

ROTA HIDROMETALÚRGICA DE RECUPERAÇÃO DE MOLIBDÊNIO, COBALTO, NÍQUEL E ALUMÍNIO DE CATALISADORES GASTOS DE HIDROTRATAMENTO EM MEIO ÁCIDO

Ivam Macedo Valverde Júnior, Jéssica Frontino Paulino e 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 23/3/07; aceito em 17/8/07; publicado na web em 10/3/08

HYDROMETALLURGICAL ROUTE TO RECOVER MOLYBDENUM, NICKEL, COBALT AND ALUMINUM FROM SPENT HYDROTREATING CATALYSTS IN ACID MEDIUM: This work describes a hydrometallurgical route for processing spent commercial catalysts (CoMo and NiMo/Al₂O₃). Samples were preoxidized (500 °C, 5 h) in order to eliminate coke and other volatile species present. The calcined solid was dissolved in concentrated H₂SO₄ and water (1:1 vol/vol) at 90 °C; the insoluble matter was separated from the solution. Molybdenum was recovered by solvent extraction using tertiary amines at pH around 1.8. Cobalt (or nickel) was separated by addition of aqueous ammonium oxalate at the above pH. Phosphorus was removed by passing the liquid through a strong anion exchange column. Aluminum was recovered by neutralizing the solution with NaOH. The route presented in this work generates less final aqueous wastes because it is not necessary to use alkaline medium during the metal recovery steps.

Keywords: spent catalysts; metal recovery; waste management.

INTRODUÇÃO

Hidrotratamento (HDT) é um termo que engloba uma variedade de processos de hidrogenação catalítica, os quais saturam hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, promovem a remoção de heteroátomos (como enxofre, nitrogênio e oxigênio) e, ainda, metais presentes na matéria-prima a ser processada. Estes processos representam algumas das mais importantes aplicações da catálise.¹ O HDT é empregado tanto no processamento de cargas brutas pesadas (por exemplo, os petróleos venezuelanos ou os da bacia de Campos), quanto para melhorar a qualidade dos produtos finais e tem, ainda, papel essencial em correntes pré-tratadas para outros processos de refinaria, tais como reforma catalítica e craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Por isso, o HDT possui hoje uma importância capital nesse segmento da indústria de petróleo. Ele precisa ser versátil o bastante para poder aceitar cargas dos mais variados tipos e qualidades, e com isso a refinaria pode manter a oferta e o abastecimento dos derivados sem grandes perturbações temporais, ao mesmo tempo em que reduz a dependência do fornecimento da matéria-prima.

Atualmente, as legislações sobre o meio ambiente impõem restrições severas e crescentes sobre as emissões de partículas e gases, 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 de remoção de contaminantes). A remoção de enxofre – comumente referida sob o nome de hidrodessulfurização (HDS) – é uma reação dentro do HDT que se tornará cada vez mais importante a fim de garantir combustíveis mais aceitáveis para o meio ambiente,² de acordo com o teor máximo de enxofre permitido nesses produtos: 10 ppm no diesel a partir de 2008 na Europa;^{3,4} 15 ppm no diesel desde 2006 nos EUA.⁴ No Brasil, a meta é atingir 50 ppm.⁵

Os catalisadores de HDT mais familiares são os CoMo, NiMo e NiW, suportados em alumina (Al₂O₃), normalmente modificada

por inclusão de aditivos, os quais conferem melhor atividade em determinadas reações (hidrogenação, craqueamento) ou maior resistência térmica durante as condições operacionais.^{6,7} Durante a operação ocorre a deposição de diversos materiais sobre a superfície, levando à desativação do catalisador (*bed plugging*). Estes depósitos podem conter níquel, vanádio e ferro (provenientes da carga e/ou da corrosão dos equipamentos da unidade de HDT) e depósitos carbonáceos (coque), como era de se esperar em se tratando de uma matéria-prima de compostos de carbono.^{6,7} A tendência moderna em aumentar o rigor das legislações ambientais com respeito às emissões poluidoras (NO_x, SO_x etc) leva a um aumento da severidade das condições operacionais do HDT para atender a essas normas, o que reduz a vida útil de seus catalisadores.^{8,9} Por isso, há um interesse permanente na pesquisa básica e aplicada para o desenvolvimento de novas gerações de catalisadores mais eficientes e de condições menos drásticas de processo em termos de consumo energético e de hidrogênio, o insumo básico do HDT.^{1,8} Os parâmetros estudados incluem síntese do suporte, inclusão de aditivos a ele (fósforo, flúor, boro, silício, titânio, platina, etc.), modo de introdução da fase ativa^{3,10,11} e, ainda, o preparo de catalisadores NiMo ou CoMo mássicos de elevada área superficial.

A Agência Norte-Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA)^{12,13} 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. Os catalisadores gastos contribuem, em média, com 4% m/m do passivo ambiental⁸ de uma refinaria, mas os inúmeros riscos associados a esse material classificam-no como um dos mais perigosos resíduos que a refinaria pode gerar. Estudos já demonstraram que catalisadores desativados *in natura* contêm altos percentuais de metais lixiviáveis por água,^{14,15} como níquel, cobalto e molibdênio. Nos Estados Unidos a lixívia de

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

catalisadores segue o protocolo 3987 da *American Society for Testing Materials* (teste de lixívia TCLP – *toxic characteristic leaching procedure*), e baseia-se nos teores máximos de metais em água potável:¹⁶ 7 ppb de molibdênio, 7 ppb de vanádio, 0,3 ppm de ferro, 13,4 ppb de níquel e menos de 0,7 ppb de cobalto. Se um dos componentes da amostra superar em cem vezes esse padrão, o catalisador gasto é um resíduo perigoso, sendo recomendada a sua reciclagem (recuperação de metais ou co-processamento).¹⁶⁻¹⁸ Por extrapolação dessa filosofia, no Brasil devem ser seguidos os testes de lixívia e solubilização (NBR 10.005 e 10.006) e a resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que trata da qualidade de água no país.

Nos Estados Unidos a RCRA (*Resource Conservation and Recovery Act*) impõe severas restrições para o descarte de materiais perigosos em aterros.¹⁷ Os catalisadores gastos de HDT devem ser previamente oxidados a alta temperatura (processo conhecido como *roasting* ou *calcining*), porque não basta apenas eliminar a matéria orgânica, mas é preciso que os componentes inorgânicos sejam insolubilizados por reações entre si (formação de fases óxidas mistas). Este tratamento não é uma boa alternativa¹⁸ porque os catalisadores gastos são insumos de baixo poder calorífico, exigindo admissão de combustível auxiliar para o processo. Mais de 90% das principais indústrias químicas europeias¹⁹ consideram que se devem ter, até o ano 2012, soluções práticas para o equacionamento dos problemas pertinentes ao catalisador gasto. O orçamento previsto para esta questão e as demais referentes ao refino de petróleo é de US\$ 1,2 trilhão (período 1997-2012). Nos Estados Unidos, a verba destinada para a mesma finalidade é de US\$ 1,8 trilhão até 2015.¹³

A recuperação de metais de catalisadores gastos é um delicado jogo entre a natureza do catalisador (composição química), da carga tratada, do preço de mercado dos elementos presentes, do nível da legislação ambiental do país em questão, da necessidade de tratamento prévio ou não (queima do coque, por exemplo), da localização da refinaria e da empresa recicladora, e de custos operacionais.^{9,16} Como há uma forte tendência ao aumento do custo de transporte e disposição em aterros industriais, da severidade das legislações ambientais e da pressão (demanda/oferta) sobre o mercado mundial de metais,²⁰ os catalisadores gastos vêm sendo efetivamente valorizados como fonte secundária para a recuperação dos elementos presentes.^{17,21-24} Nos casos em que a recuperação for parcial, o resíduo final deverá ser tratado ou disposto de outras formas.¹⁷ Este tema é bastante dinâmico, em face de prováveis alterações da formulação dos catalisadores com o avanço tecnológico. Para as rotas hidrometalúrgicas de processamento, a abertura da amostra deve disponibilizar o mais possível os elementos para a outra fase primordial, que é o fracionamento. Para tal, é essencial um pré-tratamento do catalisador para remoção do coque e outras espécies voláteis.⁷ Esta etapa é fundamental para “limpar” a superfície coberta que, de outro modo, prejudicaria a recuperação dos metais por bloqueio físico. É preciso cuidado para que a remoção desses depósitos, processo exotérmico, não leve à ignição do catalisador, acarretando sua sinterização e a formação de óxidos mistos de difícil solubilização.

Desde os anos 90, a extração de elementos metálicos com extratantes dissolvidos em solventes orgânicos vem merecendo atenção crescente na área de pesquisa e desenvolvimento. Extratantes do tipo organofosforados são grandemente utilizados para esse fim,²⁵ sendo de aplicação industrial corrente^{26,27} para tratar efluentes e lixívias, principalmente em meio de ácido sulfúrico. Nos casos apresentados na literatura,^{28,29} a extração do molibdênio com aminas e compostos organofosforados é possível em pH entre 1 e 2, condição em que ferro, cobalto, alumínio e níquel não são extraídos. Em

pH abaixo de 2 predominam espécies catiônicas do tipo MoO_2^{2+} ; acima deste valor, predominam espécies neutras e aniônicas.³⁰

O isolamento do molibdênio tem como etapa primordial a separação do fósforo, elemento normalmente encontrado como aditivo ao suporte do catalisador de HDT (esse problema também é verificado no caso de recuperação do metal como subproduto de minérios de urânio).³¹ O molibdênio forma heteropoliânions com fósforo, vanádio, silício e arsênio, e o desafio é decompô-los, por exemplo:



Pequenas quantidades de ácido mineral desempenham este papel desde que o pH fique abaixo de 2. É mais fácil degradar os fosfomolibdatos que os fosfovanadatos, enquanto que o silicomolibdato $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ somente é destruído em meio de ácido sulfúrico concentrado.³¹ Assim, a recuperação do molibdênio por extração com solvente dependerá da presença ou não de fósforo, silício, etc. e das adaptações necessárias dos parâmetros operacionais do processo (especialmente a concentração do ácido na etapa de abertura). Em geral, a influência do fósforo não é discutida nos estudos de recuperação do molibdênio por solventes após a lixívia ácida do catalisador. A reextração é feita basicamente com hidróxido de amônio.^{28,30}

A extração por solvente é a técnica mais citada para a separação de níquel ou de cobalto de matrizes complexas, ou mesmo entre eles. Cerca de 50% do cobalto produzido no mundo ocidental vem da extração por solvente.³² Em geral, as extrações se dão na faixa de pH entre 4 e 7,5,³³ embora existam exemplos em que o níquel e o cobalto são extraídos em meio alcalino amoniacal.³⁴ O cobalto é normalmente extraído em pH mais baixo que o níquel.³⁵ O isolamento do níquel é dificultado pela elevada concentração salina no meio à medida que o pH aumenta.³⁶ Minérios, pilhas, baterias, nódulos metálicos submarinos e soluções-padrão são as matrizes básicas nos processos listados na literatura, onde o ácido sulfúrico é largamente o insumo mais empregado na abertura. No caso do catalisador gasto de HDT, parte ou mesmo todo o alumínio do suporte precipitará na faixa de pH de extração do cobalto/níquel. O desejável seria que ambos os metais fossem extraídos em pH mais ácido (< 2), o que parece difícil com a tecnologia disponível hoje, mesmo após a adição de agentes sinérgicos à solução do extratante:³⁷ os rendimentos em recuperação do elemento não são elevados para um único procedimento, exigindo vários estágios para tal. Existe uma alternativa clássica, que é a precipitação de oxalatos de níquel/cobalto em pH 1-1,5 por adição cuidadosa de solução de oxalato de amônio.³⁸

Este trabalho apresenta uma rota alternativa de recuperação de metais a partir da dissolução de catalisadores gastos de HDT em ácido sulfúrico, onde o isolamento dos elementos constituintes da fase ativa (molibdênio, níquel, cobalto) e do suporte (alumínio) é feito a partir da combinação de diversas técnicas de separação que possibilitem uma geração minimizada de resíduos de processo. Objetiva-se, também, confrontar os procedimentos de abertura ácida e de fracionamento efetuados nesta pesquisa com aqueles propostos na literatura para este tipo de catalisador.

PARTE EXPERIMENTAL

Descrição dos catalisadores

Empregaram-se catalisadores comerciais de HDT NiMo e CoMo/ Al_2O_3 desativados, mantidos em suas formas originais (extrudados cilíndricos de comprimento 5,0 mm e diâmetro 1,2 mm). Os teores (% m/m) dos elementos presentes acham-se na

Tabela 1. Análises químicas* (%m/m) dos catalisadores de HDT comerciais gastos e virgens (base seca)

Amostra	Ni/Co ^A	Mo ^A	Fe ^A	Al ^A	P ^C	S ^B	C ^B	Si ^A
NiMo gasto	2,1 ± 0,2	9,5 ± 0,3	0,7 ± 0,1	31,8 ± 0,7	0,5 ± 0,1	3,1 ± 0,1	10,0 ± 0,2	< 0,1
CoMo 1 gasto	2,5 ± 0,2	9,9 ± 0,5	0,9 ± 0,1	32,6 ± 0,9	2,0 ± 0,2	3,4 ± 0,1	11,9 ± 0,2	2,9 ± 0,1
CoMo 1 virgem	2,9 ± 0,2	11,3 ± 0,2	ausente	37,1 ± 0,6	2,3 ± 0,1	ausente	ausente	3,2 ± 0,1
CoMo 2 gasto	2,7 ± 0,1	9,7 ± 0,2	0,7 ± 0,1	33,3 ± 0,5	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,1	12,0 ± 0,3	0,5 ± 0,1

*obtidas por espectrometria de absorção atômica (metais)^A, analisador LECO (S e C)^B e cromatografia de íons (P)^C

Tabela 1. Para um dos catalisadores CoMo, a mesma Tabela apresenta a composição para a correspondente amostra virgem.

Os catalisadores foram empregados em sua forma sulfetada em unidades de HDT de frações diesel/gasolina de refinaria de petróleo por um período de 6 anos (catalisador NiMo) ou 4 anos (catalisador CoMo). Não sofreram desgastes mecânicos e aquecimento excessivo no leito catalítico durante suas vidas úteis.

A Figura 1 ilustra todo o processamento aplicado às amostras deste trabalho, sendo que uma descrição detalhada de cada etapa é apresentada a seguir.

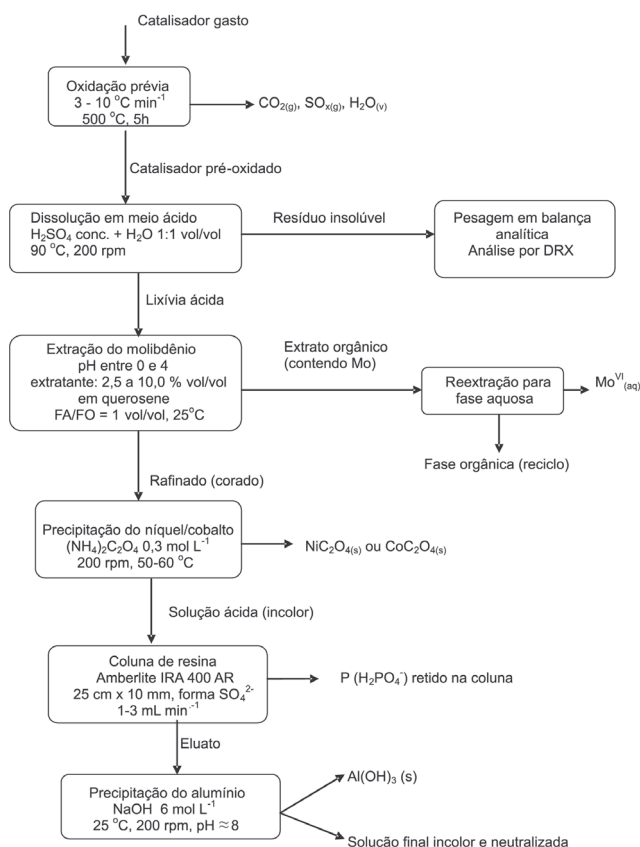


Figura 1. Fluxograma total de processamento dos catalisadores gastos de HDT

Protocolo de oxidação prévia

As amostras foram colocadas em cápsulas de porcelana e introduzidas em uma mufla. Como as amostras não foram moídas, cuidou-se para que a camada de amostra depositada na cápsula não tivesse mais que 0,5 cm de altura, garantindo assim um tratamento uniforme de toda a porção da amostra. O protocolo experimental seguiu duas rotinas: taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 5

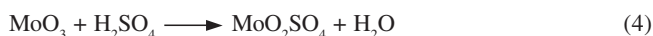
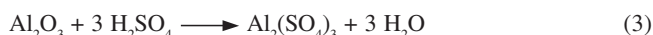
h, de acordo com estudos anteriores realizados no laboratório,^{39,40} taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 5 h. Tomou-se cuidado para que as cápsulas utilizadas apresentassem o mesmo formato geométrico, a fim de obter resultados livres da influência desse parâmetro.

Após a oxidação, o catalisador foi resfriado dentro da própria mufla até a temperatura ambiente, quando então foi transferido para um dessecador. Através da determinação das massas das amostras antes e depois do procedimento, pôde-se calcular o percentual de voláteis (carbono, umidade e enxofre, em conjunto) eliminados ao longo do processo.

A oxidação prévia também foi aplicada à amostra virgem de um dos catalisadores CoMo. Para esta e todas as demais amostras, repetiu-se o procedimento com três porções diferentes, a fim de verificar a reprodutibilidade do procedimento.

Abertura das amostras pré-oxidadas

Com base no amplo emprego na literatura, o ácido escolhido para os experimentos foi o ácido sulfúrico, de grau analítico e utilizado sem purificação adicional. O cálculo da quantidade estequiométrica do ácido necessária à abertura do catalisador seguiu as reações:



o que dá, segundo os dados de composição química apresentados na Tabela 1, uma relação mássica ácido/catalisador teórica de aproximadamente 2,1:1 para todas as amostras (ou, considerando-se a densidade do ácido sulfúrico concentrado, 1,84 g mL⁻¹, uma relação teórica de 1,15 mL ácido g⁻¹ de catalisador). Para os experimentos, empregou-se um excesso de 10% do ácido em relação à quantidade estequiométrica. A fim de garantir a solubilização dos sulfatos dos componentes das amostras, abrandar a viscosidade do líquido e permitir uma agitação uniforme, adicionou-se a um volume de ácido sulfúrico concentrado igual volume de água. Desse modo, a solução final para a abertura dos catalisadores foi aproximadamente 9 mol L⁻¹ nesse ácido. Como os fosfatos – inclusive minerais como, por exemplo, a monazita e a xenotima – são digeríveis mediante tratamento com ácido sulfúrico a quente,⁴¹ espera-se que parte do fósforo venha a ser dissolvido na abertura. Compostos de silício e de fósforo são os resíduos insolúveis que, a princípio, devem ser obtidos.

Os experimentos foram conduzidos a 90 °C, sob agitação (200 rpm). Água foi reposta à medida que evaporava, mantendo-se um volume total constante da mistura reacional. A reação foi conduzida em diversos tempos pré-estabelecidos (30-120 min). Uma vez findo o experimento, filtrou-se imediatamente a solução em cadinho

de vidro sinterizado; a massa insolubilizada em ácido foi lavada com água (4 mL g⁻¹) e seca em estufa a 150 °C por 2 h, sendo resfriada e conservada em dessecador. As águas de lavagem foram incorporadas à solução ácida original. Após homogeneização, foi determinado o pH da nova solução obtida (com papel indicador universal e com um peagâmetro digital acoplado a eletrodo de vidro). A massa insolúvel em meio ácido foi caracterizada por difração de raios-X (difratômetro Bucker AXS modelo 5000; fonte de radiação Cu-K α , varredura angular (2 θ) 12-70°, com passo de 0,020° e tempo de 1 s por passo; as amostras apresentavam granulometria menor que 0,0044 mm), e também foram solubilizadas em uma mistura de ácidos fluorídrico e sulfúrico (1:2 v/v) em banho-maria em capela, com reposição de água e passagem do efluente em água destilada (retenção do íon fluoreto da solução). A sílica precipitou, sendo separada por filtração.

Afora o emprego das amostras pré-oxidadas, foram feitas algumas aberturas com os catalisadores desativados originais, nas mesmas condições operacionais, a fim de melhor avaliar o efeito da presença do coque sobre a etapa de abertura em meio ácido. A amostra virgem de CoMo disponível foi submetida ao mesmo procedimento.

Processamento da solução após a abertura ácida

A primeira etapa consistiu na remoção do molibdênio por extração por solvente em meio ácido. Testaram-se dois extratantes: Alamina 304 (tridodecilamina) e Alamina 336 (tricaprilamina), dissolvidas em querosene desodorizado. A concentração do extratante foi variada entre 2,5 e 10% vol. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente, em funil de decantação, e com uma razão fase aquosa/fase orgânica (FA/FO) igual a 1 v/v. Foi realizado um estudo da influência do pH da solução ácida sobre a extração do molibdênio. Os valores de pH testados foram 0, 1, 2, 3 e 4. No caso do ajuste da acidez em pH acima de 1 (por meio de adição de solução de hidróxido de sódio 6 mol L⁻¹), foi necessária a filtração prévia de um precipitado formado, que foi lavado; as águas de lavagem foram incorporadas à solução ácida que teve seu pH reajustado ao valor desejado pela adição de solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico. A reextração do molibdênio para a fase aquosa foi testada com soluções dos seguintes compostos: NaCl, (NH₄)₂SO₄, H₂SO₄ e NH₄OH. Este procedimento foi conduzido à temperatura ambiente, em funil de decantação, e com uma relação FA/FO igual a 1 v/v.

A partir do refinado (solução ácida após a remoção do molibdênio), foi feita a precipitação seletiva do cobalto ou do níquel mediante adição de solução 0,3 mol L⁻¹ de oxalato de amônio, a 50-60 °C, sob agitação (200 rpm). O controle da reação foi feito gotejando-se a solução de oxalato até o descoramento total da solução ácida. O precipitado, fino, foi filtrado, lavado com solução 0,01 mol L⁻¹ de oxalato de amônio e seco em estufa a 110 °C por 2 h. Na seqüência, como a tendência é de que o fósforo se concentre no precipitado contendo alumínio no momento da neutralização da solução, optou-se por tentar removê-lo antes do isolamento desse metal. Empregou-se uma resina comercial (Amberlite IRA - 400 AR, forma cloreto), contendo grupos amônio quaternário. Esta resina foi empregada na retenção de espécies fosfato em efluentes hídricos e soluções-padrão.^{42,43} Para conversão à forma sulfato, tratou-se inicialmente a mesma com 2 vezes seu volume de ácido sulfúrico 2 mol L⁻¹ (o suficiente para remover o cloreto da resina), seguido de eluição com 2 vezes o volume do mesmo ácido 0,01 mol L⁻¹. A coluna preparada tinha 25 cm de comprimento e 10 mm de diâmetro. Foi avaliada a influência da velocidade de eluição da amostra sobre a retenção do fósforo na coluna. Para o monitoramento do desempenho da coluna, amostras do eluato foram re-

colhidas numa mistura de ácido nítrico concentrado e nitrato de amônio 0,1 mol L⁻¹ sendo, a seguir, o conjunto aquecido em banho-maria. A presença de fósforo é constatada ou não pela formação ou ausência de precipitado de fosfomolibdato de amônio, (NH₄)₃PMo₁₂O₄₀, de coloração amarela brilhante, que se forma rapidamente em temperaturas da ordem de 40 °C.⁴⁴⁻⁴⁶

O eluato foi tratado com solução de hidróxido de sódio 6 mol L⁻¹, à temperatura ambiente e sob agitação (200 rpm), até pH em torno de 8. O hidróxido de alumínio formado foi filtrado e lavado com solução de hidróxido de amônio 0,01 mol L⁻¹ (4 mL g⁻¹) e depois com água até eliminação dos íons sulfato e sódio (6 mL g⁻¹). O sólido lavado foi seco em estufa a 150 °C por 2 h, resfriado em dessecador e pesado.

A reprodutibilidade da abertura ácida e do esquema de fracionamento foi atestada pela realização de todos os experimentos em triplicata.

Os metais em solução após a abertura e isolados nas diversas etapas de fracionamento foram analisados por espectrometria de absorção atômica (instrumento Perkin Elmer AAS 3300), cujos limites de detecção, determinados experimentalmente, são: alumínio: 0,5 mg L⁻¹; molibdênio: 0,2 mg L⁻¹; ferro, 0,01 mg L⁻¹; níquel e cobalto: 0,1 mg L⁻¹; silício: 1 mg L⁻¹. O fósforo solúvel foi dosado através da técnica de cromatografia de íons (instrumento Dionex DX 100, limite de detecção 0,01 mg L⁻¹). Empregou-se também a gravimetria para determinação da massa dos resíduos insolúveis das aberturas. As dosagens quantitativas foram complementadas por análises qualitativas tradicionais⁴⁴⁻⁴⁶ nas soluções e nos sólidos. Em cada etapa do fracionamento, foi feito um mapeamento de todos os resíduos gerados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A importância da remoção prévia do coque e demais espécies voláteis

Apesar das ressalvas a serem comentadas adiante, os resultados da Tabela 2 mostram que a oxidação prévia da amostra é necessária para uma melhor solubilização da mesma. Tomando como base a quantidade de carbono presente nos catalisadores não oxidados (10-12% m/m, Tabela 1), a dedução desta quantidade do total insolúvel em meio ácido indica que o percentual restante naquelas amostras é bem superior àquele verificado quando os mesmos catalisadores foram pré-oxidados a baixas taxas de aquecimento. Pode-se afirmar que a presença do coque (e outras espécies na superfície) dificultou o acesso do ácido à parte dos componentes reativos com ele. A perda de componentes solúveis reduz a quantidade de elementos que pode ser recuperada na etapa de fracionamento.

Outra decisão favorável pela realização da oxidação prévia refere-se ao aspecto da lixívia do catalisador gasto original: ela apresentava cor negra, matéria orgânica em suspensão e um cheiro

Tabela 2. Percentual (em massa) de insolúveis após pré-oxidação dos catalisadores a 500 °C (5 h) e dissolução em H₂SO₄ 9 mol L⁻¹ (90 °C, 200 rpm, 70-90 min, 1,3 mL g⁻¹ cat.)

Catalisador	sem pré-oxidação	Pré-oxidado a	
		3 °C min ⁻¹	10 °C min ⁻¹
CoMo1 gasto	38,3 ± 1,5	9,3 ± 1,0	75,6 ± 2,5
CoMo1 virgem	1,3 ± 0,3	4,8 ± 0,5	não realizado
CoMo2 gasto	25,6 ± 0,6	1,0 ± 0,2	8,7 ± 0,6
NiMo gasto	22,5 ± 0,7	1,3 ± 0,3	9,9 ± 0,5

característico de óleo. Além dos problemas relativos à segurança e higiene ocupacional decorrentes desses fatos, este quadro dificultou enormemente o preparo da amostra para a etapa de fracionamento. A lixívia obtida após a dissolução da amostra pré-oxidada não apresentou nenhum comportamento anômalo.

O panorama acima mostra que a etapa de oxidação prévia é uma necessidade para a perfeita condução de um processo de recuperação de elementos de catalisadores desativados por via hidrometalúrgica. Este procedimento permite ainda simplificar a composição da amostra pela eliminação de componentes voláteis total (carbono e umidade) ou parcialmente (enxofre), levando a um aumento do percentual (em massa) dos elementos constituintes da fase ativa e do suporte na amostra pré-oxidada.

Velocidade de aquecimento

Os resultados da Tabela 2 indicam que é preciso oxidar o coque a uma taxa de aquecimento bastante lenta, sob pena de ocorrerem sérias perdas de componentes do catalisador pela formação de compostos insolúveis no meio da abertura. Isso decorre do fenômeno de ignição da amostra causada pela queima brusca do coque. A faixa crítica é entre 400 e 500 °C. Na taxa de 10 °C min⁻¹, quando o catalisador estava a cerca de 455 °C, a temperatura subiu acentuadamente, atingindo 750 °C em cerca de 8 min. Quando o aquecimento foi limitado a 3 °C min⁻¹, não se verificou picos de temperatura no catalisador.

Parece haver uma correlação entre a quantidade de material insolúvel em ácido sulfúrico e o teor de silício presente: uma maior quantidade deste aumentou as perdas no processo, já que este elemento tende a formar silicatos sob ignição da amostra. É notável no caso do catalisador CoMo1 que as perdas em insolúveis chegaram a mais de 75% da massa inicial. Não se verificou uma relação entre o teor de fósforo das amostras e a quantidade de material insolúvel. O difratograma da Figura 2 mostra a presença de fases formadas nos catalisadores em estudo sob altas temperaturas: espinelos (XAl₂O₄, X = Ni ou Co) e metassilicatos (XSiO₃), ambas insolúveis na solução de ácido sulfúrico empregada na abertura.

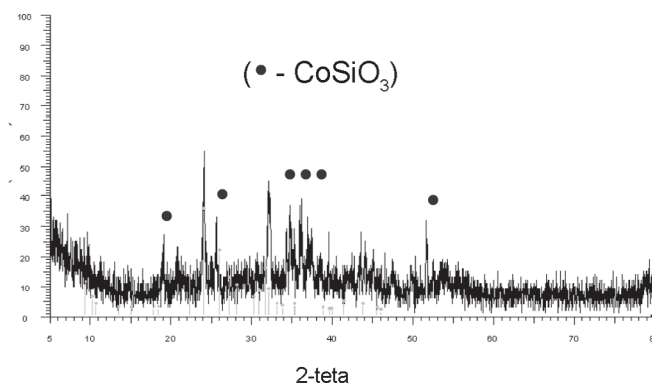


Figura 2. Difratograma de raios-x do catalisador CoMo1 pré-oxidado a 3 °C min⁻¹, mostrando picos correspondentes ao CoSiO₃.

A perda de massa decorrente da oxidação prévia a 500 °C (3 °C min⁻¹) foi muito próxima para as três amostras: CoMo1 gasto, 27,4 ± 1,0% m/m; CoMo2 gasto, 27,3 ± 0,1% m/m; NiMo gasto, 22,7 ± 0,6% m/m. Esses resultados concordam com os dados da literatura.^{47,48} A eliminação do carbono foi quantitativa e 90 ± 3% m/m do ferro foi eliminado como fuligem de óxido de ferro(III). Não fo-

ram observadas perdas dos demais metais por arraste ou volatilização durante o processo de oxidação.

Apesar de somente existir uma amostra desse tipo, os dados da Tabela 2 indicam que a quantidade de material insolúvel no catalisador CoMo1 virgem em ácido sulfúrico é cerca da metade encontrada na amostra gasta aquecida a 3 °C min⁻¹. Isso demonstra a grande importância do controle da taxa de aquecimento para que a remoção do coque seja feita com uma perda minimizada de componentes do catalisador por ignição do mesmo, posto que a fração insolúvel do catalisador CoMo1 desativado pré-oxidado a 3 °C min⁻¹ é quase o dobro da mesma amostra virgem tratada nas mesmas condições.

Comportamento da lixívia

À medida que o catalisador era dissolvido em ácido sulfúrico, a solução tomava uma coloração verde ou avermelhada, conforme a presença de níquel ou cobalto, respectivamente, na amostra. Ao final de 80 ± 10 min a massa insolúvel atingiu um valor constante (Tabela 2). O resíduo insolúvel formado tinha coloração azulada (cobalto) ou esverdeada (níquel).

Os pHs das soluções obtidas após a abertura, filtração e lavagem do sólido (cujas águas foram reunidas à lixívia) indicam que estão entre 0 e 1: NiMo, 0,1; CoMo1, 0,5; CoMo2, 0,3. A Tabela 3 mostra os dados referentes aos elementos solubilizados na lixívia sulfúrica tendo por base os teores listados na Tabela 1. As perdas, em geral, são pequenas para as amostras estudadas, exceto a CoMo1, cujo percentual de insolúveis representa quase 10% m/m da massa inicial (Tabela 2). As perdas de cobalto chegaram a quase 10% do total nesse caso (trata-se da amostra com maior teor de silício). Cerca de 3/4 do fósforo foi solubilizado, enquanto que o silício permaneceu essencialmente no resíduo insolúvel.

Tabela 3. Percentual de elementos solubilizados (% m/m) em ácido sulfúrico 9 mol L⁻¹ (90 °C, 200 rpm, 70-90 min) após oxidação prévia dos catalisadores a 500 °C (5 h, 3 °C min⁻¹)

Elemento	Catalisador		
	NiMo	CoMo1	CoMo2
Ni ou Co	99,5 ± 0,6	90,5 ± 0,5	99,0 ± 0,4
Mo	99,5 ± 0,3	98,8 ± 0,2	99,2 ± 0,4
Al	99,7 ± 0,1	99,2 ± 0,2	99,5 ± 0,3
P	75,5 ± 1,4	72,7 ± 1,1	82,4 ± 1,8
Si	< 0,1	< 0,1	< 0,1

A determinação da quantidade de material solubilizado (ou, então, da fração de elementos insolúveis) num dado processo hidrometalúrgico é extremamente importante. Na literatura, os rendimentos em recuperação de elementos por essas rotas referem-se normalmente à fração solubilizada no meio de trabalho, e não à quantidade total originalmente presente na amostra processada.^{8,17,21} A eficiência de um processo deve ser avaliada globalmente (o que inclui a etapa de preparo e solubilização da amostra) e não apenas se basear no fracionamento da parte solubilizada. Isso implica na meta de dissolver o mais possível a amostra e de caracterizar o resíduo insolúvel obtido.

Recuperação dos elementos

Isolamento do molibdênio

Os primeiros testes visaram determinar o pH ideal de extração do metal, bem como a escolha do extratante. A concentração foi

inicialmente fixada em 5% vol. por representar um valor médio entre as concentrações empregadas na literatura (2,5-10,0% vol.).²⁸⁻³⁰ O tempo de equilíbrio necessário para a separação das fases foi atingido em cerca de 3 min. Não houve contração ou dilatação significativa do volume das soluções aquosa e orgânica após o ensaio.

De acordo com a Figura 3, o pH ótimo para extração do molibdênio com ambos os extratantes situa-se em torno de 1,8. O melhor desempenho é da Alamina 304, já que foi concebida para remover o molibdênio de soluções aquosas ácidas.⁴⁹ O pH ótimo encontrado neste estudo é compatível com os dados da literatura,^{49,50} e pertence à região onde a espécie MoO_2^{2+} é a dominante.³⁰ Em dois estágios empregando solução de Alamina 304 a 5% vol., mais de 99,99% m/m de molibdênio foram extraídos nas condições experimentais ótimas. Esse excelente desempenho foi verificado para todas as amostras de catalisadores empregadas neste estudo.

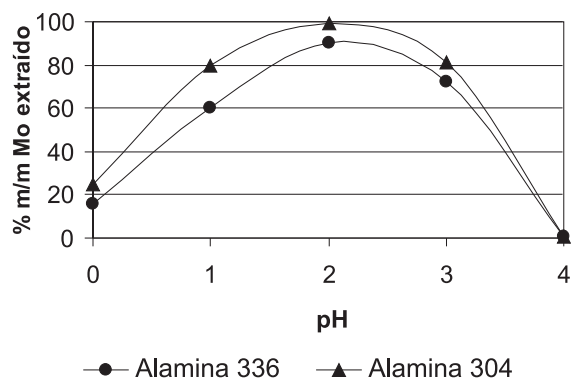


Figura 3. Extração do molibdênio com Alamina 304 e Alamina 336 (5% vol.) em função do pH (Catalisador CoMo1, FA/FO 1:1 vol/vol, 25 °C)

Quanto à concentração de Alamina 304, os dados apresentados na Tabela 4 mostram que uma concentração de 5% vol. do extratante é o ótimo para extração do molibdênio. A cor da fase orgânica é verde musgo, permitindo um controle visual fácil do andamento da extração. Em concentrações abaixo de 5% vol. ocorreu perda de rendimento do processo por insuficiência de extratante, enquanto que em valores acima houve a formação de uma fase intermediária de difícil reversão. Uma concentração a 10% levou à emulsificação do sistema.

No momento do ajuste do pH a valores acima de 1, ocorreu a formação de um precipitado esbranquiçado, em pequena quantidade que, após filtração e lavagem com água, se mostrou incolor. Este precipitado foi dissolvido em ácido sulfúrico 0,01 mol L⁻¹, obtendo-se uma solução incolor. Os testes qualitativos indicaram apenas a presença de alumínio e de traços de ferro, este último presente em baixos teores nos catalisadores gastos (Tabela 1). A solução obtida foi adicionada àquela após a extração do molibdênio (refinado).

A reextração do molibdênio para a fase aquosa, testada com diversas soluções, mostra o perfil de resultados apresentado na Tabela 5. O equilíbrio necessário para a separação das fases foi atingido em

Tabela 4. Influência da concentração de Alamina 304 na extração do molibdênio (Catalisador CoMo1, FA/FO 1:1 v/v, 25 °C, pH 1,8)

% vol. Alamina 304 em querosene	% Mo extraído (m/m) na fase orgânica	Observações
2,5	54,4 ± 0,4	Extração insuficiente
5	99,5 ± 0,6	Ponto ótimo
7,5	61,6 ± 0,6	Fase intermediária
10	não calculado	Formação de emulsão

cerca de 5 min. Não houve contração ou dilatação significativa do volume das soluções aquosa e orgânica após o ensaio. Embora existam várias opções, a melhor delas é o emprego do hidróxido de amônio, pois evita a introdução de cátions e ânions de difícil remoção. Além disso, o heptamolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ é facilmente obtido por meio da evaporação da fase aquosa obtida após a reextração; o NH_3 liberado pode ser recolhido em água, formando uma solução diluída do hidróxido, que pode ser reutilizada. A calcinação do sal acima, a 360 °C, fornece o óxido MoO_3 .¹

Tabela 5. Eficiência de reextração do molibdênio para a fase aquosa

Reextração em	Concentração, mol L ⁻¹	% m/m Mo reextraído
NaCl	2,0	> 99,99
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,0	> 99,99
H_2SO_4	6,0	emulsionou
H_2SO_4	4,5	> 99,99, leve emulsão
H_2SO_4	2,0	95, necessários dois estágios
NH_4OH	6,0	emulsionou
NH_4OH	2,0	> 99,95

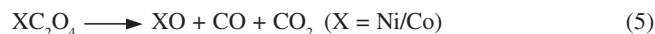
A reextração possui como parâmetro crítico a concentração do agente dissolvido em meio aquoso: embora maiores concentrações (particularmente de ácidos ou bases) favoreçam o processo, o risco de emulsão (ou formação de uma 3ª fase intermediária) é considerável, em se tratando de uma amina presente na fase orgânica (que contém o molibdênio). Isso talvez justifique, em diversos trabalhos da literatura, a necessidade de mais de um estágio de reextração com um agente adequado por conta de minimizar os riscos acima citados.^{21,30}

Isolamento do níquel (ou cobalto)

Estes elementos no refinado (Figura 1) foram quantitativamente precipitados pela adição de solução de oxalato de amônio, conforme dados de absorção atômica (98,9 ± 0,3% m/m para ambos os metais). O fósforo não foi detectado no precipitado; na faixa de pH onde ocorreu a referida precipitação (1,8) os fosfatos de níquel/cobalto são solúveis dentro dos domínios de concentração dos íons formadores destes compostos na solução ácida.⁴⁴⁻⁴⁶

É fundamental esclarecer que o sucesso da técnica de precipitação de oxalatos se deve ao fato do íon Al^{3+} formar complexo extremamente estável com o íon oxalato $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $K_{\text{est}} = 2 \times 10^{16}$, enquanto que os complexos com os íons Co^{2+} e Ni^{2+} são bem menos estáveis $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, $K_{\text{est}} = 8 \times 10^6$; $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, $K_{\text{est}} = 7 \times 10^6$.⁴⁶ Isso impede a co-precipitação do alumínio juntamente com o cobalto ou o níquel, tanto que o teor do primeiro nos sólidos isolados é igual ou inferior a 0,05% m/m.

Uma importante vantagem do isolamento do níquel ou do cobalto como oxalato é a facilidade de decomposição destes compostos por aquecimento, gerando os óxidos CoO/NiO (ou ainda, Co_2O_3), pontos de partida para a preparação dos demais sais desses elementos:



Deve ser evitado um excesso de íons oxalato, pois o alumínio será em parte complexado numa forma aniônica, sendo então passível de retenção na coluna empregada na separação deste elemento do fósforo (ver adiante). A melhor maneira de evitar este inconveniente é adicionar lentamente a solução do agente precipitante (oxalato de amônio), segundo o procedimento apresentado na literatura.³⁸

Esta metodologia evita os inconvenientes previstos quando do emprego da técnica de extração de níquel/cobalto por extratantes

dissolvidos em solventes orgânicos: como essa extração se dá em pH menos ácido, o alumínio acabará por precipitar em parte, obrigando a uma etapa adicional de filtração/lavagem desse precipitado, bem como aumentando os riscos de perdas de níquel/cobalto por arraste/oclução. Essa situação é uma característica típica dos catalisadores de HDT, face à sua composição química; a técnica de precipitação do oxalato pode contornar esse problema operacional que a extração por solvente não tem aparentemente condições de resolver no estágio atual do conhecimento.

Isolamento do alumínio

A primeira etapa foi a eliminação do íon fosfato (H_2PO_4^-) da solução, a fim de não contaminar o produto final contendo o alumínio. Em pH 2,⁴⁶ cerca de 50% do H_3PO_4 se encontra dissociado em H_2PO_4^- . Assim, é preciso observar que é necessário um período de contato suficientemente longo para que o H_2PO_4^- seja retido na coluna e, também, para deslocar o equilíbrio do H_3PO_4 no sentido de formar mais H_2PO_4^- até a retenção total do fósforo. Por isso, a vazão de eluição é um parâmetro muito importante. Outros aspectos são a capacidade de troca da coluna e o fato do íon SO_4^{2-} estar presente em concentração bastante superior à do íon H_2PO_4^- , competindo favoravelmente pela adsorção na resina aniônica.

Uma vazão de eluição de 3 mL min^{-1} (ou inferior) permitiu que todo o fosfato fosse retido ($99,8 \pm 0,2\%$ m/m). Esse resultado está de acordo com a faixa de vazão recomendada na literatura.⁵¹ O tempo de passagem da solução pela coluna foi relativamente longo (acima de 8 min). Nas dimensões da coluna preparada, ela reteve fósforo de até 100 mL de solução de lixívia (sem molibdênio, cobalto ou níquel). Vazões de eluição mais elevadas levaram a uma rápida queda da retenção do fósforo na coluna. Por exemplo, a 5 mL min^{-1} , $93,5 \pm 0,3\%$ m/m do elemento foi fixado, enquanto que, a 10 mL min^{-1} , esse valor foi reduzido a $68,1 \pm 0,7\%$ m/m. Para a regeneração, repete-se o processo de condicionamento da resina mostrado na parte experimental. Ao eluato adicionou-se a solução proveniente da lavagem e dissolução (em ácido sulfúrico) do precipitado de hidróxido de alumínio obtido quando do ajuste do pH a 1,8 para a extração do molibdênio.

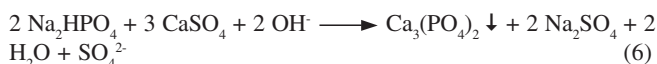
A proposta de uma coluna de troca iônica para retenção do fósforo parece ser uma alternativa simples para removê-lo do meio, eliminando suas interferências no processo de isolamento de metais de amostras multicomponentes, como o catalisador gasto de HDT.

A pureza do alumínio isolado (como $\text{Al}(\text{OH})_3$) é excelente, pois ele compõe, em média, $99,6 \pm 0,3\%$ m/m de todos os metais presentes. O sódio aparece em teores de $0,2 \pm 0,1\%$ m/m. Os traços de ferro presentes ($< 0,1\%$ m/m) são provavelmente provenientes do próprio catalisador, conforme dados da Tabela 1. Níquel (ou cobalto) e molibdênio correspondem a menos de 0,05% m/m, e o fósforo não foi detectado.

Resíduos finais de processo

A fase aquosa ácida após a precipitação do alumínio é incolor, sem precipitado ou turbidez, consistindo basicamente de uma solução de sulfato de sódio. Os teores em alumínio e molibdênio situam-se abaixo do limite de detecção do método de análise empregado (absorção atômica).

As soluções obtidas quando do condicionamento e regeneração da coluna aniônica podem ser neutralizadas com hidróxido de sódio 6 mol L^{-1} , gerando uma solução final de sulfato de sódio contendo também fosfato de sódio. A partir desta solução, é possível precipitar o fósforo mediante adição de solução saturada de sulfato de cálcio:



e o precipitado pode ser disposto em aterros ou então co-processado.

Em média, para cada 1 g de catalisador processado, gerou-se 8 mL de efluente líquido final, incluindo as etapas de condicionamento e regeneração da coluna aniônica. Esse resultado é bem mais favorável que o observado na grande maioria dos estudos da literatura.^{9,17,39,40} Isso se deve, basicamente, a dois fatores: emprego de um excesso limitado de ácido na dissolução do catalisador na mistura ácido sulfúrico + água; emprego de um esquema de separação inteiramente em meio ácido, evitando trabalhar na zona alcalina, o que implicaria no gasto de soluções de bases e depois de ácidos para neutralização. Este é um assunto que não é normalmente comentado nos trabalhos publicados sobre reciclagem de catalisadores gastos, mas que, juntamente com o consumo energético e outros custos operacionais de processo, e o valor de mercado dos produtos finais a serem obtidos, podem determinar a viabilidade econômica ou não do empreendimento.

Os resíduos sólidos insolúveis em meio sulfúrico podem ser encaminhados para aterros industriais ou então enviados a co-processamento como elementos mineralizadores, segundo as normas da resolução 264/99 do CONAMA. Dependendo da amostra tratada (Tabela 2), esses resíduos podem corresponder a uma pequena parcela da amostra original.

CONCLUSÕES

Para um processamento efetivo do catalisador gasto de HDT é primordial uma oxidação prévia do mesmo sob uma taxa de aquecimento lenta ($3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), para reduzir a chance de ignição do coque, com conseqüente perda de rendimento na etapa de dissolução em meio ácido, por conta da formação de compostos pouco solúveis nesse meio. Confirmando os dados da literatura, o ácido sulfúrico mostrou-se um bom meio para a dissolução do catalisador gasto de HDT em aproximadamente 80 min a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

É possível recuperar os componentes principais da fase ativa (níquel ou cobalto e molibdênio) e do suporte (alumínio) com alto rendimento e elevado grau de pureza, a partir de uma combinação apropriada de técnicas de extração por solventes, precipitação seletiva e passagem por coluna de troca iônica. O molibdênio foi melhor extraído com Alamina 304 (5% vol. em querosene), em pH em torno de 1,8, à temperatura ambiente, com uma relação FA/FO de 1 (v/v). Ele foi reextraído para a fase aquosa por solução de hidróxido de amônio e concentrado sob este até a cristalização do sal $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. O refinado foi diretamente tratado com solução de oxalato de amônio ($50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$), precipitando os oxalatos de níquel ou de cobalto. A remoção do fosfato solúvel foi obtida pela passagem da solução oriunda do procedimento anterior por coluna de troca iônica a uma vazão máxima de 3 mL min^{-1} à temperatura ambiente, o que permitiu isolar o alumínio no eluato pela neutralização com hidróxido de sódio.

Uma grande vantagem do procedimento adotado neste trabalho é a não necessidade de alcalinizar o meio para recuperar o cobalto ou o níquel na presença do alumínio, ou seja, todo o processo de dissolução e fracionamento foi conduzido em meio ácido. Isso implica num menor consumo de reagentes e água, com conseqüente menor geração de resíduos finais salinos. Os solventes usados na extração do molibdênio e a coluna usada na retenção do fósforo podem ser regenerados, a amônia recolhida quando da cristalização do sal de molibdênio pode ser recuperada e o resíduo insolúvel da abertura do catalisador pode ser enviado a co-

processamento. Isso implica também numa menor geração de resíduos de processo por massa de catalisador empregada.

Considerando o valor de mercado dos elementos da fase ativa de catalisadores de hidrotratamento, que pode ser bastante elevado na atualidade, é mais interessante recuperar esses elementos em primeiro lugar para depois então co-processar o restante do catalisador, ao invés de simplesmente co-processar toda a amostra, com conseqüente perda de valor agregado da mesma.

AGRADECIMENTOS

I. M. Valverde Jr. agradece à Agência Nacional de Petróleo (ANP) a concessão de bolsa de Mestrado. J. F. Paulino agradece ao PIBIC/CNPq/UFRJ a concessão de bolsa de iniciação científica. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCT) pelas análises de difração de raios-X. Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E.; *Hydrotreating Catalysts – Science and Technology*, Springer-Verlag: Berlin, 1996.
- Jornal O Globo*, seção Economia, 1º de julho de 2005, p. 43.
- Marilly, C.; *J. Catal.* **2003**, *216*, 47.
- Ramirez, J.; Macias, G.; Cedeño, L.; Gutierrez-Alejandre, A.; Cuevas, R.; Castillo, P.; *Catal. Today* **2004**, *98*, 19.
- Pereira, K. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- Liu, C.; Yu, Y.; Zhao, H.; *Fuel Process. Technol.* **2004**, *86*, 449.
- Huges, R.; *Catalyst Deactivation*, Academic Press: Londres, 1984.
- Stanislaus, A.; Cooper, B. H.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1994**, *36*, 75.
- Marafī, M.; Stanislaus, A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *101B*, 123.
- Brito, J. L.; Severino, F.; Delgado, N. N.; Laine, I.; *Appl. Catal., A* **1998**, *173*, 193.
- Kunisada, N.; Choi, K.; Korai, Y.; Mochida, I.; Nakano, K.; *Appl. Catal., A* **2004**, *269*, 43.
- Environmental Protection Agency; *Ignitable and Combustible wastes K171 and K 172, Federal Register* **2003**, *68*, 59940.
- Final standards promulgated for petroleum refining waste*, The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, julho 1998; *The catalog of hazardous and solid waste publications*, 17th ed., The United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, setembro 2004.
- Angelidis, T. N.; Tourasanidis, E.; Marinou, E.; Stalidis, G. A.; *Resour. Conserv. Recycling* **1995**, *13*, 269.
- Afonso, J. C.; Silva, G. C.; Aguiar, R. M.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *139*, 165.
- Trimm, D. L.; *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 153.
- Background document: clarifying the scope of petroleum hazardous waste listings: supplemental information regarding petroleum hydroprocessing units*, The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, maio 2002.
- Jornal Oficial da União Européia*; Decisão da Comissão de 24 de Maio de 1996 que adapta os anexos II A e II B da Directiva 75/442/CEE do Conselho relativa aos resíduos, L135, 06/06/1996.
- Gaps & Needs & Opportunities in Industrial Catalysis: Results and Evaluation of the Results*, Documento NICE, “A Network for Industrial Catalysis in Europe”, Maio 1998.
- Matjie, R. H.; Mdleleni, M. M.; Scurrall, M. S.; *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 1013.
- Kar, B. B.; Datta, P.; Misra, V. N.; *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 87.
- Starck, H. C.; *Cobalt and nickel – The pick of the bunch*, Technical report 2001.
- Rane, M. V.; Bafna, V. H.; Sadanandam, R.; Sharma, A. K.; Ramaderi, K.; Menon, N. K.; Fonseca, M. F.; Tangri, S. K.; Suri, A. K.; *Hydrometallurgy* **2005**, *77*, 247.
- Arslan, C.; Arslan, F.; *Hydrometallurgy* **2002**, *67*, 1.
- Sainz-Diaz, C. I.; Klocker, H.; Marr, R.; Bart, H. J.; *Hydrometallurgy* **1996**, *42*, 1; Ghiasvand, A. R.; Shadabi, S.; Mohagheghzadeh, E.; Hashemi, P.; *Talanta* **2005**, *66*, 912.
- Chung, N. H.; Tabata, M.; *Hydrometallurgy* **2004**, *73*, 81.
- Delmas, F.; Nogueira, C.; Dalrymple, I.; Parkes, J.; *Hydrometall. '94, Pop. Int. Symp.*, Chapman & Hall: Londres, 1994, p. 1075-1086.
- Alamdari, E. K.; Sadrnezhad, S. K.; *Hydrometallurgy* **2000**, *55*, 327.
- Zhang, P.; Inone, K.; Yoshizuka, K.; Tsuyama, H.; *Hydrometallurgy* **1996**, *41*, 43.
- Saberyjan, K.; Maragheh, M. G.; Ashtari, P.; Alamdari, S. K.; *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 391.
- Brasser-Lecarne, C.; Baron, P.; Chevalier, J. L.; Madic, C.; *Hydrometallurgy* **1997**, *47*, 57.
- Flett, D. S.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2426.
- Lindell, E.; Jääskeläinen, E.; Paatero, E.; Nyman, B.; *Hydrometallurgy* **2000**, *56*, 337.
- Alguacil, F. I.; Cobo, A.; *Hydrometallurgy* **1998**, *50*, 143.
- Devi, N. B.; Nathsarma, K. C.; Chakravorty, V.; *Hydrometallurgy* **1998**, *49*, 47.
- Sarma, P. V. R. B.; Reddy, B. R.; *Miner. Eng.* **2002**, *15*, 461.
- Zhang, P.; Yokoyama, T.; Suzuki, T. M.; Inone, K.; *Hydrometallurgy* **2001**, *61*, 223.
- Wang, Y.; Zhen, C.; *Hydrometallurgy* **2002**, *63*, 225.
- Busnardo, R. G.; Busnardo, N. G.; Salvato, G. N.; Afonso, J. C.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *139B*, 391.
- Mendonça, L. A.; Adamian, R.; Afonso, J. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 476.
- DNPM; *Sumário Mineral*, Ministério das Minas e Energia: Brasília, 1996.
- Mustafa, S.; Hussain, S. Y.; Khan, A. N.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **1992**, *47*, 125.
- Mustafa, S.; Naeem, A.; Rehana, N.; Hamid, A.; Dilara, B.; *Environ. Technol.* **2004**, *25*, 1115.
- Vogel, A. I.; *Análise Qualitativa Inorgânica*, 5ª ed, Mestre Jou: São Paulo, 1981.
- Feigl, F.; *Spot Tests In Inorganic Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 1958, cap. 3.
- Lurie, J.; *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir: Moscou, 1978, cap. 3, 6 e 10.
- Afonso, J. C.; Santos, E. S.; Menezes, M. S.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130C*, 2849.
- Martinez, L. M. T.; Kharisov, B. I.; Elizando, N. V.; *Ciencia Vanl.* **2001**, *4*, 288.
- Gerhardt, N. I.; Palant, A. A.; Petrova, V. A.; Tagirov, R. K.; *Hydrometallurgy* **2001**, *60*, 1.
- Mons, M. A.; Diez, F. V.; Coca, J.; *Sep. Purif. Technol.* **1999**, *17*, 173.
- Abrão, A.; *Operações de Troca Iônica*, IAG: São Paulo, 1972, p. 69.