

PARÂMETROS OPERACIONAIS NO PROCESSAMENTO DE ZEÓLITAS DESATIVADAS POR FUSÃO COM KHSO_4

Luciano Aragão de Mendonça e Rupen Adamian

Coordenação dos Programas de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68505, 21941-972 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Julio Carlos Afonso*

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

Recebido em 1/12/05; aceito em 20/4/06; publicado na web em 28/11/06

EXPERIMENTAL PARAMETERS FOR SPENT ZEOLITES PROCESSING VIA FUSION WITH KHSO_4 . This work presents a study on the determination of the optimal experimental conditions for processing spent commercial zeolites in order to recover lanthanide elements and eventually other elements. The process is based on the fusion of the sample with potassium hydrogenosulfate (KHSO_4). Three experimental parameters were studied: temperature, reaction time and catalyst/flux mass ratio. After fusion the solid was dissolved in water and the amount of insoluble matter was used to determine the efficiency of the process. The optimized experimental parameters depend on the composition of the sample processed. Under such conditions the insoluble residue corresponds to SiO_2 . Lanthanide elements and aluminum present in solution were isolated by conventional precipitation techniques; the yields were at least 75 wt%. The final generated wastes correspond to neutral colorless solutions containing alkali chlorides/sulfates and solids that can be disposed of in industrial dumps.

Keywords: spent zeolites; metal recovery; waste management.

INTRODUÇÃO

Os catalisadores gastos representam um percentual significativo da geração de resíduos sólidos em processos petroquímicos e de refino de petróleo¹. A maior severidade das legislações ambientais, especialmente no tocante à gestão de resíduos, vem forçando os mercados fornecedor e consumidor a desenvolverem tecnologias de processamento de seus próprios rejeitos². Isso incentiva pesquisas que valorizem o catalisador gasto como matéria-prima em processos de reciclagem.

Em paralelo, o valor de mercado de diversos metais que compõem as fases ativas de muitos catalisadores (ou que servem como aditivos aos mesmos) subiu significativamente nos últimos 5 anos, face à demanda crescente em produtos de alta tecnologia, à elaboração de novos materiais e a perturbações nas regiões fornecedoras por questões de guerras e esgotamento de jazidas. O aspecto econômico é decisivo para viabilizar a reciclagem de catalisadores (e quaisquer outros materiais usados), não somente porque os produtos obtidos têm valor agregado elevado, mas também porque isso amortiza em parte o custo do catalisador novo a ser reposto no processo catalítico³.

Esse quadro explica a intensificação das pesquisas em recuperação de metais de catalisadores usados nos últimos anos. Esse fato não contempla apenas a proposição de novas rotas que mostrem vantagens ambientais (menor consumo de energia e insumos, menor geração de resíduos finais de processo) ou maiores rendimentos em recuperação de elementos, mas também a inclusão de novos catalisadores que antes praticamente não eram citados em estudos desse tipo. Um exemplo significativo é o emprego de zeólitas usadas em processos de craqueamento em leito fluidizado (FCC). Seu destino final principal é a incorporação como elemento mineralizador no cimento, de conformidade com a resolução 264/99 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)⁴. Isso é possível porque as zeólitas, assim como os resíduos de sílica, escórias e cinzas possuem propriedades e

atividades pozolânicas⁵. A incorporação da zeólita ao cimento co-processado reduz os custos operacionais de produção e as emissões de CO_2 nesse processo⁶. Algumas propriedades, como resistência à compressão e durabilidade do concreto, podem ser melhoradas com o emprego de cimento co-processado com zeólitas⁵⁻⁷.

Recentemente, foram publicados alguns estudos sobre a recuperação de elementos depositados sobre a superfície de catalisadores de FCC^{8,9}. Esses elementos são níquel e vanádio, oriundos das cargas tratadas. Por serem metais tóxicos, a zeólita usada não podia ser co-processada a fim de não se obter um produto com características tóxicas¹⁰. A metodologia baseia-se em um processo de biolixívia em presença de *Aspergillus niger*, em meio aquoso e sob condições experimentais brandas. Embora a concentração do catalisador na suspensão seja de apenas 1% (m/m), os resultados foram bastante bons a ponto de classificar a amostra como fonte de recuperação dos elementos depositados⁸ permitindo, assim, o encaminhamento do catalisador biolixiviado para o co-processamento⁹⁻¹¹. Existem estudos para o desenvolvimento de cepas de microorganismos mais tolerantes a maiores teores de metais pesados⁹.

Por outro lado, a recuperação de elementos constituintes da própria formulação das zeólitas permanece muito pouco explorada na literatura, a despeito da grande variedade de aditivos que podem ser incorporados à estrutura do material (metais nobres, elementos da série lantanídea) para melhorar o desempenho do catalisador (atividade, seletividade, estabilidade térmica). Além disso, o processo de tratamento de catalisadores usados por fusão com KHSO_4 (hidrogenossulfato de potássio)^{12,13} não é citado em revisões sobre este assunto publicadas recentemente^{11,14}. Levando-se em conta o surgimento de novos processos alternativos àqueles tradicionalmente mencionados na literatura^{3,14}, este trabalho visou detalhar o estudo da influência de diversos parâmetros de operação no desempenho da fusão de catalisadores zeolíticos com KHSO_4 , com vistas a reduzir o consumo energético e de insumos, aumentando a atratividade deste método no campo da reciclagem de materiais usados. As amostras escolhidas são zeólitas desativadas conten-

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

do elementos da série lantanídea e empregadas em reações de FCC e de reforma catalítica (ambas de grande relevância na indústria de refino de petróleo), sendo atualmente o exemplo mais representativo de incorporação de elementos de valor agregado a zeólitas comerciais.

PARTE EXPERIMENTAL

Descrição dos catalisadores

Foram empregadas quatro amostras de zeólitas, denominadas A (do tipo ZSM-5 - estrutura MFI¹⁵), B, C e D (do tipo Y - estrutura FAU¹⁵), componentes de catalisadores comerciais de FCC ou de reforma. As análises químicas figuram na Tabela 1. A composição varia em uma faixa relativamente estreita e existem diversos elementos químicos afora silício e alumínio: níquel, fósforo, titânio, vanádio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio e samário. Os elementos da série lantanídea compõem de 1,00 a 2,62% m/m das amostras.

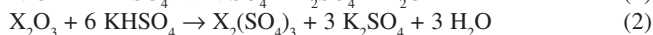
O material referente à amostra A foi empregado em unidade piloto industrial de FCC. Já os materiais referentes às amostras B, C e D foram empregados em unidades de reforma catalítica de hidrocarbonetos em presença de vapor d'água.

Todas as amostras foram mantidas na forma original - pó fino esbranquiçado, de granulometria superior a 100 Mesh (< 0,147 mm). Durante sua vida útil não sofreram desgastes mecânicos, nem picos de temperatura ("overheating zones") no leito catalítico.

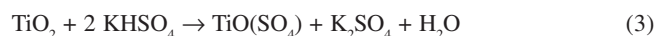
Processo de fusão

O tratamento das zeólitas foi efetuado via fusão com hidrogenossulfato de potássio, KHSO₄. As amostras foram previamente secas em estufa a 110 °C por 2 h, resfriadas em dessecador e, por fim, intimamente misturadas com o fundente no próprio cadinho da fusão, com auxílio de um bastão de vidro de ponta arredondada. Tomou-se cuidado para que os cadinhos (de material cerâmico) utilizados nos experimentos apresentassem o mesmo formato geométrico, a fim de obter resultados livres da influência deste parâmetro.

Três parâmetros foram estudados: razão mássica catalisador/fundente, temperatura e tempo de fusão. O cálculo da quantidade estequiométrica do fundente necessária ao processo segue as reações abaixo:



X = Al, Fe, La, Ce, Pr, Nd, Sm



A sílica (SiO₂) é o único resíduo insolúvel que deve ser obtido. Por isso, o parâmetro de eficiência adotado para monitorar o andamento da fusão foi a avaliação da massa insolúvel após o processo.

As razões mássicas variaram da estequiométrica (1:3,5 para a zeólita A e 1:4 para as demais amostras) a 1:7; os tempos de reação situaram-se entre 0,5 e 8 h, e a faixa de temperatura empregada ficou entre 350 e 600 °C. A reprodutibilidade dos resultados foi atestada pela realização das fusões em triplicata. Ensaios conduzidos apenas na presença do fundente constataram a ausência de reação entre ele e o material constituinte do cadinho, na faixa de temperatura e de tempo estudadas.

Findo o processo de fusão, o cadinho foi resfriado em dessecador; em seguida, o conteúdo foi solubilizado em 100 mL de água a 100 °C, sob agitação manual ocasional, por 40 min, em chapa elétrica de aquecimento e reposição constante de água.

Sob tais condições, o resíduo sólido apresentava-se como um pó branco de aspecto fosco a brilhante, sendo separado da solução (incolor) por filtração. O sólido foi inicialmente lavado com água destilada até filtrado com pH neutro (tipicamente, 5 mL g⁻¹ sólido), sendo em seguida seco em estufa a 150 °C ao longo de 3 h, resfriado em dessecador e finalmente pesado em balança analítica. O pH da solução obtida situava-se entre 2 e 3, ácida o bastante para impedir a precipitação do P, V e Ti presentes nas amostras¹⁶.

A partir das massas obtidas, traçou-se a evolução da fusão em função do tempo, da temperatura e da razão mássica fundente/catalisador, a fim de se determinar o momento em que o resíduo correspondesse apenas a SiO₂. Esta confirmação era de suma importância para o outro aspecto importante do processo, que é a recuperação dos elementos a partir da dissolução da massa fundida resfriada. O esquema de fracionamento aplicado a esta solução já foi desenvolvido e detalhado em trabalho anterior¹² (Figura 1).

Os metais foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica (instrumento Perkin Elmer AAS 3300), cujos limites de detecção, determinados experimentalmente, são: Al: 0,5 mg L⁻¹; Fe e Ti: 0,05 mg L⁻¹; Ni, La, Ce, Pr, Nd e Sm: 0,1 mg L⁻¹; Si e V: 1 mg L⁻¹. A difração de raios-X foi usada para análise do sólido insolúvel obtido após a fusão. Empregou-se um aparelho Brüker AXS modelo 5000 (fonte de radiação Cu-Kα, varredura angular (2 teta) 5-70°, com passo de 0,020° e tempo de 1 s por passo; as amostras apresentavam granulometria menor que 0,0044 mm). As dosagens quantitativas foram complementadas por análises qualitativas tradicionais^{17,18} nas soluções e nos sólidos.

Tabela 1. Análise química elementar das zeólitas estudadas (% m/m, base seca)*

Elementos (como óxidos)	Zeólita A	Zeólita B	Zeólita C	Zeólita D
Al (Al ₂ O ₃)	36,50 ± 0,45	42,60 ± 0,65	41,30 ± 0,55	41,65 ± 0,55
Lantanídeos (Ln ₂ O ₃) (La, Ce, Pr, Nd, Sm)	2,66 ± 0,15	1,00 ± 0,05	2,43 ± 0,15	2,11 ± 0,10
Na ₂ O	0,00 ± 0,00	0,19 ± 0,05	0,23 ± 0,08	0,31 ± 0,05
SO ₃	0,08 ± 0,01	0,35 ± 0,05	0,77 ± 0,09	0,60 ± 0,05
Fe ₂ O ₃	0,49 ± 0,05	0,39 ± 0,03	0,27 ± 0,05	0,27 ± 0,02
TiO ₂	0,36 ± 0,05	0,42 ± 0,05	0,19 ± 0,01	0,28 ± 0,02
SiO ₂	59,20 ± 0,25	53,70 ± 0,35	53,90 ± 0,55	53,75 ± 0,35
P ₂ O ₅	0,52 ± 0,05	0,76 ± 0,10	0,79 ± 0,10	0,92 ± 0,05
V ₂ O ₅	0,09 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,05 ± 0,00	0,10 ± 0,01
NiO	0,10 ± 0,02	0,42 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,01

* dados obtidos por espectrofotometria de absorção atômica, exceto para enxofre (analisador LECO) e fósforo (cromatografia de íons). Valores expressos com intervalo de confiança a 95%

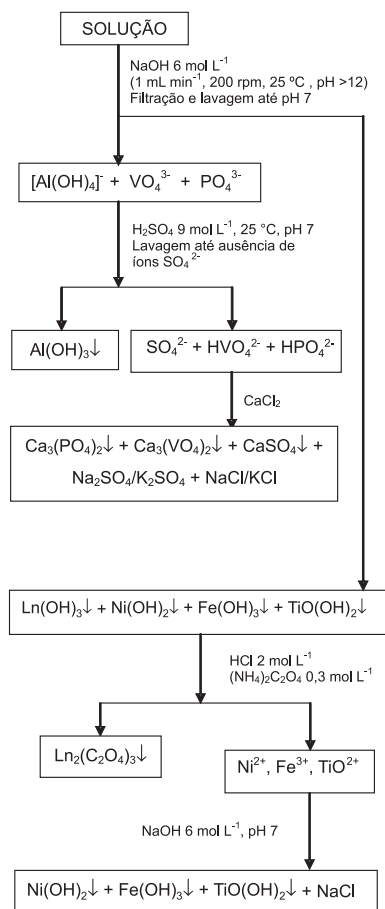


Figura 1. Esquema geral de fracionamento dos elementos presentes nas zeólitas após fusão com KHSO_4 e tratamento da massa fundida resfriada em água¹²

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização da razão mássica zeólita/fundente

A Figura 2 mostra os resultados das fusões a 350 °C em função do tempo para as zeólitas A e D sob diferentes razões mássicas. Regra geral, a fusão próxima da quantidade estequiométrica (1:3,5 a 1:4 conforme a amostra) tornou a mesma um processo longo e incompatível em termos de consumo energético e de tempo. Desse modo, um excesso de fundente foi necessário para que o procedimento fosse cineticamente favorecido. A razão mássica ótima zeólita/fundente variou um pouco de um caso para outro, face às diferenças de composição de cada uma das amostras em estudo (1:5 para a zeólita A, de maior teor de sílica; 1:6 para as demais, com teores de sílica comparáveis e menores que o da zeólita A). O emprego de razões mássicas mais elevadas não teve efeito significativo no comportamento da fusão, além de significar um consumo desnecessário de fundente e de energia. O valor otimizado da relação zeólita/fundente mostrou-se dependente da fração do material que reage no referido processo. Nessas condições, a partir de cerca de 5 h a 350 °C, a fusão pode ser considerada completa posto que a massa insolúvel corresponde, gravimetricamente, à massa de sílica prevista a partir dos dados de composição química apresentados na Tabela 1. O comportamento das zeólitas B e C foi inteiramente similar.

Efeito da temperatura

Como era de se esperar, a condução da fusão a 350 °C fez com que o final do processo fosse atingido mais lentamente em relação

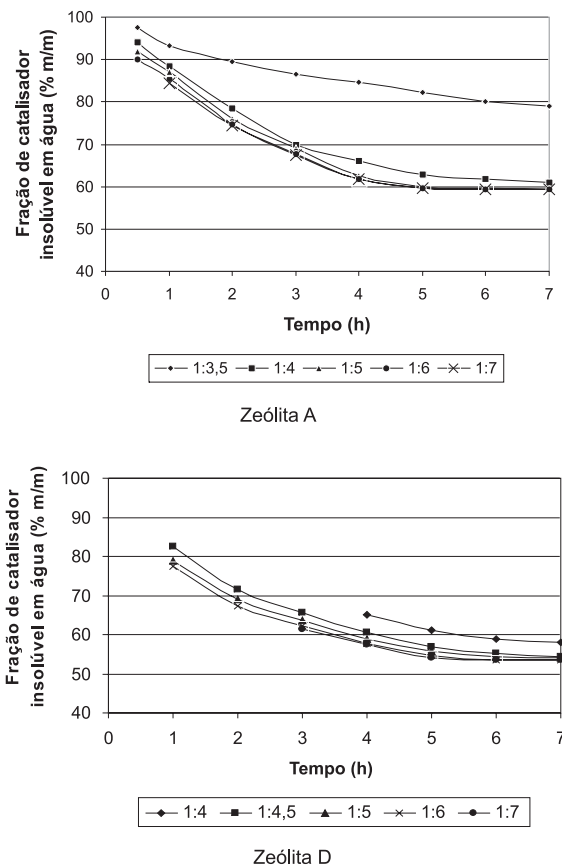


Figura 2. Percentual (m/m) de sólidos insolúveis em água das zeólitas A e D em função do tempo e da razão mássica zeólita/ KHSO_4 nas fusões conduzidas a 350 °C

aos experimentos conduzidos a temperaturas mais elevadas, por conta de fatores cinéticos (Figura 3). Em todas as amostras estudadas, a fusão a partir de 500 °C encurtou o tempo da mesma em 3 h. A 400 °C, o tempo foi reduzido em cerca de 1 h. Não houve vantagens em empregar temperaturas acima de 500 °C, mesmo porque a temperaturas mais elevadas pode haver reações entre os componentes das zeólitas, com formação de novos compostos não reativos frente à fusão (notadamente silicatos, aluminossilicatos e espinelos)¹⁹, o que acarreta em perdas na recuperação de elementos.

As condições experimentais otimizadas são bem mais brandas que aquelas utilizadas nos estudos iniciais¹² (600 °C, 5 h, razão mássica catalisador/fundente 1:6) com apenas um dos tipos de zeólitas empregadas neste estudo (a zeólita A). Os resultados de otimização da fusão mostram uma grande vantagem do emprego do KHSO_4 como fundente: a possibilidade de trabalhar com temperaturas menos drásticas frente aos processos pirometalúrgicos convencionais (fusões alcalinas)²⁰, além de se tratar de um procedimento de natureza não corrosiva. Uma das grandes dificuldades dos processos pirometalúrgicos é seu elevado consumo energético, o que atrapalha a economicidade dos mesmos, sendo empregados quando não existem alternativas viáveis que utilizem condições mais brandas^{20,21}, que é a tendência atual^{11,14}. Contudo, para verificar sua aplicabilidade, o requisito fundamental e a reatividade de componentes do catalisador frente ao KHSO_4 , sendo os óxidos de ferro, alumínio e titânio exemplos representativos¹⁶.

A difração de raios-X mostrou que, ao longo da fusão, a estrutura cristalina original da zeólita foi destruída, conforme exemplificado nos difratogramas da Figura 4. O difratograma da zeólita D de partida é similar ao da Figura 4a, exceto pelo fato dos picos serem

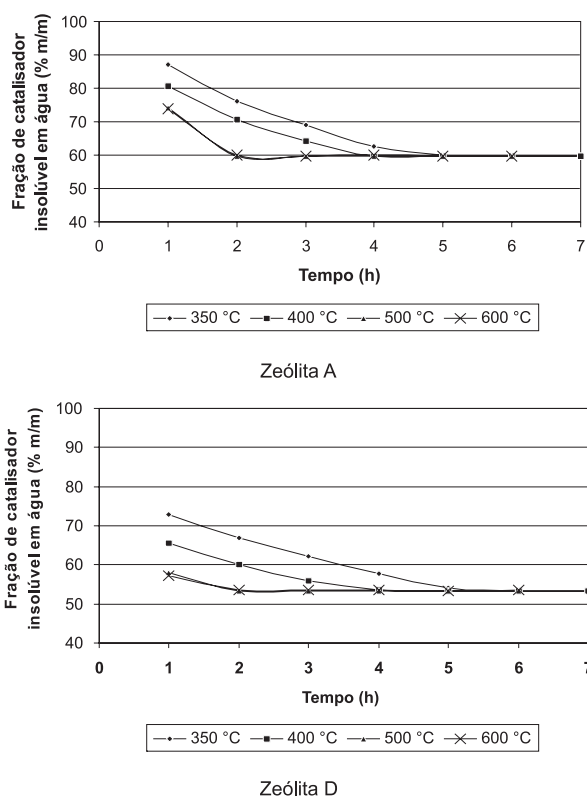


Figura 3. Percentual (m/m) de sólidos insolúveis em água das zeólitas A e D em função do tempo e da temperatura de fusão empregando razão mássica zeólita/ KHSO_4 1:5 (zeólita A) e 1:6 (zeólita D)

bem mais intensos, indicativo da desintegração da estrutura original. Ao final do processo, quando a massa insolúvel correspondia gravimetricamente à sílica contida na amostra original, o sólido tinha um aspecto essencialmente amorfo (Figura 4b) nos experimentos realizados a 350 ou 400 °C, ao contrário do que se verificou nos casos em que a temperatura era de 500 ou especialmente 600 °C, onde o material apresentou em seu difratograma os picos correspondentes ao SiO_2 ²². Uma temperatura elevada e um tempo suficientemente longo de aquecimento favorecem a cristalização (e a sinterização²³) da sílica.

Para a etapa de fracionamento da solução obtida após a dissolução da massa fundida resfriada, foram empregadas apenas as amostras tratadas dentro das condições otimizadas de tempo, temperatura e razão mássica zeólita/fundente.

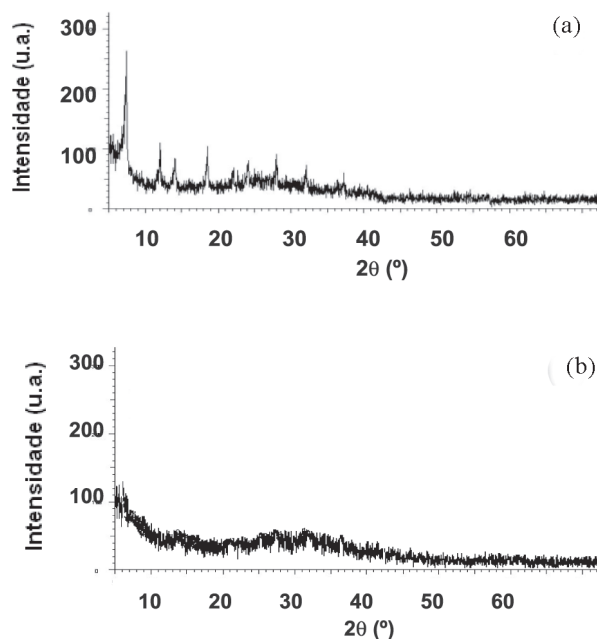


Figura 4. (a) Difratograma de raios-X do resíduo insolúvel em água da zeólita D após fusão com KHSO_4 (1:5 m/m) por 3 h a 350 °C; (b) difratograma de raios-X do resíduo insolúvel em água da mesma amostra após fusão com KHSO_4 (1:5 m/m) por 6 h a 350 °C

Recuperação dos lantanídios e do alumínio

Os resultados referentes à recuperação desses elementos figuram nas Tabelas 2 e 3. Todos os componentes dos catalisadores concentraram-se em seus respectivos produtos finais, conforme se esperaria a partir do fluxograma de fracionamento da Figura 1, com destaque para o sucesso da aplicação das reações seletivas de precipitação dos lantanídios e do alumínio^{16,19}. É importante assinalar que os resultados em termos de rendimento e composição de cada produto final obtido são sensivelmente os mesmos para todas as amostras estudadas, face à composição próxima de todas elas (Tabela 1). A única diferenciação mais clara refere-se à recuperação dos lantanídios da zeólita B, onde o teor é o mais baixo dentre todas as amostras em estudo (1% m/m). Nesse caso (Tabela 3), a recuperação chegou a 75% m/m. A zeólita D, que apresenta o segundo teor mais baixo desses elementos (Tabela 1), apresenta um rendimento em recupera-

Tabela 2. Distribuição típica de metais nos produtos finais* após tratamento das amostras nas condições otimizadas de fusão

Produto final	Metais			Observações
	Ni	Fe	Al	
Sólido insolúvel em água após fusão	desprezível	desprezível	desprezível	Apenas SiO_2
Hidróxidos de Ni, Fe e Ti	99,95 ± 0,05%	99,80 ± 0,05%	0,20 ± 0,03%	Ni e Ti foram identificados apenas nesse precipitado ^{17,18} Lantanídios foram detectados após processamento das zeólitas B e D
$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	desprezível	0,05 ± 0,02%	desprezível	—
$\text{Al}(\text{OH})_3$	desprezível	desprezível	99,70 ± 0,20%	—
Efluente líquido final neutralizado	desprezível	desprezível	0,10 ± 0,01%	Solução incolor sem turbidez

* Valores expressos com intervalo de confiança a 95%

Tabela 3. Recuperação de alumínio e de lantanídeos presentes nas zeólitas

Elementos	Recuperação (% m/m)*			
	Zeólita A	Zeólita B	Zeólita C	Zeólita D
Al	99,15 ± 0,65	98,90 ± 0,50	98,85 ± 1,10	98,75 ± 0,90
La+Ce+Pr+Nd+Sm	98,90 ± 1,35	75,10 ± 0,95	98,00 ± 0,44	92,70 ± 0,40

* Valores expressos com intervalo de confiança a 95%.

ção um pouco inferior aos das zeólitas A e C. Os lantanídeos não precipitados como oxalato precipitaram juntamente com o resíduo final contendo ferro, titânio e níquel. É de se esperar que, com a redução do teor de um dado elemento em uma amostra, sua recuperação por meio de técnicas de precipitação seletiva perca rendimento devido ao próprio equilíbrio de solubilidade do precipitado, ao efeito salino e à elevada força iônica decorrentes da grande quantidade de analitos solubilizados provenientes do fundente. Nessa situação, a técnica de extração seletiva com solventes orgânicos passa a ser uma alternativa interessante^{24,25}.

Resíduos finais de processo

Os efluentes finais líquidos, conforme a Figura 1, correspondem a soluções neutras e sem turbidez de cloretos/sulfatos de sódio e de potássio. Salvo o alumínio, os demais elementos não foram detectados em concentrações superiores aos limites de detecção estabelecidos na espectrofotometria de absorção atômica. Os sólidos finais – precipitados contendo níquel/ferro/titânio e sais de cálcio (fosfato, vanadato e sulfato) – podem ser enviados à incineração, para posterior disposição em aterros classe I para materiais perigosos, segundo a norma brasileira (NBR) 10.004. A massa desses precipitados corresponde em média a 4% m/m da zeólita original processada.

A geração de resíduos finais na fusão com KHSO_4 é menor que no caso das fusões alcalinas, posto que parte das amostras (o silício) não reagiu com o fundente, caso que não aconteceria se fosse empregado NaOH ou Na_2CO_3 , os quais convertem o SiO_2 em Na_2SiO_3 (metassilicato de sódio), solúvel em água. Além da possibilidade de recuperação imediata de todo o silício, essa não reatividade implica em economia de insumos em relação aos reagentes utilizados nas fusões alcalinas.

CONCLUSÃO

A fusão de zeólitas com KHSO_4 mostrou-se sensível à variação da composição da amostra empregada, particularmente no que diz respeito ao percentual (em massa) de alumínio e de silício presentes, refletido na razão mássica catalisador/fundente necessária para se obter a abertura da zeólita em condições experimentais otimizadas. As condições de tempo e temperatura ideais para a fusão com KHSO_4 são comparáveis (e mesmo mais brandas) àquelas de outros processos pirometalúrgicos relatados na literatura. A geração minimizada

de resíduos finais de baixo impacto ambiental, a imediata separação entre silício e alumínio e os altos rendimentos de recuperação dos elementos de valor agregado são vantagens que normalmente superaram os resultados verificados com outras metodologias.

A fusão com KHSO_4 mostra sua aplicabilidade no caso de catalisadores contendo alumínio, que é prontamente convertido em formas solúveis neste processo, e sob condições não corrosivas. Dado que a alumina (Al_2O_3) é um suporte amplamente utilizado em catálise, a continuidade deste estudo prevê a realização de estudos detalhados com diversas fases ativas depositadas neste suporte, a fim de avaliar a viabilidade da recuperação dos metais presentes nas mesmas com aproveitamento concomitante de todo o suporte e uma conseqüente geração minimizada de resíduos finais.

AGRADECIMENTOS

L. A. Mendonça agradece ao CNPq a concessão de uma bolsa de M. Sc. Ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) pelas análises de difração de raios-X.

REFERÊNCIAS

- Anon, P.; *Oil and Gas J.* **2000**, *96*, 79.
- Chen, Y.; Feng, Q.; Shao, Y.; Zhang, G.; Ou, L.; Lu, Y.; *Miner. Eng.* **2006**, *19*, 94.
- Mulak, W.; Miazga, B.; Szymczycha, A.; *Int. J. Miner. Process.* **2005**, *77*, 231.
- Resolução 264 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, 26/08/1999, *Diário Oficial da União*, 22/03/2000.
- Tseng, Y. S.; Huang, C. I.; Hsu, K. C.; *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35*, 782.
- Paya, J.; Monzo, J.; Borrachero, M. V.; Velazquez, S.; *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 603.
- Chen, H. L.; Tseng, Y. S.; Hsu, K. C.; *Cem. Concr. Compos.* **2004**, *26*, 657.
- Aung, K. M. M.; Ting, Y. P.; *J. Biotechnol.* **2005**, *116*, 159.
- Santhiya, D.; Ting, Y. P.; *J. Biotechnol.* **2005**, *116*, 171; *116*, 329.
- Brandl, H.; Busshard, R.; Wegmann, M.; *Hydrometallurgy* **2001**, *59*, 319.
- Marafi, M.; Stanislaus, A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *101*, 123.
- Afonso, J. C.; Pontes, A. B.; Santos, E. S.; Menezes, M. S.; Aguiar, R. M.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 315.
- Afonso, J. C.; Silva, N.; Salvato, G. N.; Busnardo, R. G.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 856.
- Luo, L.; Miyazaki, T.; Shibayama, A.; Yen, W.; Fujita, E.; *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 655.
- Luna, F. J.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova* **2001**, *24*, 885.
- Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras Raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
- Lurie, J.; *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir: Moscou, 1978, cap. 3, 6 e 10.
- Feigl, F.; *Spot Tests In Inorganic Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1958, cap. 3.
- Luz, A. B.; Sampaio, J. A.; Almeida, S. L. M.; *Tratamento de Minérios*, 4ª ed., CETEM/MCT: Rio de Janeiro, 2004.
- Gerhardt, N. I.; Palant, A. A.; Petrova, V. A.; Tagirov, R. K.; *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 1.
- Zhang, P.; Inoue, K.; Tsuyama, H.; *Hagaku Kagaku Ronbunshu* **1995**, *21*, 457.
- Moore, D. M.; Reynolds Jr., R. C.; *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2ª ed., Oxford: Nova Iorque, 1997.
- Huges, R.; *Catalyst Deactivation*, Academic Press: Londres, 1984; Ohlweiler, O. A.; *Química Inorgânica*, Edgard Blücher: São Paulo, 1971, vol. 1.
- Kar, B. B.; Datta, P.; Misra, V. N.; *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 87.
- Marchese, J.; Valenzuela, F.; Basualto, C.; Acosta, A.; *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 309.