



<b>Código</b>	FPI-009
<b>Objeto</b>	Guía de elaboración de Informe de avance y final de proyecto
<b>Usuario</b>	Director de proyecto de investigación
<b>Autor</b>	Secretaría de Ciencia y Tecnología de la UNLaM
<b>Versión</b>	2.1
<b>Vigencia</b>	13/10/2015

**Unidad Ejecutora: Departamento de Ingeniería e Investigaciones Tecnológicas**

**Título del proyecto de investigación: Recuperación de níquel a partir de catalizadores usados en la hidrogenación de aceites y grasas comestibles**

**Código del proyecto: C 166**

**Programa de acreditación: PROINCE**

**Director del proyecto: CLOZZA, Mario Néstor**

**Co-Director del proyecto: ARANIBAR, Liliana Graciela**

**Integrantes del equipo: DEGAETANI, Omar Jorge; FAUROUX, Luis Enrique;  
GONZÁLEZ, Ricardo; PIÑERO, César Fabián**

**Fecha de inicio: 01/01/2014**

**Fecha de finalización: 31/12/2015**

**Informe final**

**Sumario:** El proyecto prevé recuperar el níquel presente en los catalizadores, ya agotados, que han sido usados durante la hidrogenación de grasas y/o aceites comestibles, y que forman parte del residuo de dicho proceso. La investigación estudiará entonces la lixiviación ácida del residuo en cuestión, del que deberá extraerse previamente la materia grasa presente por medio del uso de solventes adecuados.

## 1. Resumen y palabras clave

Para la hidrogenación de grasas y aceites comestibles se utilizan catalizadores cuyo componente activo es el níquel. A medida que se lleva a cabo el proceso de hidrogenación, la capacidad de catálisis disminuye (el catalizador “se agota”) por lo cual se desecha, calcinándolo y mezclándolo en la formulación de cementos de albañilería o mediante su disposición como residuo sin tratamiento previo, con la consecuente contaminación de suelos y napas. El objetivo propuesto es obtener la metodología más adecuada para el proceso de recuperación del níquel de los catalizadores usados, mediante un proceso de lixiviación ácida del producto, al que previamente se le retiró la materia grasa por medio de una extracción con solventes. Se estudió el mejor método para la extracción de la materia grasa y el uso de distintos tipos de ácido y concentración de los mismos para la lixiviación del níquel. A partir de la información recopilada se procedió a obtener muestras de distintas etapas del proceso, analizando las técnicas de determinación cuantitativa de níquel en las muestras. Debido a la dificultad en la compra de los solventes necesarios no fue posible disolver y poner en solución por ataque ácido a la muestra del catalizador en cuestión, no realizándose esta determinación por absorción atómica. Se resolvió entonces calcinar las muestras y luego efectuar la lixiviación ácida con ácido sulfúrico y ácido nítrico en distintas concentraciones. En estos lixiviados se determinó cuantitativamente el contenido de níquel por Espectrofotometría UV-visible. Conforme a los resultados obtenidos se puede concluir que mediante la lixiviación ácida es factible la recuperación del níquel en los catalizadores agotados, habiéndose determinado al ácido sulfúrico como el mejor agente lixivante. Una futura línea de trabajo deberá consistir en la optimización de concentración de las muestras y la solución lixivante, con el objeto de minimizar los costos del tratamiento.

Palabras claves: recuperación, níquel, catalizadores, hidrogenación

## 2. Memoria descriptiva

En el período establecido para el proyecto (años 2014 y 2015) fueron completadas con éxito las actividades programadas en su presentación referidas a la búsqueda bibliográfica sobre el tema, el análisis de proveedores e insumos y la optimización de las técnicas del análisis propuesto. Sin embargo, no se pudo realizar la compra de determinados insumos necesarios para llevar a cabo las determinaciones proyectadas (ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico, encuadrados entre los precursores químicos en la preparación de estupefacientes y sustancias psicotrópicas) dado que la misma debe estar autorizada por la Secretaría de Programación para la Prevención de la Drogadicción y la Lucha contra el Narcotráfico - Registro Nacional de Precursores Químicos (SEDRONAR - RENPRE), organismo en el que no se halla inscrita la Universidad Nacional de La Matanza. Por ello se solicitó una prórroga, que se extendió durante el año 2016, a fin de ajustar otros métodos de determinación de níquel y cumplir así con los objetivos del proyecto.

### • Búsqueda bibliográfica

Se realizó una exhaustiva búsqueda bibliográfica, recabando información sobre el estado del arte del tema planteado, tanto en formato digital como impresa, esencialmente la referida al tratamiento de las muestras, su análisis y procesamiento, pudiendo resumirse en las siguientes consideraciones:

- El níquel es un elemento que se encuentra en el ambiente sólo en muy pequeños valores, siendo esencial para el ser humano sólo en pequeñas cantidades, ya que puede ser peligroso para su salud en concentraciones mayores.
- Es utilizado para muchas aplicaciones, siendo la más común el uso como ingrediente del acero y otros productos metálicos.

- Una fuente posible de contaminación ambiental la constituyen los residuos de catalizadores agotados, los que son utilizados en la hidrogenación de grasas y aceites comestibles.

El catalizador agotado no se trata ni se recicla en nuestro país. Actualmente un método para su disposición es la calcinación y posterior mezcla para la formulación de cementos de albañilería o dispuesto como residuo en predios del CEAMSE sin tratamiento previo. En este sentido, la encapsulación y su fijación o estabilización química puede ser una alternativa para reducir la migración de los residuos de los catalizadores gastados, método de características comparables al que se le aplica a los desechos radiactivos. De este modo el material de desecho es tratado con compuestos que pueden ser polímeros, asfalto o concreto, con el objeto de encapsular la materia residual y transformarlo en un agente termoplástico estable durante largos periodos de tiempo, si bien no se disponen de datos que permitan estimar y evaluar sus efectos a largo plazo.

Otra variante es utilizar tratamientos térmicos para transformar los metales en productos ambientalmente seguros. En primera instancia se funde el sólido hasta lograr un baño fundido, para que luego las especies contaminantes se entrelacen y tornen así en formas no lixiviables.

De lo expuesto surge que los procesos desarrollados a la fecha para hacer no lixiviables los catalizadores gastados para su disposición segura son muy caros y poco rentables. El costo involucrado en el tratamiento sólo se podría compensar si el material no lixiviable del proceso fuera utilizado en alguna otra aplicación con mayor valor comercial.

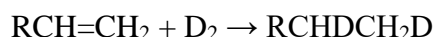
En este sentido, una opción atractiva para el uso de los catalizadores gastados es como materia prima en la producción de combustible para los hornos de fabricación de cementos. Este es el caso de los catalizadores de FCC (Fluid Cracking Catalytic) que se han utilizado en la producción de cemento. Este recurso es actualmente utilizado en Argentina por la planta de RECYCOMB S.A. situada en Cañuelas (provincia de Buenos Aires), sin embargo esto significa desaprovechar la recuperación de níquel.

Luego de haber revisado la bibliografía existente sobre tratamiento de catalizadores gastados en general se llegó a la conclusión de investigar la lixiviación ácida del residuo debido a la composición estimada del sustrato y la concentración de níquel presente.

Se realizó una búsqueda de información sobre métodos de recuperación de níquel en catalizadores agotados, de hidrogenación de grasas y aceites comestibles descartándose aquellos que no presentaban una relevancia significativa y llegando a la conclusión que la forma óptima de manejo de la muestra sería la siguiente: tratar la muestra primeramente con solvente (éter) para extraer toda la materia orgánica presente (método Soxhlet), y luego tratar la muestra con ácido para extraer el níquel presente (Fig.1).

La hidrogenación es una reacción fuertemente exotérmica. En la de aceites vegetales y ácidos grasos, por ejemplo, el calor liberado es de aproximadamente 25 kcal por cada mol (105 kJ / mol), suficiente para elevar la temperatura del aceite de 1.6-1.7 °C por gota de número de yodo.

El mecanismo de la hidrogenación de alquenos catalizada por metales ha sido ampliamente estudiado. En primer lugar el etiquetado de isótopos con deuterio confirma la regioquímica de la adición:



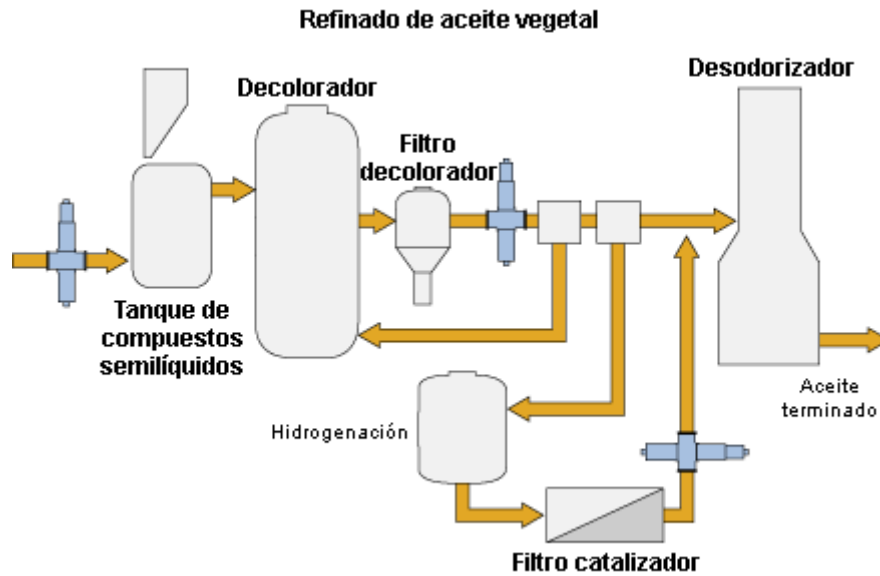


Figura 1. Esquema del proceso de hidrogenación

En sólidos, el mecanismo aceptado hoy en día se denomina mecanismo de Horiuti-Polanyi (Fig.2), el cual consiste en:

- 1- Disociación de la molécula de hidrógeno en la superficie del metal.
- 2- Formación de un enlace coordinado  $\pi$  con el metal
- 3- Adición reversible de un átomo de hidrógeno
- 4- Adición irreversible del segundo átomo de hidrógeno

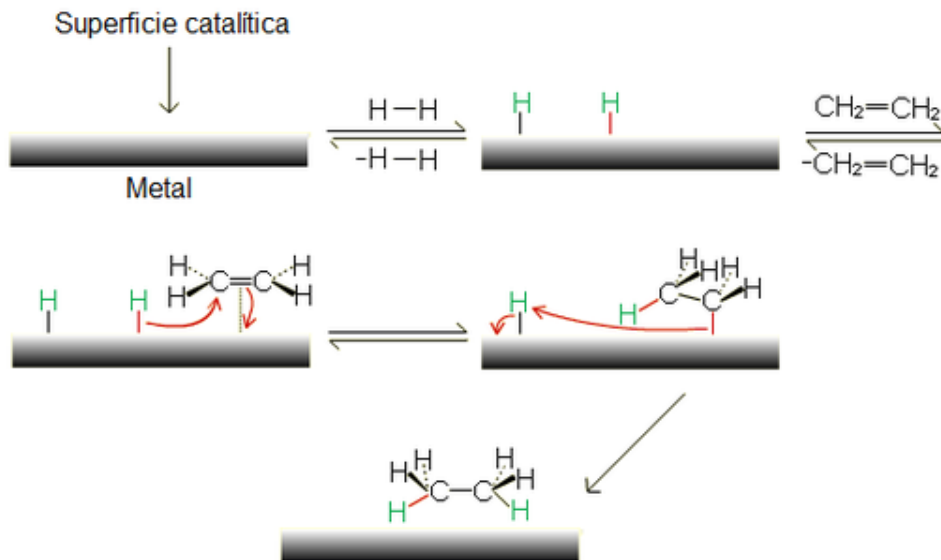


Figura 2. Catálisis heterogénea - Mecanismo de hidrogenación de alquenos

En el tercer paso, el intermediario organometálico formado es un compuesto saturado que puede girar y posteriormente romperse, a su vez que se desprende del catalizador. En consecuencia, el contacto con un catalizador de hidrogenación causa necesariamente isomerización cis-trans. Este es un problema en la hidrogenación parcial, mientras que en la hidrogenación completa el alqueno trans producido es eventualmente hidrogenado. Para sustratos aromáticos, el primer enlace es más difícil de hidrogenar debido a la gran

cantidad de energía libre requerida para romper el sistema aromático. El producto de hidrogenar el primer enlace es un ciclohexadieno, que es muy activo y no puede ser aislado, por lo que inmediatamente es reducido a un ciclohexeno. El ciclohexeno es normalmente reducido a un ciclohexano totalmente saturado, pero con las modificaciones especiales de los catalizadores (por ejemplo, el uso del agua anti-disolvente en rutenio) se pueden preservar el ciclohexeno, si éste es un producto deseado (Fig.2).

- **Estudio de proveedores e insumos**

con el objetivo de buscar la mejor relación precio-calidad entre los distintos oferentes de mercado en cuanto a los reactivos y el equipamiento analítico requerido para el estudio.

- **Optimización de técnicas de análisis**

ajustándolas a las condiciones de las muestras a analizar en cuanto a cantidades, tiempo, concentraciones y demás parámetros.

A partir de la información descrita anteriormente se contactó a la Compañía Argentina de Levaduras S.A. (CALSA), donde es utilizado el proceso de hidrogenación, lo que permitió un mejor conocimiento del mismo y la obtención de muestras de distintas etapas de dicho proceso.

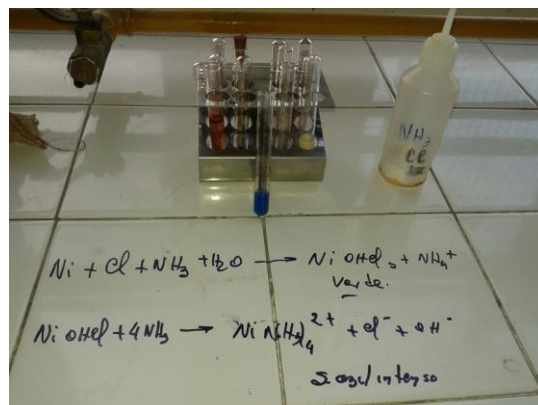
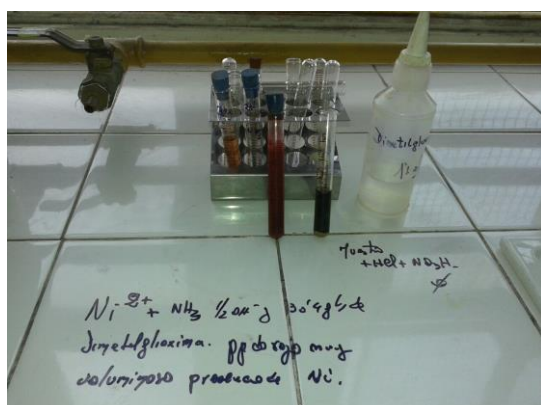
El siguiente paso consistió en el análisis de las técnicas de determinación cuantitativa de níquel en las muestras, para lo cual se contactó a la Coordinación inorgánica del Centro de Química del Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI).

Debido a la dificultad en la compra de los insumos necesarios, como se indicara, no fue posible disolver y poner en solución por ataque ácido a la muestra del catalizador en cuestión, por lo que no se realizó esta determinación por absorción atómica. Por ello se definió como más conveniente para la determinación del níquel, realizar un análisis semicuantitativo por fluorescencia de rayos X. Este análisis permite determinar todos los elementos presentes en la muestra a partir del número atómico 8 (oxígeno), lo que incluye al níquel, siendo sólo necesaria la uniformidad de la muestra en forma de polvo.

- **Caracterización de las muestras**

toma de muestras (recolección, identificación del origen, producto inicial y final) y análisis de las mismas (composición, concentración y heterogeneidad).

La propuesta inicial consistió en caracterizar las muestras tomadas considerándolas residuos para descarte obtenidos de distintos lotes de producción según el producto deseado. Las muestras fueron analizadas en forma cualitativa por el laboratorio de la Escuela Técnica N°27 "Hipólito Yrigoyen" de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. El análisis consistió en la marcha sistemática de cationes, detectándose la presencia en mayor importancia de hierro, aluminio y níquel (Fig.3).



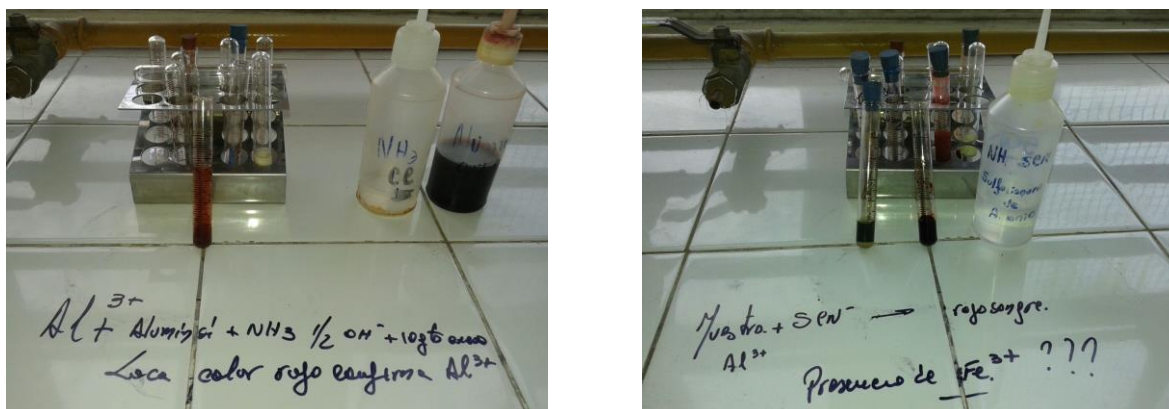


Figura 3. Detección de la presencia de Fe, Al y Ni

El método elegido fue la extracción del material orgánico por Soxhlet, y ante la imposibilidad de acceder a los solventes necesarios se resolvió calcinar las muestras y luego efectuar la lixiviación ácida con ácido sulfúrico y ácido nítrico (Fig.4).



Figura 4. Calcinación y lixiviación ácida

Para poder eliminar la materia grasa de la muestra, que inicialmente se realizaría por extracción con solventes, se procedió de la siguiente manera:

- una alícuota de la muestra se molió en mortero hasta obtener una granulometría lo más fina posible.
- la muestra molida se colocó en una cápsula de porcelana y se procedió a calentar sobre triángulo de pipa hasta generación de abundantes humos blancos, continuando el calentamiento hasta que no se produjeran más humos.
- luego se colocó en mufla y se calcinó a 520 °C hasta peso constante (4 horas).

Se obtuvo por este método un contenido de grasa entre 58 - 61%

Con el material obtenido se procedió a realizar los siguientes ensayos:

- determinación cualitativa de metales: previamente se disolvió la muestra con agua regia y se procedió a realizar la marcha sistemática de cationes, obteniéndose como resultado la presencia de níquel, aluminio, hierro y cromo.
- luego, y usando reactivos disponibles en el laboratorio, se realizaron ensayos con soluciones lixiviantes (al 5% de muestra calcinada) de ácido sulfúrico y ácido nítrico al 20% y 40%; posterior agitación durante 24hs y filtrado al vacío.

En estos lixiviados se determinó cuantitativamente el contenido de níquel. Entre los métodos seleccionados se analizaron Espectrometría de absorción atómica, Espectrofotometría UV-visible, titulación complejométrica y gravimetría. El método elegido finalmente fue el de Espectrofotometría UV-visible y consistió en formar un complejo con dimetilglioxima (DMG) y extraerlo con diclorometano utilizando un medio neutro o ligeramente ácido (disolución tampón de pH 6 de ácido acético/acetato sódico). La DMG forma con el níquel (II) un complejo de color rojo-rosado insoluble en agua, por lo que se utiliza en determinaciones gravimétricas, y soluble en disolventes orgánicos, como diclorometano, presentando en este disolvente color amarillo, lo que permite la determinación de níquel por espectrofotometría, previa extracción con diclorometano. Luego se mide la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorción del complejo, cuyo valor es 375 nm, que se ha determinado previamente a partir de su espectro de absorción.

Los valores obtenidos fueron los siguientes (Tabla 1):

Agente lixivante	% de níquel
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20%	82,5
HNO <sub>3</sub> 20%	75,8
HCl 20%	62,2

Tabla 1: Contenido de níquel según extractante

A los efectos de contrastar los resultados obtenidos se enviaron muestras al INTI. Las mismas fueron analizadas por difracción de Rayos X previa calcinación, arrojando los siguientes resultados (Fig.5):

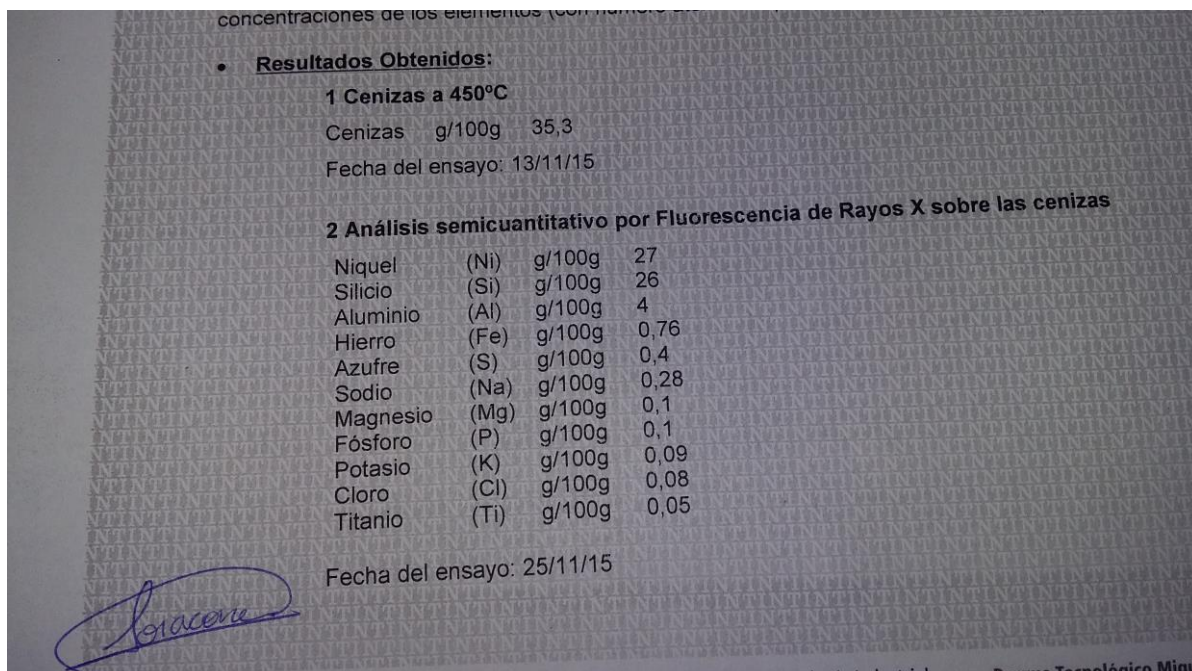


Figura 5. Resultados de la determinación por RFX (INTI)

- **Conclusiones**

Conforme a los resultados obtenidos se puede concluir que mediante la lixiviación ácida es factible la recuperación del níquel en los catalizadores agotados usados en la hidrogenación de grasas y aceites vegetales. La cantidad de níquel a recuperar por la empresa en cuestión, que por año descarta unas 36 toneladas de catalizadores, es alrededor de 3 toneladas anuales, lo que equivale a unos U\$D 25800 considerando la cotización actual del níquel (<http://www.investing.com/commodities/nickel?cid=959208>). Ello sin tener en cuenta el costo de recuperación, pero también sin considerar el costo ambiental originado en las externalidades de esta actividad ocasionadas por el no tratamiento del residuo. En este sentido, la futura línea de trabajo consistiría en la optimización de concentración de las muestras y la solución lixivante, con el objeto de minimizar los costos del tratamiento. Por los mismos motivos, y a los efectos de establecer un manual de procedimientos, se deberán analizar los tiempos y temperatura, ya que la lixiviación es un proceso por lotes y los costos estarán asociados al volumen a tratar. A *prima facie* podemos decir que el mejor agente lixivante es el ácido sulfúrico. Se sugiere investigar más sobre la adecuada concentración del agente lixivante y la relación agente lixivante-residuo, temperatura de proceso y tiempo de lixiviado.

- **Bibliografía consultada**

- [1] Fuentes S., Díaz G. 1997. Catalizadores, ¿la piedra filosofal del siglo XX? La Ciencia para Todos, Fondo de cultura económica, México.
- [2] Garrels, R.; Christ, Ch. 1965. Solutions, Minerals, and Equilibria. 1er ed. Freeman Cooper & Company, San Francisco, C.A.
- [3] Trimm D. L. 1990. Deactivation, regeneration and disposal of hydroprocessing catalysts, En: Catalysts in Petroleum Refining 1989, (D. L. Trimm Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 41–59.
- [4] Sun D.D., Tay J.H., Cheong H.K., Leung D.L.K. y, Qian G. 2001. Recovery of heavy metals and stabilization of spent hydrotreating catalyst using a glass–ceramic matrix. J. Haz. Mat. 87, 213–223.
- [5] Schreiber R.J. y Yonley C.P.E. 1993. Am.Chem.Soc., Div.Petrol.Chem.Prepr.38, 97.
- [6] Registro Nacional de Precursores Químicos (<http://www.renpre.gov.ar/>)
- [7] Tyroler P.M., Sanmiya T.S., Hodkin E.W. 1988. Hydrometallurgical processing on Inco's pressure carbonyl residue. Extractive Metallurgy of Nickel & Cobalt, Proceedings of a symposium sponsored by the CiNiCo and Noferrous Pyrometallurgy Committees of The Metallurgical Society, the 117th TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona. January. 25-28, 391.
- [8] Sogorb, M.A.; Sánchez, E.; Vilanova, G. 2004. Técnicas analíticas de contaminantes químicos: Aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Ediciones Díaz de Santos S.A. ISBN 8479786620, 9788479786625.