para posterior disposição final adequada.

Os catalisadores gastos contribuem, em média, com 4% m/m do passivo ambiental de uma refinaria,^{2,3} mas os inúmeros riscos associados a esse material classificam-no como um dos mais perigosos resíduos que a refinaria pode gerar. Além disso, o mercado de catalisadores de HDT é estimado em 120.000 t/ano, com taxa de crescimento de 4% ao ano. A geração de catalisadores gastos não regeneráveis é estimada em 40.000 t/ano, com taxa de crescimento superior a 10% ao ano.¹³ Isso mostra que gerenciar catalisadores gastos é um desafio para as refinarias posto que a geração de material gasto ocorre a uma velocidade maior que o crescimento do setor.^{2,13,14} Devido à forte tendência ao aumento da severidade das legislações ambientais e da pressão (demanda/oferta) sobre o mercado

mundial de metais, particularmente o cobalto e o molibdênio, os catalisadores gastos vêm sendo efetivamente valorizados como fonte secundária e barata dos elementos presentes.^{3,15} Considerando que o teor de metais em catalisadores supera frequentemente aqueles encontrados em fontes naturais (minérios), o interesse na reciclagem deste material como matéria-prima desses metais tem aumentado a cada dia.⁶

Em vista dos benefícios ambientais e econômicos, muitos processos têm sido desenvolvidos para a reciclagem dos catalisadores gastos. Os processos de recuperação dos metais são, em sua maioria, de origem piro/hidrometalúrgica. Lixiviações com soluções aquosas de amônia e sais de amônio têm sido usadas para extrair metais como Mo, V, Co e Ni presentes em catalisadores gastos. Lixívias com diferentes concentrações de ácidos inorgânicos (HCl, HNO₃, H₂SO₄) e soluções alcalinas (NaOH, Na₂CO₃) também são citadas em muitos estudos. A dissolução de alguns metais em água, como Mo, W e V, pode ser significativamente aumentada por meio de fusão do catalisador gasto com compostos que contêm metais alcalinos, como sódio e potássio (NaOH, Na₂CO₃, KHSO₄).¹² Independentemente do processo utilizado, a recuperação de metais de catalisadores usados compreende duas etapas distintas: a extração dos metais por reagentes químicos adequados e o fracionamento dos metais presentes nos extratos por técnicas analíticas adequadas.⁶ Uma vez em solução, os metais podem ser isolados através de métodos estabelecidos de precipitação seletiva e extração líquido-líquido.

Este trabalho visa adaptar as tecnologias de processamento aplicadas aos catalisadores de HDT desativados convencionais desenvolvidos no Laboratório de Reciclagem e de Resíduos do DQA-IQ-UFRJ, para catalisadores trimetálicos mássicos de HDT.^{3,6,15,16} O objetivo é valorizar esse material como matéria-prima para recuperação dos elementos presentes em sua formulação e gerar resíduos finais em menor quantidade e compatíveis com as normas ambientais vigentes. Este estudo é também uma antecipação do desafio de processar tais catalisadores após o fim da vida útil.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Descrição das amostras

Os catalisadores gastos estudados neste trabalho foram empregados em unidades piloto e de bancada de hidrotratamento de frações diesel/gasolina em condições operacionais severas de remoção de enxofre (ultra HDS)¹⁴ e foram descarregados dessas unidades em 2011. A composição qualitativa das amostras foi informada pelos seus fabricantes, mas não havia disponibilidade da composição quantitativa das amostras.

A primeira amostra estudada, denominada catalisador 1, era um resíduo sólido de cor esverdeada contendo W e Mo (Figura 1).

A segunda amostra, catalisador 2, consistia em um sólido de cor marrom contendo W, Mo, Ni, Al e V (Figura 2).

A terceira amostra, catalisador 3, consistia em um sólido preto e uma solução de mesma cor constituídos por W, Mo, Si, V e Ni (Figura 3).



Figura 1. Aspecto do catalisador 1, que contém W e Mo



Figura 2. Aspecto do catalisador 2, que contém W, Mo, Ni, Al e V



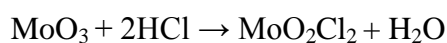
Figura 3. Aspecto do catalisador 3, que contém W, Mo, Si, V e Ni

2.2. Processamento dos catalisadores gastos

2.2.1. Catalisador 1

2.2.1.1. Lixívia com HCl

A amostra foi moída, utilizando-se gral e pistilo, e submetida ao processamento químico com ácido clorídrico 6 mol L⁻¹. O WO₃ é insolúvel nesse agente de lixívia enquanto o Mo é solubilizado segundo a reação:



Empregou-se uma massa de 20 g de catalisador e, com base nas informações da literatura,³ utilizou-se a relação mássica ácido/catalisador de 1,5:1 ou 7 mL de ácido g⁻¹ de catalisador. O experimento foi conduzido a 60°C e sob agitação por 1 h. O precipitado amarelo (WO₃.H₂O) foi filtrado, lavado com ácido clorídrico diluído (0,01 mol L⁻¹, 3 mL g⁻¹ de catalisador) e as águas de lavagem foram unidas ao filtrado. Este sólido foi seco em estufa por 3 h a 110°C, pesado e caracterizado por fluorescência de raios-X.

2.2.1.2. Separação dos metais solubilizados

A fim de separar o molibdênio da solução de cor amarelada e de volume igual a 200 mL, realizou-se a extração líquido-líquido com o solvente metil-isobutil cetona (MIBK).^{3,16} A extração do molibdênio é possível em pH baixo (< 2), pela predominância da espécie MoO₂²⁺. O experimento foi feito à temperatura ambiente, em funil de decantação, e com uma razão fase aquosa/fase orgânica (FA/FO) igual a 1 v/v. O molibdênio foi reextraído da fase orgânica com uma solução 7,5 mol L⁻¹ de hidróxido de amônio (A/O = 1 v/v). Esta solução foi evaporada, para a obtenção do heptamolibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, um sólido branco, que foi seco em estufa a 60°C por 1h e resfriado em dessecador. Posteriormente, foi pesado e analisado por fluorescência de raios-X.

A fase aquosa residual (200 mL) foi neutralizada com NaOH e analisada por FRX para verificar a eficiência da extração e a adequação da solução ao descarte. Já o solvente

de extração do molibdênio pode ser novamente aproveitado em outras extrações. A Figura 4 ilustra o processamento aplicado ao catalisador 1.

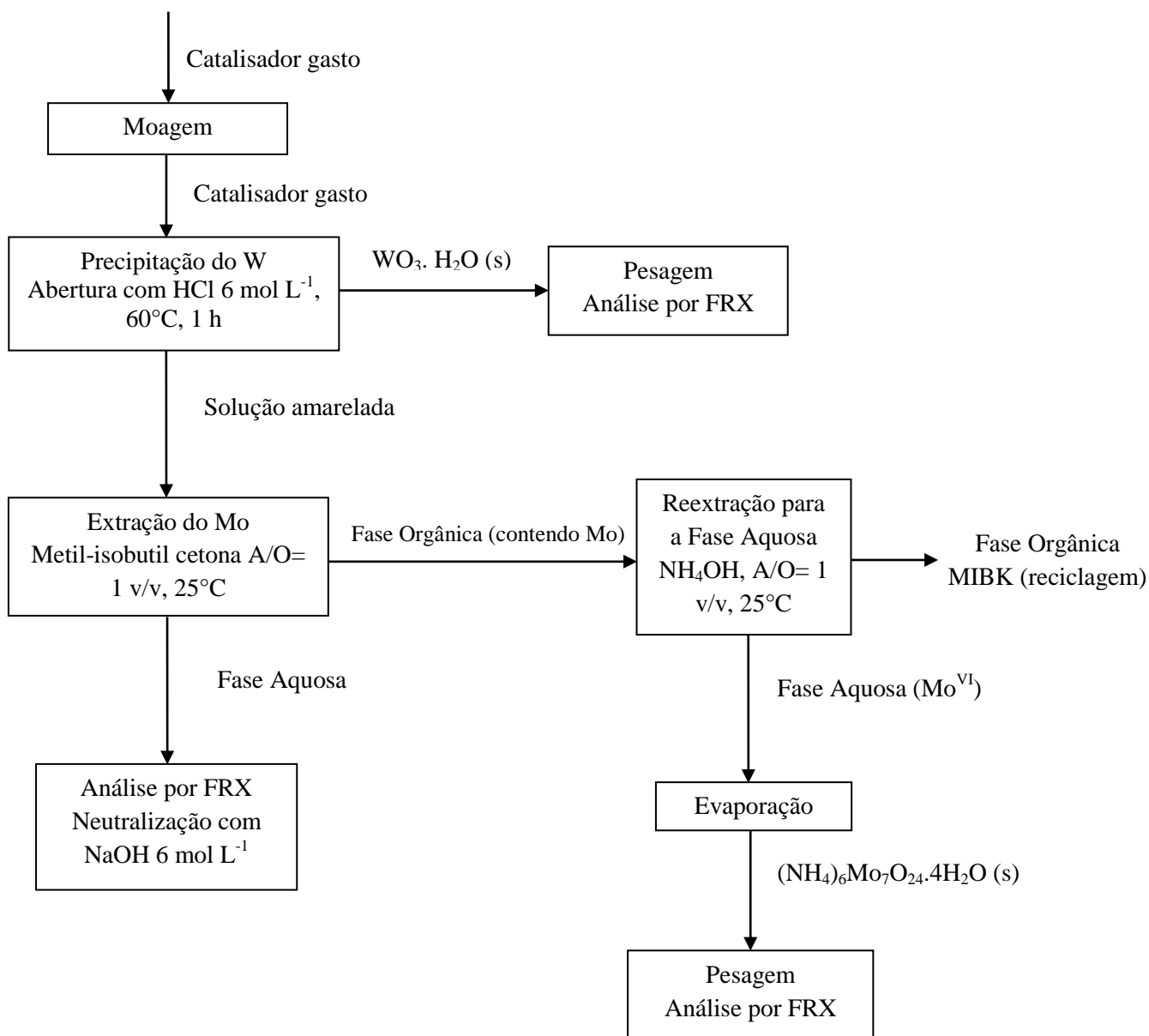
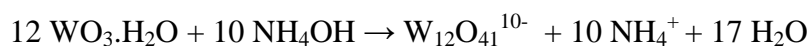


Figura 4. Fluxograma de lixívia com HCl e separação dos elementos do catalisador 1

A análise preliminar por fluorescência de raios-X do WO₃·H₂O obtido na abertura da amostra em exame demonstrou a presença de outros elementos, como nióbio e fósforo, e a necessidade de purificação deste sólido. Para tal, o mesmo foi solubilizado na menor quantidade possível de hidróxido de amônio concentrado (15 mol L⁻¹, 35 mL). Obtiveram-se um resíduo insolúvel branco e a solução incolor contendo o tungstênio.



Após a filtração do resíduo, acidificou-se a solução com ácido sulfúrico (6 mol L^{-1} , 30 mL) até pH 0-1, sob aquecimento, para reprecipitar o tungstênio. Nesta etapa, uma massa de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ menor que a esperada foi recuperada, então adicionou-se ácido clorídrico (40 mL) concentrado sob aquecimento, obtendo-se uma precipitação considerável do tungstênio. Os sólidos filtrados foram secos em estufa a 100°C por 2 h e analisados por fluorescência de raios-X.

A solução final foi extraída com MIBK na razão A/O = 1 v/v a 25°C . O fluxograma de purificação do óxido de tungstênio obtido na abertura da amostra pode ser observado na Figura 5.

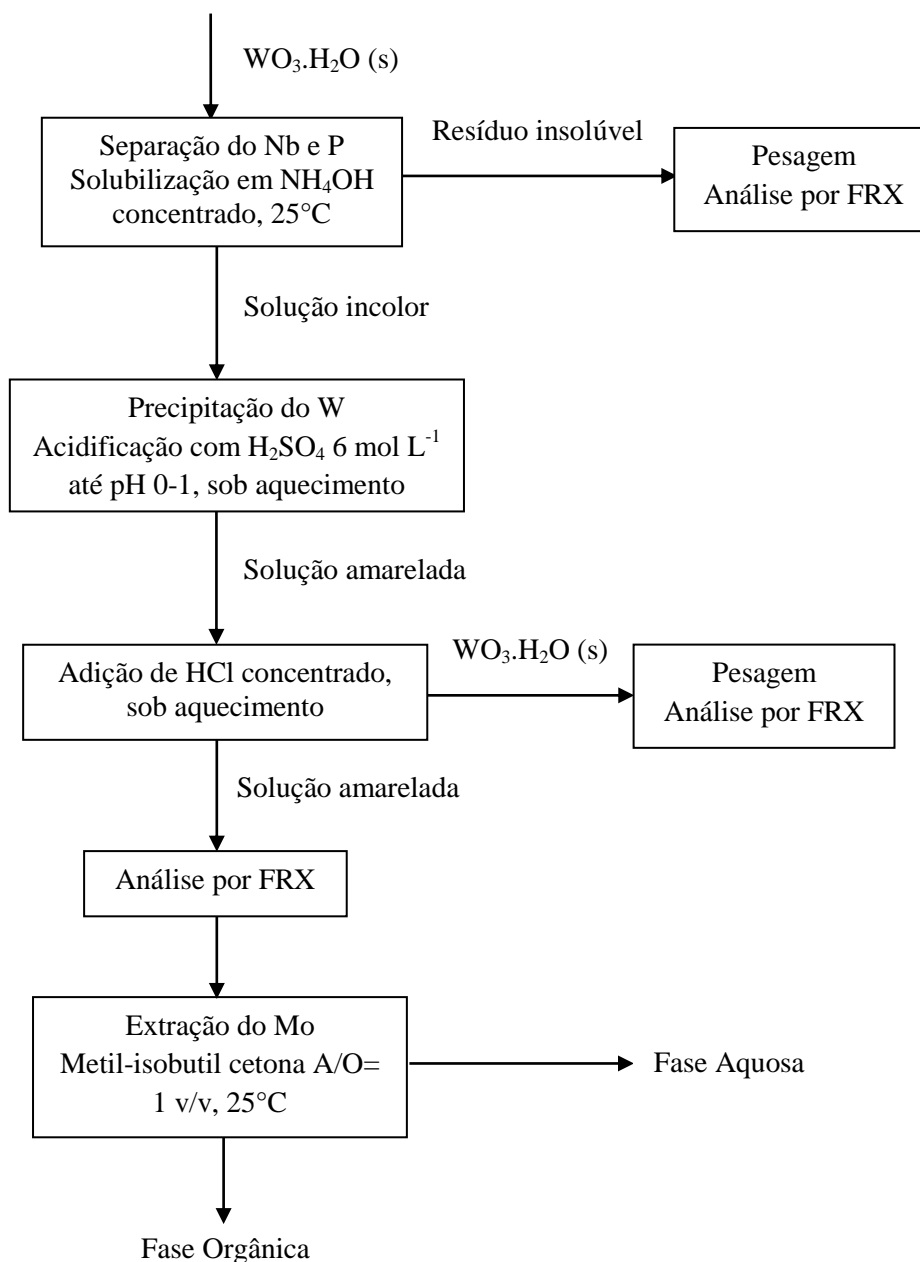


Figura 5. Fluxograma de purificação do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido na abertura do catalisador 1

2.2.2. Catalisador 2

2.2.2.1. Lixívia com NH_4OH

Primeiramente, o catalisador foi pulverizado com o auxílio de gral e pistilo e a 1,5 g de catalisador adicionou-se 15 mL de hidróxido de amônio concentrado (15 mol L^{-1}). Mesmo após aquecimento a 60°C por 1 h, não se observou qualquer solubilização da amostra.

2.2.2.2. Lixívia com H_2SO_4 e H_2O_2

Devido à ineficiência do procedimento anterior, buscou-se uma nova rota de abertura que consistiu na lixívia com ácido sulfúrico 6 mol L^{-1} e peróxido de hidrogênio 30% m/m. A 1,5 g de amostra adicionou-se ácido sulfúrico a uma razão 10 mL de ácido g^{-1} de catalisador, gerando uma solução marrom. Em seguida, adicionaram-se 6 mL de peróxido de hidrogênio 30% m/m. A solução se tornou vermelha pela formação de peroximolibdatos (MoO_{4+n}^{2-}) solúveis.⁶ A massa insolúvel no agente de abertura foi filtrada e seca em estufa a 100°C por 1 h para análise por FRX.

Com o aquecimento da solução de cor vermelha, os peroximolibdatos tendem a se decompor em molibdatos (MoO_4^{2-} , etc) e O_2 , o que explica a efervescência observada durante o processo. Ao final, a solução se tornou amarela presumivelmente pela presença das espécies VO_2^+ e MoO_2^{2+} . Adicionou-se hidróxido de amônio concentrado para que os íons VO_2^+ passassem a VO_3^- e precipitassem como vanadato de amônio (NH_4VO_3), um sólido cristalino e incolor,¹⁷ em pH 7. Houve precipitação de um sólido amarelo que foi filtrado e a solução continuou com coloração amarelada. A Figura 6 contém um resumo dos procedimentos realizados com a amostra. Testes de lixívia com HCl e HNO_3 foram feitos, mas também não apresentaram solubilização satisfatória da amostra.

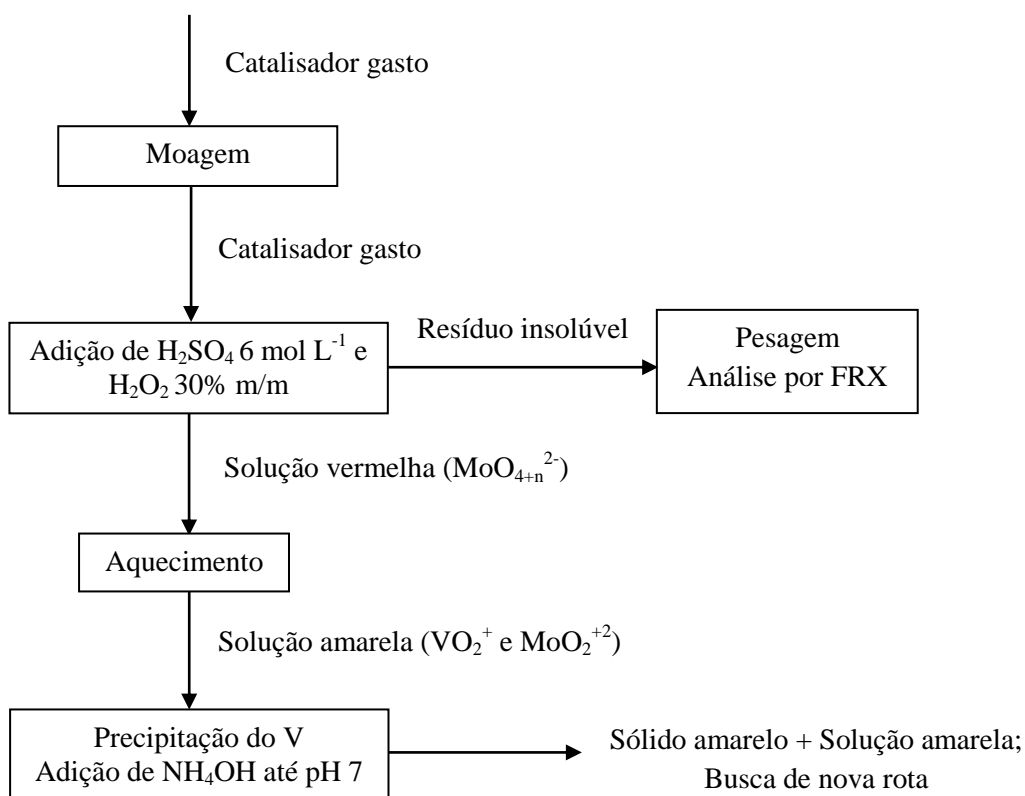
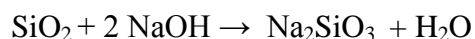
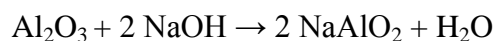
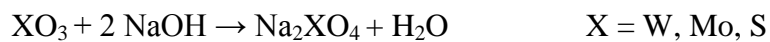


Figura 6. Fluxograma de lixívia com H_2SO_4 e H_2O_2 do catalisador 2

2.2.2.3. Fusão com NaOH

Outra opção testada foi o processamento pirometalúrgico de fusão com hidróxido de sódio. As reações que se passam originam os seguintes sais de sódio:



Os elementos que não reagem com o fundente geram um resíduo insolúvel em água, como: Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , NiO e CaO .

Estipulou-se uma razão mássica fundente/catalisador de 2:1 e a massa utilizada no experimento foi de 1,0 g. Uma vez feita a mistura, o material foi levado à mufla por 3 h, a 300°C. O resíduo da fusão foi dissolvido em 100 mL de água destilada a 60°C. Obteve-se um resíduo insolúvel cinza, que foi filtrado e seco em estufa a 100°C por 1 h, e uma solução incolor. Ambas as frações foram analisadas por FRX.

2.2.2.4. Separação dos metais solubilizados

O resíduo solúvel da fusão alcalina foi evaporado a 50 mL e sobre esta solução gotejou-se 50 mL de ácido clorídrico concentrado sob aquecimento a 60°C. Houve formação de um sólido amarelo e a solução se tornou azul devido à presença dos íons vanadila (VO^{2+}). Este sólido foi filtrado e purificado pela adição de NH_4OH concentrado, no qual um resíduo insolúvel foi separado por filtração. Pela acidificação com HCl concentrado, reprecipita-se o $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 60°C.

Com a solução residual de cor azul (100 mL) foi feita a extração com metil-isobutil cetona na razão A/O = 1 v/v, a 25° C, para isolar o Mo. A fase orgânica de cor amarela foi analisada por FRX.

À fase aquosa de cor azul esverdeada, adicionou-se NH_4OH concentrado até pH 7 para precipitação do vanádio(IV). Neste pH, houve formação de precipitado de cor marrom que foi filtrado. A solução incolor resultante foi analisada por FRX, assim como o precipitado marrom. Os procedimentos realizados com a amostra do catalisador 2 podem ser visualizados na Figura 7.

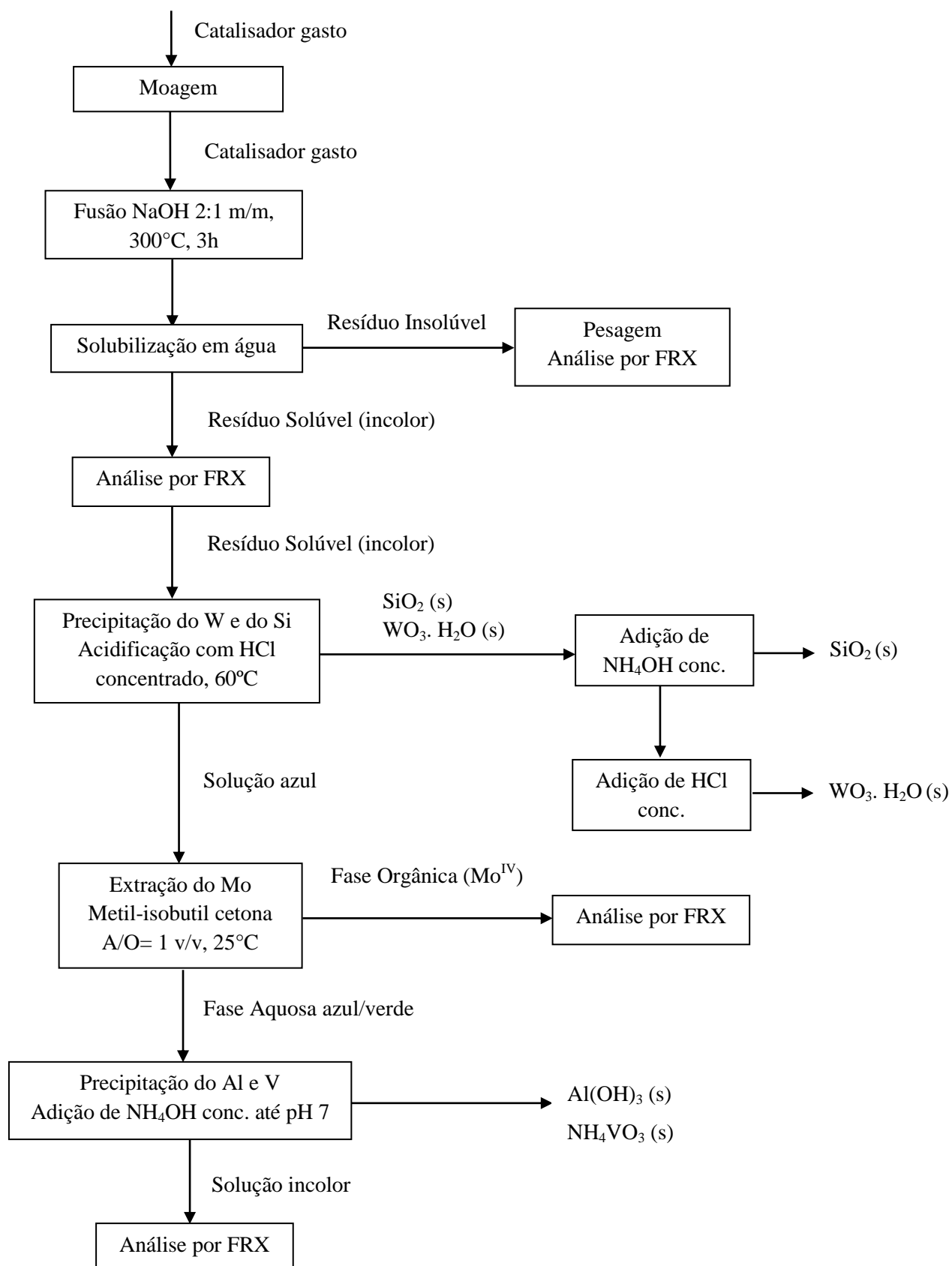


Figura 7. Fluxograma de fusão com NaOH e separação dos elementos do catalisador 2

2.2.3. Catalisador 3

2.2.3.1. Lixívia com HCl e H₂O₂

Uma massa de aproximadamente 1,0 g do catalisador foi finamente dividida em um gral e tratada com 10 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹ e 5 mL de peróxido de hidrogênio 30% m/m, sob aquecimento a 60°C. Houve efervescência e formação de espuma durante o processo. Após o desprendimento de gás oxigênio, formou-se uma solução verde escuro e um precipitado amarelo, que foi lavado com ácido clorídrico diluído (0,01 mol L⁻¹) e filtrado. Esse sólido foi seco em estufa por 3 h, a 110°C.

2.2.3.2. Separação dos metais solubilizados

Para a separação do Mo, foi feita uma extração com o solvente metil-isobutil cetona a partir da solução verde-escuro (A/O = 1 v/v, 25°C). A fase orgânica resultante apresentou cor amarelada e a fase aquosa permaneceu verde. À fase aquosa (15 mL), foram adicionados 30 mL de (NH₄)₂C₂O₄ 0,3 mol L⁻¹ sob agitação e aquecimento para precipitação do Ni como oxalato de níquel (NiC₂O₄), com base na cor verde da solução. Não houve precipitação, possivelmente porque a quantidade de Ni na solução era muito baixa para que o produto de solubilidade fosse atingido. A solução se tornou azul esverdeado pela redução do vanádio +5 a vanádio +4 (VO²⁺). A solução foi, então, evaporada a 20 mL e adicionou-se 30 mL de NaOH 6 mol L⁻¹ para precipitação do hidróxido de vanadila(IV), VO(OH)₂. Este precipitado de cor marrom-preta foi filtrado, seco em estufa a 100°C por 2 h e guardado em dessecador. Na Figura 8, podem ser observados os procedimentos realizados com a amostra do catalisador 3.

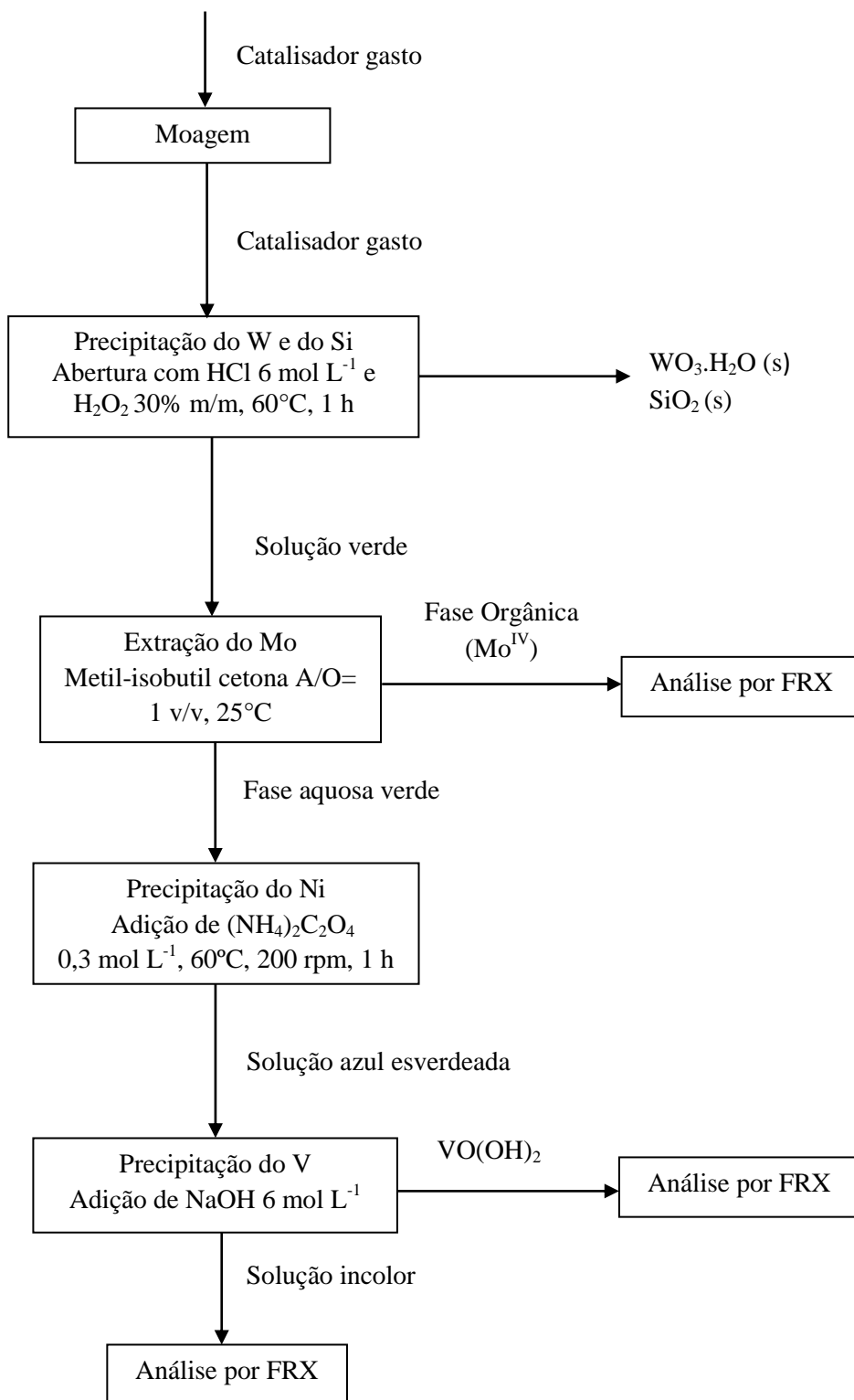


Figura 8. Fluxograma de lixívia com HCl e H₂O₂ e separação dos elementos do catalisador 3

2.3. Técnicas analíticas

Os metais presentes nas soluções e os produtos sólidos obtidos nas diversas etapas de fracionamento foram analisados qualitativamente (“varredura”) e quantificados por fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). No preparo das amostras, 200 μL de solução ou 10 mg de sólido foram colocados em um papel de filtro de tamanho específico para o aparelho, em seguida o papel foi seco sob lâmpada incandescente (300 W) e coberto com filme de poliéster. Curvas de calibração dos elementos identificados permitiram a quantificação. O limite de detecção de todos os elementos presentes foi estabelecido como sendo $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ ou $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (0,1 ppm). Essas análises foram realizadas no Departamento de Química e Materiais Nucleares do Instituto de Engenharia Nuclear.

A massa das amostras e dos produtos finais sólidos foi determinada em balança analítica Shimadzu modelo AUY 220.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Catalisador 1

A precipitação do tungstênio como $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ resultou em um sólido amarelo de massa 6,60 g, correspondente a 33% da massa de catalisador empregada na abertura da amostra. Através da análise de fluorescência de raios-X desse sólido (Tabela 1) observou-se a presença de impurezas como nióbio, molibdênio e fósforo.

Tabela 1. Análise por fluorescência de raios-X do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Composto	Porcentagem
WO_3	88,54%
Nb_2O_5	4,01%
MoO_3	3,39%
P_2O_5	1,93%
SO_3	1,91%
K_2O	0,22%

Para aperfeiçoar a separação dos elementos e obter o tungstênio com maior pureza, solubilizou-se o sólido em hidróxido de amônio concentrado. Na solução amoniacal estão presentes as seguintes espécies: $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, SO_3^{2-} , enquanto que o Nb_2O_5 e P_2O_5 formam um resíduo insolúvel. Esse resíduo insolúvel deveria corresponder a cerca de $4,01\% + 1,93\% = 5,94\%$ do sólido amarelo.

Na Tabela 2, são dadas as porcentagens dos compostos presentes no resíduo insolúvel. Diferentemente do que se esperava, a massa obtida do resíduo foi de 0,31 g (4,70% do sólido), e observa-se a presença de WO_3 e de SO_3 , que deveriam ter sido solubilizados, fato esse explicável pela inacessibilidade do reagente a parte desses óxidos por recobrimento pelas espécies oxidadas insolúveis. Isso indica que o precipitado inicial deveria ter sido moído antes da solubilização em NH_4OH .

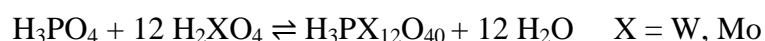
Tabela 2. Análise por fluorescência de raios-X do resíduo insolúvel em NH₄OH

Composto	Porcentagem
Nb ₂ O ₅	84,22%
WO ₃	8,54%
MoO ₃	2,39%
P ₂ O ₅	2,93%
SO ₃	1,90%
K ₂ O	0,02%

**Figura 9. Resíduo insolúvel em NH₄OH**

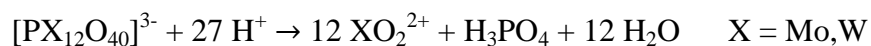
Apesar de todo o nióbio ter permanecido no sólido insolúvel, apenas uma pequena fração do fósforo permaneceu nele. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de heteropoliânions com o W e o Mo ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ e $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), solúveis no meio amoniacal.

O fósforo é um elemento normalmente encontrado como aditivo ao suporte do catalisador de HDT. Esses heteropoliânions são facilmente formados na presença de pouca quantidade de fósforo porque, em sua estrutura molecular, a proporção é de um átomo de fósforo para doze átomos de tungstênio ou de molibdênio, ou seja, a massa de fósforo presente na amostra se liga a 72 vezes a massa de tungstênio e a 37 vezes a massa de molibdênio para a formação dos fosfotungstatos e fosfomolibdatos, respectivamente:



A formação desses compostos também prejudicou a etapa subsequente de reprecipitação do tungstênio. A solução foi acidificada com ácido sulfúrico, mas ele não consegue decompor por completo o fosfotungstato e, conseqüentemente, não houve precipitação quantitativa de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Já o ácido clorídrico concentrado consegue

decompor por completo o fosfotungstato em $\text{pH} < 0$ e o composto análogo com Mo em $\text{pH} < 2$.^{3,18}



A Tabela 3 mostra o resultado da análise de fluorescência de raios-X do composto $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, após a etapa de purificação (Figura 10). Embora ainda apresente traços de molibdênio e fósforo, não se observa a presença de nióbio e sua pureza corresponde a 96,8%, muito boa para uma separação feita por precipitação/solubilização seletivas.

Tabela 3. Análise por fluorescência de raios-X do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ após purificação a partir do catalisador 1

Composto	Porcentagem
WO_3	96,78%
SO_3	2,91%
P_2O_5	0,20%
MoO_3	0,09%
K_2O	0,02%



Figura 10. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ após purificação do precipitado bruto do catalisador 1

A solução ácida obtida depois da purificação do $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi analisada por fluorescência de raios-X (Tabela 4). Os resultados mostraram uma porcentagem elevada de molibdênio e a necessidade de extração com MIBK. Após a extração, a fase aquosa pode ser neutralizada e com a fase orgânica pode-se reextrair o Mo e precipitá-lo como heptamolibdato de amônio.

Tabela 4. Análise por fluorescência de raios-X da solução ácida da recristalização

Composto	Porcentagem
SO_3	74,50%
MoO_3	18,46%
WO_3	3,15%
SiO_2	1,56%
K_2O	1,36%
Cl	0,82%
V_2O_5	0,25%
P_2O_5	0,11%
Fe_2O_3	0,10%

Com a solução ácida obtida na abertura da amostra, foi realizada uma extração líquido-líquido a fim de isolar o molibdênio. Este elemento, em $\text{pH} < 2$, encontra-se predominantemente sob a forma catiônica MoO_2^{+2} e não sob a forma de heteropoliânion, por isso, a extração pode ser feita sem grandes dificuldades.³ Após a reextração com solução de hidróxido de amônio e evaporação, obteve-se uma massa de 16,2 mg de heptamolibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o que corresponde a cerca de 0,04% de Mo na amostra. Este sólido foi analisado por fluorescência de raios-X e os resultados demonstram pureza de 93,5% (Tabela 5).

Tabela 5. Análise por fluorescência de raios-X do heptamolibdato de amônio

Composto	Porcentagem
MoO_3	93,48%
SO_3	5,47%
V_2O_5	0,49%
P_2O_5	0,40%
SiO_2	0,13%
WO_3	0,02%
CaO	0,02%

A fase aquosa ácida residual da extração do molibdênio foi neutralizada com hidróxido de sódio (6 mol L^{-1}). Obteve-se uma solução incolor, constituída basicamente por sulfato e cloreto de potássio (Tabela 6). O tungstênio não precipitado e o molibdênio não extraído estão presentes nessa solução final.

Tabela 6. Análise por fluorescência de raios-X da fase aquosa depois da extração

Composto	Porcentagem
SO ₃	88,33%
SiO ₂	4,22%
K ₂ O	3,89%
Cl	1,98%
WO ₃	1,10%
V ₂ O ₅	0,29%
P ₂ O ₅	0,17%
MoO ₃	0,01%

3.2. Catalisador 2

Na abertura do catalisador 2 com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, obteve-se um resíduo insolúvel de massa correspondente a 33% da massa de amostra empregada. Este resíduo foi analisado por FRX (Tabela 7).

Tabela 7. Análise por fluorescência de raios-X do resíduo insolúvel em H_2SO_4 e H_2O_2

Composto	Porcentagem
Al_2O_3	74,32%
SO_3	14,75%
MoO_3	5,48%
V_2O_5	1,69%
P_2O_5	1,30%
NiO	1,06%
SiO_2	0,72%
WO_3	0,40%
CaO	0,12%
Nb_2O_5	0,09%
Br	0,05%
Fe_2O_3	0,03%



Figura 11. Resíduo insolúvel em H_2SO_4 e H_2O_2

O resultado dessa análise permitiu compreender melhor a natureza da amostra estudada. Como se pode observar, o resíduo contém, além de alumínio (Al_2O_3 , 74% m/m), muitos outros elementos. Os processamentos hidrometalúrgicos (lixívia ácida e básica) aplicados ao catalisador não foram capazes de solubilizar os elementos na solução aquosa.

Na lixívia básica, não houve qualquer solubilização da amostra. Na lixívia ácida, apenas parte da amostra foi solubilizada.

Devido à ineficiência dos processos realizados até então, optou-se por realizar uma fusão básica com hidróxido de sódio. Nesse procedimento, esperava-se obter como resíduo insolúvel os elementos Fe, Ca, Nb e Ni. E como resíduo solúvel em água, os elementos que formam sais de sódio: W, Mo, V, Al, Si, P e S.

Através das massas das frações solúvel e insolúvel e de suas análises de fluorescência de raios-X, pôde-se estimar a porcentagem dos elementos no catalisador:

- Fração Solúvel (FS)

Massa da FS = 0,9301 g

Massa do composto na FS = (Massa da FS) x (% FRX da FS)

- Fração Insolúvel (FI)

Massa da FI = 0,1384 g

Massa do composto na FI = (Massa da FI) x (% FRX da FI)

- Porcentagem do composto na amostra

Massa da amostra = 1,0685 g

% do composto na amostra = (Massa do composto na FS + Massa do composto na FI) / (Massa da amostra)

Para verificar a eficiência do processo de fusão na segregação dos elementos, foi calculada a porcentagem de solubilização dos compostos da seguinte forma:

% de solubilização do composto = (Massa do composto na FS) / (Massa do composto na FS + Massa do composto na FI)

A Tabela 8 mostra os resultados das análises de fluorescência de raios-X e os cálculos realizados.

Tabela 8. Composição da amostra e das frações solúvel e insolúvel

Composto	FRX da FS (%)	Massa do composto na FS (g)	FRX da FI (%)	Massa do composto na FI (g)	% do composto na amostra	% de solubilização do composto
WO ₃	63,25	0,59	0,25	3,42 x 10 ⁻⁴	55,09	99,9
Al ₂ O ₃	10,74	0,10	70,74	9,79 x 10 ⁻²	18,51	50,5
SiO ₂	17,26	0,16	23,72	3,28 x 10 ⁻²	18,10	83,0
MoO ₃	2,48	2,31 x 10 ⁻²	0,48	6,70 x 10 ⁻⁴	2,23	97,2
V ₂ O ₅	2,29	2,13 x 10 ⁻²	0,29	4,00 x 10 ⁻⁴	2,03	98,2
P ₂ O ₅	2,28	2,12 x 10 ⁻²	0,28	3,82 x 10 ⁻⁴	2,02	98,2
SO ₃	1,70	1,58 x 10 ⁻²	1,70	2,36 x 10 ⁻³	1,70	87,1
NiO	0	0	2,06	2,85 x 10 ⁻³	0,27	0
CaO	0	0	0,22	2,99 x 10 ⁻⁴	0,03	0
Nb ₂ O ₅	0	0	0,19	2,62 x 10 ⁻⁴	0,02	0
Fe ₂ O ₃	0	0	0,08	1,10 x 10 ⁻⁴	0,01	0

O procedimento de fusão alcalina pode ser considerado melhor que os outros realizados, pois permitiu um fracionamento inicial da amostra. Os elementos Fe, Nb, Ni e Ca não foram detectados na fração solúvel e os outros elementos apresentaram elevadas porcentagens de solubilização, exceto Al. Além disso, a massa de resíduo insolúvel da fusão alcalina corresponde a 14% da massa de catalisador empregada (Figura 12), uma porcentagem menor do que a obtida pela lixívia ácida (33%).



Figura 12. Resíduo insolúvel da fusão alcalina

No fracionamento da fração solúvel da fusão alcalina, tungstênio e silício foram isolados por adição de ácido clorídrico concentrado, obtendo-se um sólido de massa 0,65 g.

Pelo aumento do pH do meio com NH_4OH , foram precipitados os compostos $\text{Al}(\text{OH})_3$ e NH_4VO_3 . Devido a problemas com o equipamento de FRX, este resíduo não pôde ser analisado na época de conclusão deste trabalho (Figura 13).



Figura 13. Resíduo de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e NH_4VO_3

Com a solução amarela residual, foi feita a extração com MIBK. As fases orgânica e aquosa foram analisadas por FRX como pode ser observado nas Tabelas 9 e 10. A fase orgânica pode ser visualizada na Figura 14.

Tabela 9. Análise por fluorescência de raios-X da fase orgânica da extração com MIBK

Composto	Porcentagem
Cl	75,77%
MoO_3	17,01%
SO_3	5,60%
CuO	0,87%
Fe_2O_3	0,76%

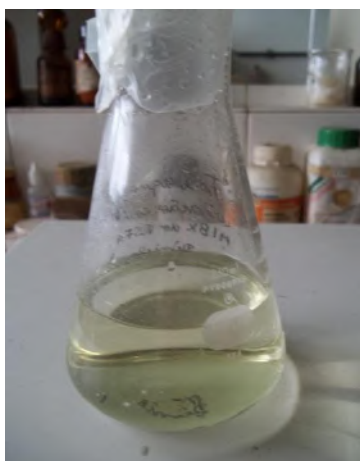


Figura 14. Fase orgânica da extração com metil-isobutil cetona

Tabela 10. Análise por fluorescência de raios-X da fase aquosa da extração com MIBK

Composto	Porcentagem
Cl	99,17%
SO ₃	0,71%
CuO	0,07%
Fe ₂ O ₃	0,06%

Os resultados mostram que a extração foi muito bem sucedida, pois o Mo foi todo extraído para a fase orgânica. A fase aquosa final (100 mL), contendo alta porcentagem de cloreto devido à utilização de HCl para precipitar o tungstênio, foi neutralizada e armazenada para descarte.

3.3. Catalisador 3

Através da adição de HCl 6 mol L⁻¹ e H₂O₂ 30% m/m, foi possível isolar os elementos W e Si da amostra inicial. A Tabela 11 apresenta a composição dessa fração isolada.

Tabela 11. Análise por fluorescência de raios-X do precipitado de WO₃ e SiO₂

Composto	Porcentagem
WO ₃	58,94%
SiO ₂	25,76%
Cl	8,29%
Na ₂ O	4,55%
K ₂ O	1,54%
SO ₃	0,49%
Fe ₂ O ₃	0,26%
P ₂ O ₅	0,10%
MoO ₃	0,06%

A massa do sólido contendo majoritariamente WO₃ e SiO₂ foi de 0,35 g (35% da massa inicial de catalisador). O tungstênio foi completamente isolado nessa 1^a etapa de fracionamento, não tendo sido detectado em nenhuma outra fração. Esse sólido pode ser recristalizado com hidróxido de amônio, o que permite separar o tungstênio dos outros elementos, como feito para a amostra 2.

Na extração do molibdênio com MIBK, os resultados mostraram que a fase orgânica contém, larga e majoritariamente, o referido elemento (Tabela 12).

Tabela 12. Análise por fluorescência de raios-X da fase orgânica de extração

Composto	Porcentagem
MoO ₃	97,16%
Fe ₂ O ₃	2,44%
CuO	0,40%

À fase aquosa remanescente, adicionou-se hidróxido de sódio 6 mol L^{-1} para precipitar o vanádio sob a forma de hidróxido (Figura 15). Na Tabela 13, nota-se que o precipitado obtido é composto basicamente por sódio e contém apenas 3% de vanádio, mas este se sobressai frente aos demais elementos de transição presentes no catalisador.

Tabela 13. Análise por fluorescência de raios-X do precipitado de $\text{VO}(\text{OH})_2$

Composto	Porcentagem
Na_2O	93,50%
V_2O_5	3,12%
K_2O	2,07%
SO_3	0,51%
CaO	0,33%
P_2O_5	0,15%
MnO	0,13%
NiO	0,09%
CuO	0,08%
Fe_2O_3	0,01%



Figura 15. Precipitado de $\text{VO}(\text{OH})_2$

Por tratar-se de uma amostra multielementar, os produtos finais obtidos no processo de fracionamento apresentam diversos elementos, assim como a fase aquosa final (Tabela 14). Pode-se observar a presença de vanádio e silício na fase aquosa final, o que indica que o processo de isolamento desses não foi tão eficiente quanto os processos de isolamento do tungstênio e molibdênio. Estes dois últimos não aparecem nestes produtos finais visto que foram eficientemente isolados em etapas anteriores. O aspecto da fase aquosa final pode ser visualizado na Figura 16.

Tabela 14. Análise por fluorescência de raios-X da fase aquosa final

Composto	Porcentagem
Na ₂ O	73,43%
Cl	17,11%
K ₂ O	2,59%
CaO	2,56%
P ₂ O ₅	2,21%
SO ₃	0,81%
SiO ₂	0,71%
V ₂ O ₅	0,51%
Fe ₂ O ₃	0,04%
CuO	0,03%



Figura 16. Fase aquosa final

4. CONCLUSÕES

Devido ao emprego de amostras com diferentes composições, foi possível estudar alguns dos processos de extração e fracionamento dos metais presentes em catalisadores mássicos gastos de hidrotreatamento.

Para a solubilização dos elementos presentes na primeira amostra, realizou-se uma lixívia ácida com HCl. Esta amostra foi importante para o estudo do comportamento do tungstênio e do molibdênio nas condições experimentais deste trabalho. O tungstênio é seletivamente precipitado em pH baixo e o molibdênio é recuperado com alto rendimento e pureza por extração líquido-líquido com o solvente metil-isobutil cetona. O fósforo, um aditivo comum nos catalisadores, afetou a recuperação desses elementos pela formação de heteropoliânions.

A segunda amostra demonstrou que a recuperação dos metais de catalisadores gastos depende muito da natureza do catalisador, isto é, de sua composição química. Em razão de sua complexidade, os procedimentos hidrometalúrgicos não puderam ser aplicados. Os processos de lixívia ácida com HCl, H₂SO₄ e HNO₃ e lixívia básica com NH₄OH não foram eficientes na disponibilização dos elementos para a solução. Portanto, foi realizado um procedimento de fusão com NaOH, que foi capaz de processar esta amostra.

Com o terceiro catalisador, também uma amostra multielementar de difícil fracionamento, pôde-se recuperar os principais elementos pela aplicação dos métodos de abertura ácida, seguidos de precipitação seletiva e extração líquido-líquido testados com as amostras anteriores.

Percebe-se que muitos dos elementos presentes não fazem parte normalmente da composição de um catalisador de HDT, mas sim surgem como contaminantes ao longo de sua vida útil. Isso indica que o processamento desses catalisadores poderá ser um procedimento que exigirá muitas etapas conforme o grau de contaminação do catalisador.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pacheco, Marcelo Edral; *Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (2008).
2. Koizumi, N.; Urabe, Y.; Inamura, K.; Itoh, T.; Yamada, M.; *Catalysis Today* 106 (2005) 211–218.
3. Valverde, I.M.; Paulino, J.F.; Afonso, J.C.; *Journal of Hazardous Materials* 160 (2008) 310–317.
4. Liu, C.; Yu, Y.; Zhao, H.; *Fuel Process. Technol.* (2004), 86, 449.
5. Huges, R.; *Catalyst Deactivation*, Academic Press: Londres, (1984).
6. Afonso, J.C.; Latjer, K.; Goés, R.S.; *Química Nova*, 20 (1997) 349-355.
7. Stanislaus, A.; *Catalysis Today*, 153 (2010) 1-68.
8. Eijsbouts, S., *Applied Catalysis A*, 322 (2007) 58-66.
9. Stanislaus, A.; Cooper, B. H.; *Catalysis Review-Science Engineering* 33 (1994) 75-83.
10. Marafi, M.; Stanislaus, A.; *Applied Catalysis B* 71 (2007) 199-206.
11. Environmental Protection Agency – Ignitable and Combustible wastes K171 and K 172, *Federal Register* 174 (2007) 14345-14347.
12. Marafi, M.; Stanislaus, A.; *Resources, Conservation and Recycling* 53 (2008) 1-26.
13. Marafi, M.; Stanislaus, A.; *Resources, Conservation and Recycling* 52 (2008) 859–873.
14. Gao, Q.; Ofosu, T.N.K., Ma, S.; Komvokis, V.G.; Williams, C.T.; Segawa, K.; *Catalysis Today*, (2011), no prelo.
15. Pereira, A. L. P.; Silva, C. N.; Afonso, J. C.; Mantovano, J. L.; *Química Nova*, 34 (2011) 145-150.
16. Afonso, J.C.; Silva, N.; Salvato, G.N.; Busnardo, R.G.; *Química Nova*, 29 (2006) 856-861.
17. Vogel, A. I.; *Química Analítica Qualitativa*, 5ª ed, Mestre Jou: São Paulo, (1981).
18. Zhung, Z.; Tain, R.; Rhodes, C.; *Can. J. Chem.* (2003), 81, 1044.