

RECUPERAÇÃO DE TITÂNIO E ALUMÍNIO A PARTIR DE UM SUBPRODUTO DE CATÁLISE DE UMA PLANTA PETROQUÍMICA

CRISTIANE F. DA SILVA¹, ESTER S. RIEDER², LILIANA A. FÉRIS³,
ERWIN FRANCISCO TOCHTROP JÚNIOR³

RESUMO

Indústrias do setor metal-mecânico, químico e petroquímico geram mensalmente grandes volumes de resíduos sólidos, contendo, entre outros poluidores, metais pesados tais como cobre, níquel, titânio, alumínio e cádmio. Convencionalmente, estes rejeitos industriais têm sido depositados de forma cumulativa, em aterros (apropriados ou não) ou simplesmente armazenados em tonéis. A deposição desses sólidos geralmente não segue os padrões exigidos legalmente, constituindo-se em um grave problema ao ecossistema. Nesse contexto, avaliar alternativas com o objetivo de evitar e/ou minimizar a produção de rejeitos ou ainda transformá-los em matérias-primas para outros processos de fabricação, torna-se uma necessidade crescente ao setor produtivo, que procura aliar eficiência com baixo custo. A primeira parte do presente estudo apresenta alternativas de separação dos principais constituintes de rejeitos industriais que contenham predominantemente alumínio e titânio. O mesmo fundamenta-se na obtenção de duas frações de maior valor agregado através de uma tecnologia econômica e tecnicamente viável para reciclagem de resíduos ricos nestes metais.

Palavras-chave: resíduo sólido, reciclagem, tecnologias de segregação, lixiviação

¹Acadêmica do Curso de Engenharia Ambiental – Bolsista PROICT/ULBRA

²Professora - orientadora do Curso de Química/ULBRA

³Professor(a) do Curso de Engenharia Ambiental/ULBRA

ABSTRACT

Petrochemical, chemical and metal-mechanic industries produce large amounts of solid wastes. These wastes contain, among other pollutants, heavy metals, such as copper, nickel, titanium, aluminium and cadmium. The accumulation of hazardous waste has been one of the most troublesome of hazardous waste management issues in the last years for environmental agencies. Conventionally this storage is carried out for a temporary period, at the end of which the hazardous waste is treated, disposed of, or stored elsewhere. Although great strides have been made involving treatment technology and secure disposal, the approach continues to be pollution control rather than pollution prevention. New technologies must be studied and practiced, regarding technical and economical viability. This paper presents alternatives for segregation of aluminium and titanium from industrial wastes and technical details of a well succeeded process for a selective removal of these metals from the residual material. These elements, once segregated, can be recycled and used as raw material for other processes.

Key words: hazardous waste, recycling, segregation technologies, leaching

INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos sólidos industriais não inertes Classe II constitui-se em grave problema ambiental e econômico às empresas responsáveis por sua geração. As indústrias do setor químico, petroquímico e metal-mecânico são geradoras potenciais destes resíduos, tanto no processo produtivo como no tratamento de efluentes líquidos. Estes resíduos apresentam potencial poluidor, necessitando ser tratados e/ou dispostos de forma adequada a fim de que não haja interferência negativa ao ecossistema. Ainda, a disposição em aterros para resíduos Classe II representa investimento de capital, já que as empresas devem pagar pela carga de material disposta. Desta forma, em virtude da legislação ambiental ser cada vez mais restritiva, e devido à necessidade de redução da área física destinada a aterros e dos altos custos envolvidos na destinação da carga poluidora, reutilizar os resíduos sólidos

industriais incorpora-se gradativamente à realidade das indústrias.

Neste contexto, as tecnologias atuais e futuras deverão ser capazes de : converter os constituintes agressivos dos resíduos a elementos menos perigosos ou insolúveis; alterar a estrutura química dos resíduos, tornando mais fácil a sua assimilação pelo meio ambiente; separar os constituintes nocivos da massa dos resíduos, com a conseqüente redução de volume e periculosidade.

Este estudo consiste no reaproveitamento de um subproduto de catálise proveniente do processo de produção de uma indústria petroquímica, através da recuperação de seus componentes predominantes, alumínio e titânio. O subproduto é descartado pela indústria com um efluente orgânico e os metais nele presentes são precipitados sob a forma de hidróxidos e óxidos, produzindo uma lama como produto final do processo. Esta lama, por apresentar teores elevados destes elementos,

em especial o alumínio, a torna um resíduo de Classe II, sendo o seu descarte, agressivo ao meio ambiente e, por consequência, controlado. Na forma em que se encontra, esta lama não apresenta valor agregado, pois é composta de uma mistura de elementos, contendo além dos compostos de alumínio e titânio, também compostos de silício, magnésio, cálcio, ferro e outros. No entanto, por apresentar grandes teores de alumínio e titânio, os quais conferem valor agregado ao material, sua recuperação torna-se economicamente atrativa. Estudos de segregação e recuperação destes elementos foram realizados através de tecnologia hidrometalúrgica e química aplicada.

MATERIAL E MÉTODOS

As alternativas tecnológicas propostas para estudo experimental incluem os processos de dissolução seletiva (lixiviação), floculação, flotação e extração por solventes. Essas técnicas possuem ampla fundamentação na literatura e aplicabilidade industrial comprovada no tratamento de resíduos sólidos industriais contendo metais pesados.

No que diz respeito à flotação, o uso desse processo no tratamento de resíduos da indústria tem crescido significativamente em várias aplicações, devido tanto à alta capacidade de remoção quanto ao curto tempo de residência envolvido (Féris, 2001; Rubio, 1998; Long, 1995). A aplicação da flotação no tratamento de efluentes líquidos tem igualmente crescido de forma significativa em diferentes áreas: remoção de complexos, quelatos, recuperação de íons, separação de partículas, finas e coloidais

(Matis, 1995; Rubio, 1998).

O uso de reagentes de flotação atribui maior eficiência de separação, além de permitir a remoção seletiva das espécies. Reagentes floculantes aniônicos ou catiônicos promovem a aglomeração do material particulado, podendo agir de forma seletiva de acordo com a carga das partículas. A aplicação combinada de coletores, ativadores ou depressores otimiza a operação e aumenta a eficiência do sistema (Long, 1995; Luz et al., 1998). Dessa forma, os processos de floculação e flotação aplicados de forma conjunta ou em separado constituem-se em alternativas de potencial na recuperação de diferentes materiais contendo uma mistura de elementos tóxicos.

De forma semelhante, o processo de dissolução seletiva, baseado nas propriedades de dissolução dos compostos de alumínio e titânio em água (potencial, pH) apresentadas nos Diagramas de Pourbaix (Pourbaix, 1966) pode ser aplicado de forma conjunta ou em separado aos processos de flotação e/ou floculação, tornando possível e eficiente a separação seletiva de íons metálicos.

A técnica de extração por solventes, tecnologia emergente no tratamento de resíduos industriais, consiste em uma terceira alternativa a ser aplicada experimentalmente nesse estudo. Essa técnica promove a separação de poluentes orgânicos ou inorgânicos de resíduos, solos, sedimentos ou lamas provenientes de processos produtivos através do contato com uma fase solvente (Weimer, 1997). Apesar de ser originalmente indicada para remoção de poluentes orgânicos, a literatura tem proposto um grande número de reagentes organofosforosos para a extração do titânio IV

a partir de soluções aquosas ácidas (John *et al*, 1999). Entre os reagentes mais amplamente utilizados, para extração em solução ácida, estão o tributílfosfato (TBP), o óxido de triocetilfosfina (TOPO), o ácido 2-etilhexil fosfônico ester mono-2-etilhexil (EHEHPA) e o ácido di(2-ethylhexyl) fosfórico (D2EHPA) (Allal *et al.*, 1997; John *et al*, 1999; Sole, 1999a, 1999b). Estes compostos apresentam inúmeras particularidades de acordo com o tipo de meio a ser utilizado.

Contudo, a aplicação da extração por solventes à remoção de titânio depende fundamentalmente da acidez da fase aquosa, em que o processo exige o controle rigoroso do pH (Kislik e Eyal, 1993), constituindo-se em uma desvantagem. Ainda, em virtude do sistema abranger diferentes espécies químicas, a extração dos poluentes requer a utilização de diferentes reagentes extratores, conferindo ao processo certa complexidade. Dessa forma, os processos de dissolução seletiva constituem-se nas primeiras alternativas tecnológicas a serem estudadas.

A parte inicial deste estudo utilizou a técnica de lixiviação para a separação seletiva de Alumínio e Titânio e controle de pH para a remoção destes na forma de hidróxidos. O processo consiste em lixiviar o resíduo em soluções de HCl sob condições controladas de tempo e temperatura. Foram utilizadas soluções de diversas concentrações (5, 10, 20 e 50 % v/v), tempos de lixiviação que variaram de 10 a 300 min. e temperaturas de 25 (ambiente), 40, 60 e 80 °C. Após a segregação, estes metais são removidos da solução lixivante através de neutralização. Este procedimento ainda está em fase de estudo, bem como o tempo de vida útil da solução lixivante, o qual visa tornar o processo viável economicamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de lixiviação em soluções de HCl mostrou-se adequada para a extração dos elementos metálicos Al e Ti do resíduo de catálise. O efeito da concentração do ácido no processo de extração destes elementos está representado nas Figs. 1 e 2. A extração do Alumínio é praticamente independente da concentração (para as concentrações utilizadas), enquanto que a extração do Titânio é otimizada com o aumento do teor do ácido. Este comportamento possibilita, portanto, a remoção seletiva destes metais do resíduo. A lixiviação destes elementos apresentou uma grande dependência da temperatura, como pode ser visto na Fig. 3. A extração dos metais é beneficiada com o aumento da temperatura.

Os parâmetros do processo de remoção conjunta destes metais da lama do catalizador que obtiverem praticamente 100 % de eficiência⁴ foram :

- Proporção Lama/Solução lixivante = 10,0g / 200 mL (5 % m/v);
- Solução lixivante = HCl 50 % v/v;
- Tempo de lixiviação = 120 min;
- Temperatura = 80°C

⁴ A eficiência foi calculada tendo como base o Laudo Técnico de Classificação de Resíduo Sólido Industrial da Pró-Ambiente, Ref. LQ - 1722/99, de 18.05.1999.

Este apresentou a composição química da Lama como sendo:

Matéria Orgânica	8,48 %	Alumínio	6,092 %
Cinzas	17,30 %	Titânio	0,012 %
Umidade	74,23 %	Metanol	0,005 %
pH da suspensão a 5 % (m/v)	8,98	Óleos e Graxas	1,02 %

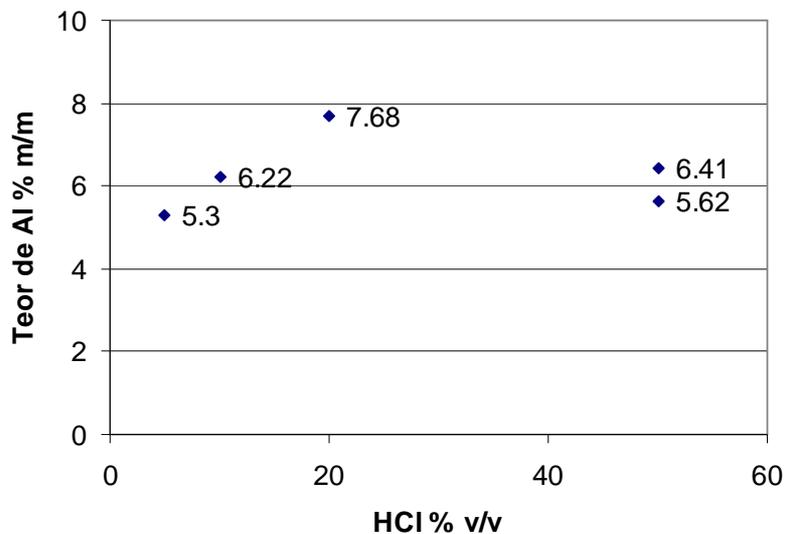


Figura 1- Efeito do teor de HCl na extração de Alumínio da lama.
Condições: 10,0 g lama / 200 mL, 80 °C, 120 min.

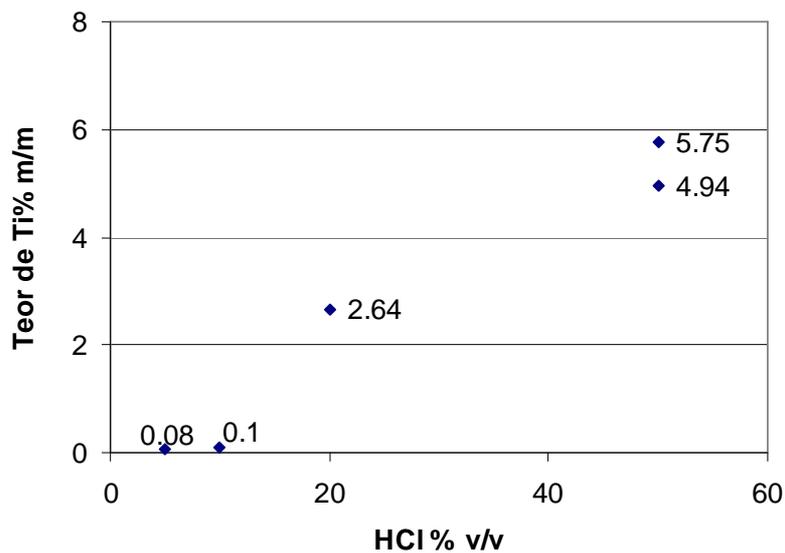


Figura 2 - Efeito do teor de HCl na extração de Titânio da lama.
Condições: 10,0 g lama / 200 mL, 80 °C, 120 min.

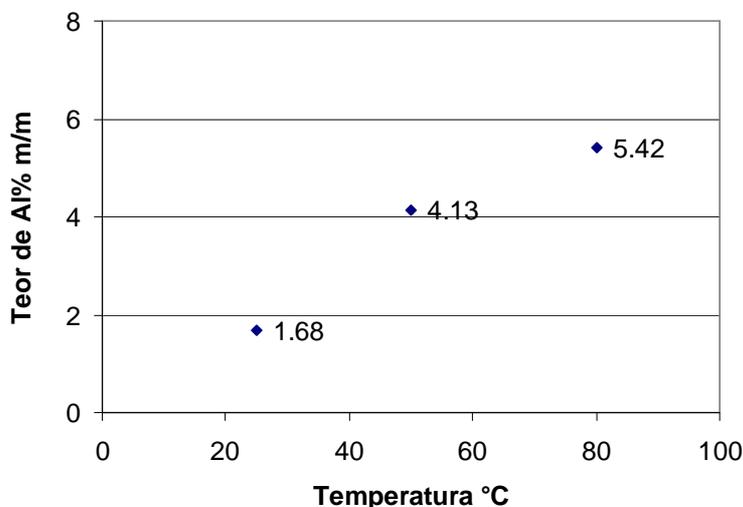


Figura 3 - Efeito da temperatura na extração de Alumínio da lama.
Condições: 10,0 g lama / 200 mL, 120 min., HCl 50 % v/v.

CONCLUSÕES

- Os metais Al e Ti podem ser efetivamente segregados e recuperados a partir do rejeito através da técnica de lixiviação em meio ácido em condições controladas.

- É possível, por lixiviação, a recuperação conjunta de Al e Ti, utilizando-se soluções de HCl de concentração da ordem 50 % v/v, e a recuperação seletiva de Al em soluções diluídas (ca. 10 % v/v) com alta eficiência (ca. 95 %).

- Este processo torna viável o uso produtivo do material de rejeito, evitando assim o descarte abusivo do material ao meio ambiente, tornando o processo de polimerização da indústria química ambientalmente amigável, contribuindo para o processo global de implementação de tecnologias limpas e preservação ambiental.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pela FAPERGS para a execução deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAL, K.M.; HAUCHARD, D.; STAMBOULI, M.; PAREAU, D.; DURAND, G. Solvent Extraction of Titanium by Tributylphosphate, Trioctylphosphine Oxide and Decanol from Chloride Media. **Hydrometallurgy**, v. 45, p. 113-28, 1997.
- FÉRIS, L A. **Utilização do subproduto do**

beneficiamento do carvão na remoção de poluentes em meio aquoso. 2001. Tese (Doutorado em Engenharia) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

ISLAM, M.F.; BISWAS, R.K.; MUSTAFA, C.M. Solvent Extraction of Ti(IV), Fe(III) e Fe(II) from Acidic Sulphate Medium with Di-o-tolyl Phosphoric Acid-benzene-hexan-1-ol System: A Separation and Mechanism Study. **Hydrometallurgy**, v. 13, p. 365-376, 1985.

JOHN, K.S.; RAO, T.P.; RAMAMOCHAN, T.R.; REDDY, M.L.P. Solvent Extraction of Tetravalent Titanium from Acidic Chloride Solutions by 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester. **Hydrometallurgy**, v. 53, p. 245-253, 1999.

KISLIK, V.; EYAL, A. Acidity Dependence of Ti(IV) Extraction: A Critical Analysis. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v.11, p. 259-283, 1993.

LONG, B.R. **Separation Processes in Waste Minimization.** New York: Marcel Dekker Inc., 1995. cap. 5,8,14.

LUZ, A.B.; POSSA M.V.; ALMEIDA, S.L. (Eds.). **Tratamento de Minérios.** 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, CNPq/MCT, 1998.

MATIS, K. A. **Flotation Science and Engineering.** New York: Marcel Dekker, 1995.

MELLAH, A.; BAUER, D. The Extraction of Titanium, Chromium and Cadmium from Phosphoric Acid Solutions by p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) Phenyl Phosphoric Acid in Kerosene Diluent. **Hydrometallurgy**, v. 37, p. 117-121, 1995.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.** Oxford: Pergamon Press, 1966.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. **Solvent Extraction Principles and Application to Process Metallurgy.** Amsterdam: Elsevier, 1979. v.2.

RUBIO, J. Environmental Applications of the Flotation Process. In: CASTRO, S. H.; VERGARA, F.; SANCHEZ, M. (eds.). **Effluent Treatment in the Mining Industry.** Concepcion, Chile: Universidad de Concepcion, Departamento de Engenharia Metalúrgica, 1998.

SATO, T.; WATANABE, H.; YAMATAKE, M. Extraction of Some Mineral Acids by Tri-n-octyl Phosphine Oxide. **Journal of Applied Chemistry and Biochemistry**, v.26, p. 697-704, 1976.

SOLE, K.C. Recovery of Titanium from the Leach Liquors of Titaniferous Magnetites by Solvent Extraction. Part 2. Laboratory-Scale Studies. **Hydrometallurgy**, v.51, p. 263-274, 1999.

WEIMER, L.D. Solvent Extration. In: FREEMAN, H. M. (Ed.). **Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal.** New York: McGraw-Hill, 1997.