

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CAROLINA LEÃO QUINTANILHA**

PROCESSAMENTO QUÍMICO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADE DE  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA (*ULTRA-DEEP* HDS)

Rio de Janeiro

2018



CAROLINA LEÃO QUINTANILHA

**PROCESSAMENTO QUÍMICO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADE DE  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA (*ULTRA-DEEP HDS*)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química com Atribuições Tecnológicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Químico.

Orientador (a): Prof. Júlio Carlos Afonso

Rio de Janeiro

2018



**CAROLINA LEÃO QUINTANILHA**

**PROCESSAMENTO QUÍMICO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADE DE  
HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA (*ULTRA-DEEP* HDS)**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Químico da Universidade Federal  
do Rio de Janeiro, como requisito parcial à  
obtenção do título de bacharel em Química.

Rio de Janeiro, 20 de abril de 2018.

---

Prof. Júlio Carlos Afonso – DQA/IQ/UFRJ  
Orientador

---

Prof<sup>ª</sup>. Jéssica Frontino Paulino  
DQA/IQ/UFRJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Marta Eloísa Medeiros  
DQI/IQ/UFRJ

*Dedico esse trabalho aos meus pais e a minha avó (paterna), que sempre tiveram o sonho de me ver formada em uma universidade pública e se dedicaram ao máximo para que isso pudesse acontecer. Também aos meus avós maternos (in memoriam) que com certeza estariam orgulhosos de mim nesse momento.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por me dar forças para enfrentar toda essa jornada que foi a minha graduação.

Aos meus pais por sempre batalharem para que eu tivesse uma educação privilegiada e me darem a oportunidade de fazer um ensino superior.

À minha mãe Evelise Leão por todo amor, força e compreensão durante todos os meus 29 anos de vida, e, principalmente, durante a minha graduação. Obrigada por ser essa mãe maravilhosa e por sempre me colocar em primeiro lugar. Não existem palavras suficientes no universo para que eu possa agradecer tudo o que essa mulher incrível já fez por mim.

À minha avó Marlene de Souza por todo o zelo e carinho, por ser responsável pela minha criação desde criança, pelas refeições deliciosas de cada dia (que eu morro de saudades) e até pelas broncas!

Ao meu namorado Célio Miotto Filho por sempre me colocar pra cima, aturar todas as minhas crises e variações de humor, estar ao meu lado nos dias bons e ruins (faça chuva ou sol!) e acreditar em mim quando nem eu mais acredito. Você é meu porto seguro hoje e sempre. Ao seu lado eu tenho a certeza de que encontrei o meu companheiro para vida inteira.

Ao meu pai Marco Antonio Quintanilha que, apesar de todas as nossas diferenças, sempre quis o melhor para mim e fez questão que eu fizesse uma universidade para poder ter um futuro melhor.

Aos meus familiares que sempre torceram por mim e me deram apoio para concluir a minha graduação, e que agora estão contanto os minutos para minha formatura chegar!

Aos meus queridos amigos de graduação por aguentarem todas as minhas reclamações (sobre Físicas), me incentivarem, terem um abraço e um sorriso sempre reconfortante dar, dividirem a dor das reprovações e a alegria das aprovações, serem as melhores companhias nos almoços e nos *happy hours* e por compreenderem e compartilharem essa relação de amor e ódio com o nosso curso de Química. Que o limite da nossa amizade tenda a +∞!

Aos meus amigos amados do colégio (ensino médio e ensino fundamental), por estarem ao meu lado por mais de uma década e esperarem ansiosamente pela minha formatura. Dizem que os amigos são a família que nós escolhemos, e isso é a mais pura verdade com vocês. Obrigada por essa amizade incrível, por toda a força e carinho ao longo desses anos, pelos momentos de descontração sempre que eu precisava me desligar dos assuntos da faculdade, por escutarem as mesmas coisas mil vezes, pelos conselhos e por sempre torcerem por mim. Vocês foram muito importantes nessa jornada!

À minha amiga Daniele Saluti que acompanhou de perto toda a redação desse trabalho, me ajudou com alguns detalhes e escutou pacientemente todas as vezes que perguntei: “Posso ler isso aqui pra você ver se tá bom?” Obrigada pela paciência e pelas ideias e críticas construtivas.

Aos meus gatos, Stitch e Sakura, e a minha porquinha da Índia, Jujuba, que tornaram a escrita desse trabalho mais agradável e leve com suas interrupções ocasionais nos momentos mais inadequados, só para chamar minha atenção e serem fofos.

A todos aqui presentes no dia de hoje, que separaram um pedacinho do seu tempo e se esforçaram para virem me prestigiar e me dar força nesse momento tão importante. Eu chamei apenas as pessoas que eu fazia questão para esta defesa, por isso fico imensamente feliz com a presença de cada um!

Ao meu orientador Prof. Júlio Carlos Afonso por todos os anos de trabalho juntos, por acreditar no meu potencial e por todas as oportunidades proporcionadas ao longo da minha graduação. Ele fez toda a diferença para a minha formação.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório por toda a ajuda e companhia durante essa jornada. Em especial ao amigo Cristiano Nunes que me acompanhou e auxiliou desde o meu primeiro dia no *Laboratório de Reciclagem e Resíduos*.

A todos os professores que contribuíram para minha formação profissional durante o curso de Química. Em especial os professores do Instituto de Química, que me proporcionaram experiências maravilhosas durante a minha graduação.

A “Tia” Sônia, secretária do Instituto de Química, que é uma pessoa muito especial e que sempre me ajudou muito com todos os problemas burocráticos (ou não) durante a graduação, com a maior atenção e zelo do mundo.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela bolsa concedida e pelos recursos que viabilizaram a realização e conclusão deste trabalho. E a coordenadora do PRH-01, Prof. Dra. Jussara Lopes de Miranda pelo aprendizado durante os anos de projeto.

Ao CENPES/Petrobras por ceder as amostras de catalisadores desativados possibilitando a execução desse trabalho.

Ao Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) por todas as análises químicas realizadas para este trabalho.



*“Os sonhos vêm e os sonhos vão. O resto é imperfeito.”* (Renato Russo, Há Tempos).

## RESUMO

O hidrotratamento vem tornado-se uma das mais importantes aplicações da catálise. Neste tipo de técnica são empregados catalisadores de refino, usados principalmente para melhorar a eficiência das condições operacionais durante o processo. A tendência global atual tem sido elevar o rigor das legislações ambientais com respeito às emissões poluidoras, o que tem gerado um aumento da severidade das condições operacionais do HDT. Como resultado das novas regras, a tecnologia atual de catalisadores está levando a um grande encurtamento de suas vidas úteis, tornando a regenerabilidade cada vez mais difícil. A partir do conhecimento de que os catalisadores gastos de HDT podem ser pirofóricos, espontaneamente combustíveis e liberar gases tóxicos e, considerando que o teor de metais valiosos em suas composições pode ser, muitas vezes, maior do que os encontrados em fontes naturais, existe um interesse permanente na pesquisa de desenvolvimento de processos de reciclagem.

O objetivo deste trabalho foi a avaliação das perspectivas de reciclagem da nova geração de catalisadores desativados em processos de hidrodessulfurização profunda (*ultra-deep HDS*) empregando as tecnologias de processamento já desenvolvidas para amostras de gerações antigas, mantendo o foco em agregar valor a esse catalisador gasto como matéria-prima para recuperação dos elementos presentes em sua formulação. As amostras foram pré-oxidadas (600° C, 12 h) para eliminação do coque e de compostos voláteis. O material calcinado foi previamente moído e dissolvido em ácido fluorídrico concentrado com adição de peróxido de hidrogênio como coadjuvante (50 % vol. em excesso de HF), por 2 h, a 90 °C, com agitação de 500 rpm. Adição de água destilada foi feita ao final do processo. O resíduo insolúvel foi separado da solução de lixívia. Molibdênio e vanádio foram separados através de extração por solvente com Alamina 304 em n-heptano em pH 1,5-2,0. O alumínio foi recuperado do refinado por precipitação na forma do sal  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  com o ajuste do pH da solução em ~4. A remoção de níquel foi feita através de precipitação mediante adição de solução de NaOH até pH ~8. O flúor remanescente em solução foi recuperado como NaF em pH ~9 após evaporação lenta do solvente.

**Palavras-chave:** catalisadores gastos; recuperação de metais; hidrotratamento; coque.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b>	<b>Esquema da rota de abertura dos catalisadores 1 e 2 via meio ácido com HF<sub>(c)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>21</b>
<b>Figura 2:</b>	<b>Esquema da rota de abertura dos catalisadores 1 e 2 via meio ácido com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 mol L<sup>-1</sup>.....</b>	<b>22</b>
<b>Figura 3:</b>	<b>Esquema da rota de catalisadores 1 e 2 via meio ácido com HF<sub>(c)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>24</b>
<b>Figura 4:</b>	<b>Reação de níquel com dimetilglioxima (Voguel, 1981).....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 5:</b>	<b>Etapas de procedimento de separação dos metais de interesse no catalisador 1.....</b>	<b>30</b>
<b>Figura 6:</b>	<b>Difratogramas de raios x dos catalisadores após calcinação para remoção de coque e componentes voláteis.....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 7:</b>	<b>Aspecto dos catalisadores gastos 1 e 2, respectivamente, antes (imagem 1) e depois (imagem 2) da queima de coque.....</b>	<b>34</b>
<b>Figura 8:</b>	<b>Soluções da lixívia de abertura com 50 % de excesso de HF para os catalisadores 1 e 2, respectivamente.....</b>	<b>38</b>
<b>Figura 9:</b>	<b>Fase aquosa e fase orgânica, respectivamente, da extração 20 % v/v de Alamina 304 em n-heptano.....</b>	<b>39</b>
<b>Figura 10:</b>	<b>Ensaio positivo para molibdênio com solução de tiocianato de amônio.....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 11:</b>	<b>Ensaio positivo para vanádio com zinco metálico em meio ácido.....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 12:</b>	<b>Difratograma do sólido obtido após a separação do alumínio. Os picos correspondem à criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>).....</b>	<b>42</b>
<b>Figura 13:</b>	<b>Precipitado de hexafluoroaluminato de sódio + hexafluoroferrato de sódio.....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 14:</b>	<b>Na imagem 1 aparecem os resultados do teste de determinação de níquel para as fases orgânicas da extração. Na imagem 2 estão os resultados para as fases aquosas. As legendas representam: 1A – D2EHPA; 1B – EHPA; 1C – Cyanex 923.....</b>	<b>43</b>
<b>Figura 15:</b>	<b>Precipitado contendo níquel.....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 16:</b>	<b>Difratograma do sólido obtido após a separação de molibdênio, vanádio, alumínio e níquel.....</b>	<b>45</b>
<b>Figura 17:</b>	<b>Sólido (fluoreto de sódio) obtido pela evaporação da solução final.....</b>	<b>46</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	<b>Análise por EDFRX de diferentes gerações de catalisadores desativados.....</b>	<b>16</b>
<b>Tabela 2:</b>	<b>1ª Rampa de isotermas para queima de coque (catalisadores 1 e 2).....</b>	<b>19</b>
<b>Tabela 3:</b>	<b>2ª Rampa de isotermas para queima de coque (catalisadores 1 e 2).....</b>	<b>19</b>
<b>Tabela 4:</b>	<b>Misturas ácidas e suas respectivas proporções.....</b>	<b>21</b>
<b>Tabela 5:</b>	<b>Misturas de HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e suas respectivas proporções.....</b>	<b>23</b>
<b>Tabela 6:</b>	<b>Proporção % v/v e quantidade de volume utilizados nas extrações.....</b>	<b>25</b>
<b>Tabela 7:</b>	<b>Concentrações de solução de NH<sub>3</sub> empregadas para extração de molibdênio.....</b>	<b>27</b>
<b>Tabela 8:</b>	<b>Tipo de extratante e quantidade de volume empregado para cada extração.....</b>	<b>28</b>
<b>Tabela 9:</b>	<b>Proporções v/v% de mistura das extrações em diferentes valores de pH.....</b>	<b>29</b>
<b>Tabela 10:</b>	<b>Porcentagem da perda em massa de voláteis nos catalisadores 1 e 2 no experimento da 1ª Rampa de Isotermas.....</b>	<b>31</b>
<b>Tabela 11:</b>	<b>Porcentagem da perda em massa de voláteis nos catalisadores 1 e 2 no experimento da 2ª Rampa de Isotermas.....</b>	<b>32</b>
<b>Tabela 12:</b>	<b>Porcentagem da perda de voláteis em catalisadores de gerações anteriores.....</b>	<b>32</b>
<b>Tabela 13:</b>	<b>Porcentagem em massa (% m/m) de resíduo insolúvel em meio sulfúrico nos catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011).....</b>	<b>35</b>
<b>Tabela 14:</b>	<b>Porcentagem em massa (% m/m) de resíduo insolúvel em diferentes meios de mistura ácida para os catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011) – Experimentos A até D.....</b>	<b>35</b>
<b>Tabela 15:</b>	<b>Porcentagem em massa (% m/m) de resíduo insolúvel em diferentes meios de mistura ácida para os catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011) – Experimentos E até H.....</b>	<b>36</b>
<b>Tabela 16:</b>	<b>Porcentagem em massa (% m/m) de resíduo insolúvel em meio de HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011).....</b>	<b>37</b>
<b>Tabela 17:</b>	<b>Resultados da análise por AAS do lixiviado original e do refinado.....</b>	<b>41</b>
<b>Tabela 18:</b>	<b>Resultados da análise por EDFRX do sólido Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.....</b>	<b>41</b>
<b>Tabela 19:</b>	<b>Resultados da análise por EDFRX do sólido Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.....</b>	<b>44</b>

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	18
3.1	CATALISADORES.....	18
3.2	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUEIMA DO COQUE.....	18
3.3	TRATAMENTO DOS CATALISADORES VIA MEIO ÁCIDO.....	19
<b>3.3.1</b>	<b>Ácido sulfúrico 9 mol L<sup>-1</sup></b> .....	20
<b>3.3.2</b>	<b>Misturas ácidas</b> .....	21
<b>3.3.3</b>	<b>Ácido fluorídrico concentrado (20 mol L<sup>-1</sup>, 40 % m/m)</b> .....	22
<b>3.3.4</b>	<b>Ácido fluorídrico concentrado (50 % vol exc) + peróxido de hidrogênio</b> ...	24
3.4	TRATAMENTO DA LIXIVIA PARA SEPARAÇÃO DE METAIS.....	24
<b>3.4.1</b>	<b>Separação do molibdênio + vanádio</b> .....	25
<b>3.4.2</b>	<b>Reextração do molibdênio</b> .....	26
<b>3.4.3</b>	<b>Separação do alumínio</b> .....	27
<b>3.4.4</b>	<b>Separação do níquel</b> .....	27
<b>3.4.5</b>	<b>Recuperação do flúor em solução</b> .....	30
3.5	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	30
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
4.1	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUEIMA DO COQUE.....	31
4.2	TRATAMENTO DOS CATALISADORES VIA MEIO ÁCIDO.....	34
<b>4.2.1</b>	<b>Ácido sulfúrico 9 mol L<sup>-1</sup></b> .....	35
<b>4.2.2</b>	<b>Misturas ácidas</b> .....	35
<b>4.2.3</b>	<b>Ácido fluorídrico concentrado (20 mol L<sup>-1</sup>, 40 % m/m)</b> .....	37
4.3	TRATAMENTO DA LIXIVIA PARA SEPARAÇÃO DE METAIS.....	38
<b>4.3.1</b>	<b>Separação do molibdênio + vanádio</b> .....	38
<b>4.3.2</b>	<b>Reextração do molibdênio</b> .....	40
<b>4.3.3</b>	<b>Separação do alumínio</b> .....	41
<b>4.3.4</b>	<b>Separação do níquel</b> .....	43
<b>4.3.5</b>	<b>Recuperação do flúor em solução</b> .....	45
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	47
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	48



## 1. INTRODUÇÃO

O hidrotreatamento (HDT) engloba uma variedade de processos de hidrogenação catalítica que saturam hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos e promovem a remoção de heteroátomos e de metais presentes na matéria-prima a ser processada. Os tipos de técnicas de HDT para remoção de heteroátomos aplicadas atualmente são a: hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN) e hidrodessoxigenação (HDO), que promovem a remoção de enxofre, nitrogênio e oxigênio, respectivamente (Valverde Jr. *et al.*, 2008).

O HDT tem se tornado uma das mais importantes aplicações da catálise. Nesse tipo de técnica são empregados catalisadores de refino, usados principalmente para melhorar qualidade dos produtos, reforçando a eficiência das condições operacionais durante o processo (Marafi & Rana, 2017). Os catalisadores mais familiares são os tipos CoMo, NiMo e NiW, suportados em alumina ( $Al_2O_3$ ), geralmente modificada por inclusão de aditivos, os quais conferem uma melhor atividade em determinadas reações (hidrogenação e craqueamento) ou maior resistência térmica (Koizumi *et al.*, 2005; Valverde Jr. *et al.*, 2008).

A tendência global atualmente está focada em aumentar o rigor das legislações ambientais com respeito às emissões poluidoras (como  $NO_x$ ,  $SO_x$ , entre outros), o que tem levado a um aumento da severidade das condições operacionais do HDT (Marafi & Stanislaus, 2007; Marafi & Rana, 2017). Como exemplo pode ser citado o teor de enxofre no diesel do Brasil, que está em transição de 500 ppm ( $mg L^{-1}$ ) para 10 ppm ( $mg L^{-1}$ ), a fim de contemplar as novas normas vigentes (ANP, 2017). Por esse motivo, uma estratégia da indústria de refino tem sido o desenvolvimento de gerações de catalisadores capazes de reduzir a temperatura e pressão de hidrogênio, visando chegar ao nível de HDS desejado.

Como resultado das novas regras ambientais e de especificação de qualidade dos produtos, a tecnologia atual de catalisadores está levando a um grande encurtamento de suas vidas úteis, tornando a regenerabilidade cada vez mais difícil (Gao *et al.*, 2011). Análises químicas em amostras desativadas submetidas a condições mais severas de HDS indicam a tendência à formação de um coque mais refratário (grafitizado), altamente suscetível à ignição, e, também, à maior deposição de elementos oriundos das cargas a serem tratadas: As, Ca, V, Ni, Fe e Si (EPA, 2007). Sendo assim, 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 (Stanislaus & Cooper, 1994).



Os catalisadores gastos contribuem, aproximadamente, com 4 % em massa do passivo ambiental de uma refinaria, mas os inúmeros riscos associados a esse material classificam-no como um dos mais perigosos resíduos que a refinaria pode gerar (Koizumi *et al.*, 2005; Valverde Jr. *et al.*, 2008). A Agência Norte-Americana de Proteção ao Meio Ambiente (*Environmental Protection Agency – EPA*) afirma que os catalisadores gastos de HDT podem ser pirofóricos, espontaneamente combustíveis e podem liberar gases tóxicos. A presença de sulfeto responde pelas características de inflamabilidade e a presença de poliaromáticos no coque classifica-os, ainda, como material cancerígeno; situação agravada pelo fato do níquel, quando presente, também ser cancerígeno (EPA, 2007).

A demanda de catalisadores de refino tem uma expectativa mundial de crescimento de 3,6 % ao ano e estima-se que esse valor atinja 4,7 bilhões em 2020. Para a geração de catalisadores gastos não regeneráveis também são encontrados números significativos, como o exemplo da Kuwait National Petroleum Company (KNPC), que calcula sua produção em 7 mil toneladas/ano (Marafi & Rana, 2017). Esse fator mostra que gerenciar catalisadores gastos é um desafio para a indústria de refino no âmbito de resíduos gerados e impacto ambiental, o que estimula investimentos para o desenvolvimento de processos de reciclagem (Koizumi *et al.*, 2005; Marafi & Stanislaus, 2008; Gao *et al.*, 2011).

Além das questões ambientais, existe uma preocupação no nível econômico-estratégico, considerando que o teor de metais valiosos em catalisadores gastos de HDT é muitas vezes maior do que o encontrado em fontes naturais (minérios) (Ferreira *et al.*, 2017). Esses tipos de catalisadores contêm certa quantidade de molibdênio, vanádio, cobalto e níquel, juntamente com uma quantidade apreciável de alumínio. A concentração dos elementos individuais varia dependendo da fonte do catalisador e do petróleo bruto (Nagib & Hameeda, 2017). Assim, a recuperação de catalisadores gastos pode ser tornar um importante recurso para o fornecimento de metais com valor comercial, e conseqüentemente, reduzir a dependência de fornecedores e a degradação de novas áreas através de atividades de mineração. Portanto, além de ser economicamente vantajosa, também está dentro do conceito de desenvolvimento sustentável (Ferreira *et al.*, 2017).

A recuperação de metais de catalisadores gastos é um delicado jogo entre vários fatores, como: a natureza do catalisador e da carga tratada, o preço de mercado dos elementos presentes, o nível da legislação ambiental do país em questão, a necessidade de tratamento prévio ou não, a localização da refinaria e da empresa recicladora e os custos operacionais (Valverde Jr. *et al.*, 2008). Então, devido a grande tendência ao aumento do rigor das legislações ambientais e da pressão sobre o mercado mundial de metais (particularmente o

cobalto e o molibdênio); os catalisadores gastos vêm sendo cada vez mais valorizados como fonte de recuperação dos elementos presentes em suas composições (Valverde Jr. *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2011; Marafi & Rana, 2017).

Para as rotas hidrometalúrgicas de processamento, a abertura da amostra deve disponibilizar a maior parte possível dos elementos presentes para a fase seguinte, que é o fracionamento. Sendo assim, se faz essencial um pré-tratamento do catalisador para remoção do coque e outras espécies voláteis contidas na superfície (Pereira *et al.*, 2011). É preciso extremo cuidado para que a remoção desses depósitos (caracterizado por um processo exotérmico) não leve à ignição do catalisador, acarretando na formação de óxidos mistos de difícil solubilidade em meio aquoso. A solubilização da amostra deve ser feita com o maior rendimento possível empregando condições e reagentes que reduzam o consumo de insumos e a geração de resíduos finais de processo (Koizumi *et al.*, 2005; Pereira *et al.*, 2011).

Dentro do *Grupo de Reciclagem e Resíduos* foram realizados diversos trabalhos referentes a catalisadores gastos de hidrotreatamento (HDT) empregando a rota via meio ácido, e esses estudos serviram como consulta e base para a construção do presente projeto.

O trabalho de Lima *et al.* (2005) estudou a recuperação de metais em catalisadores gastos de HDT NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> via meio ácido na presença de íons fluoreto. Os catalisadores empregados no trabalho foram usados na produção de parafinas e lubrificantes durante cerca de três anos. Os resultados mostraram que a utilização de sais de fluoreto sozinhos não foi eficaz, e que a solubilização em ácido fluorídrico puro só se tornou quantitativa após um período de 14-16 h. Na tentativa de diminuir o tempo de reação, foram feitos testes com outros ácidos inorgânicos fortes em conjunto ou não com o ácido fluorídrico (HF), e também com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Os melhores resultados obtidos para a redução de tempo foram com as misturas de HF em conjunto com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Esta mistura é simples e gera menos resíduos por massa de catalisador processada. A eficiência da recuperação dos metais foi bem mais alta do que o encontrado normalmente na literatura. Além disso, os efluentes finais gerados no processo foram consideravelmente reduzidos, e o processo de separação apresentado no trabalho teve uma redução de consumo energético quando comparado com os processos piro/hidrometalúrgicos tradicionais e com os métodos de cloração encontrados na literatura (Lima *et al.*, 2005).

O estudo de Busnardo *et al.* (2006) relata sobre o processamento de catalisadores gastos NiMo e CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via fusão ácida com hidrogenossulfato de potássio. As amostras

utilizadas foram catalisadores empregados em unidades de hidrorrefino de frações de diesel. A rota baseia-se na fusão das amostras com  $\text{KHSO}_4$ , onde foi realizado o estudo dos parâmetros: razão mássica amostra/reagente, temperatura e tempo de reação. A abertura da massa fundida foi realizada com água na temperatura de 90-100 °C, gerando pouco material insolúvel. Houve a identificação de diferentes fases, como silicatos, compostos de estruturas semelhantes ao espinélio ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) e aluminossilicatos. A recuperação dos metais foi feita através de técnicas de precipitação convencionais ou a partir de extrações seletivas por solvente. Os resultados mostraram que o processo de fusão com  $\text{KHSO}_4$  foi muito satisfatório, os metais presentes nos catalisadores foram recuperados com rendimento de no mínimo 85 % m/m. Outra vantagem do método foi a obtenção de efluentes finais em pouca quantidade e com toxicidade reduzida

No que diz respeito à questão dos parâmetros, a temperatura apresentou-se como um ponto crítico no processo. A fusão na temperatura de 350 °C levou a uma diminuição do rendimento final, devido à presença de coque residual na superfície do catalisador; enquanto a fusão feita em temperaturas maiores ou iguais a 500 °C, apesar de eliminar o problema do coque e reduzir o tempo gasto na fusão, gerou o risco de formação de compostos refratários, os quais reduzem de forma considerável a recuperação dos metais presentes. Sendo assim, foi concluído que existe um limite de temperatura ideal para o processo (entre 450 e 500 °C), onde o resíduo insolúvel pós-fusão é o mínimo possível.

No caso da razão mássica amostra/reagente, não foi necessário utilizar uma quantidade maior do que o dobro do valor estequiométrico de reagente para obterem-se rendimentos adequados em uma escala de tempo razoável. O fósforo e o enxofre presentes nos catalisadores não tiveram influência relevante tanto no processo de fusão quanto na recuperação dos metais. Já os compostos de silício não foram reativos no processo de fusão, reduzindo assim, a quantidade de níquel e cobalto disponível para ser recuperada. Isso mostrou que o método de recuperação de catalisadores gastos via fusão ácida tem algumas limitações, e, dependendo do tipo de catalisador usado, esse procedimento pode não responder tão bem quanto o esperado (Busnardo *et al.*, 2006).

A pesquisa de Valverde Jr. *et al.* (2008) apresentou uma rota hidrometalúrgica alternativa de recuperação de metais a partir da solubilização de catalisadores gastos de hidrotreatamento em meio ácido, onde, através de combinações de variadas técnicas de separação, são isolados os elementos da fase ativa (molibdênio, níquel e cobalto) e do suporte (alumínio). Os catalisadores usados nos experimentos foram empregados em unidades de

HDT de frações diesel/gasolina por um período de 6 anos (para catalisador NiMo) e 4 anos (para catalisador CoMo).

As amostras sofreram uma pré-oxidação a 500 °C por 5 h, para eliminação do coque e outros componentes voláteis que estivessem presentes. O sólido proveniente da fusão foi digerido em ácido sulfúrico concentrado e água (1:1 vol/vol) a 90 °C, visando obter o mínimo de material insolúvel possível. Os metais foram recuperados da seguinte forma: o molibdênio foi separado através de uma extração por solvente com aminas terciárias em pH por volta de 1,8. Níquel ou cobalto foram isolados através da adição de oxalato de amônia aquoso no mesmo pH citado anteriormente. O fósforo foi isolado por meio da passagem da solução através de uma coluna de troca aniônica fortemente básica, e o alumínio foi obtido pela neutralização da solução com hidróxido de sódio (Valverde Jr. *et al.*, 2008).

A partir dos resultados foi observado que a oxidação prévia dos catalisadores é de extrema importância para que se obtenha um bom processamento dos mesmos. A taxa de aquecimento deve ser lenta, de 1,5 a 3 °C por minuto, com o intuito de reduzir as chances de ignição do coque, o que gera uma perda de rendimento para as etapas seguintes do processo. O ácido sulfúrico se mostrou eficiente na abertura da amostra fundida dentro das condições empregadas, e, além disso, foi possível obter a recuperação dos principais metais presentes com um bom rendimento e alto grau de pureza a partir da combinação das técnicas de separação utilizadas. Outro ganho importante do processo foi a ausência da alcalinização do meio para separar níquel ou cobalto na presença de alumínio, pois a realização do processo inteiro em meio ácido gera um menor consumo de reagentes, resultando em uma quantidade menor de efluentes/resíduos finais salinos (Valverde Jr. *et al.*, 2008).

A partir do estudo de Valverde Jr. *et al.* (2008) foi estruturada a rota de abertura usada para os catalisadores da geração atual (2008-2011), considerando a necessidade de certas modificações no processo devido às condições mais drásticas às quais os catalisadores atuais foram submetidos, em comparação às gerações anteriores. Esse estudo foi inteiramente desenvolvido no *Grupo de Reciclagem e Resíduos* do DQA/IQ/UFRJ e tem o mérito de gerar menos resíduos finais aquosos pela não necessidade de trabalhar na faixa alcalina.

No trabalho de Pereira *et al.* (2011) descreve-se uma rota de pré-tratamento para os catalisadores gastos NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em duas fases, onde uma parte o coque é extraído na forma solúvel através de n-hexano e os elementos aderidos a superfície são lixiviados com ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) antes da fase de oxidação dos catalisadores sob aquecimento. Para a abertura do catalisador foi utilizado ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 9 mol L<sup>-1</sup> seguindo a rota já estabelecida por Valverde Jr. *et al.* (2008). O objetivo principal do estudo era aumentar a

solubilidade dos metais presentes nos catalisadores durante a lixiviação em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sendo analisada a eficácia do processo através da quantidade e da composição do material insolúvel obtido. Dois tipos de catalisadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foram usados no projeto, ambos empregados no período entre 2004-2008 no hidrotreatamento de diesel.

Os resultados mostraram que, através do processo de pré-tratamento utilizado, a quantidade de resíduo insolúvel presente na abertura via  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diminuiu de 21-32 para 15-23 % m/m com a primeira fase e depois para 13-20 % m/m com a segunda fase executada. A lixiviação com  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  só se mostrou relevante para a retirada de ferro, removendo cerca de 50 % m/m desse elemento do catalisador. É importante ressaltar que o tempo, a temperatura e a concentração do ácido oxálico durante a lixiviação devem ser controlados para evitar uma perda dos metais de interesse por reações de complexação. O coque retirado na forma solúvel representou apenas uma parcela pequena do coque total presente; todavia, mesmo em pouca quantidade, a remoção foi importante, pois, o mesmo tem uma influência acentuada na solubilização dos metais durante a abertura por conta da etapa prévia de queima do coque. Concluindo, o pré-tratamento dos catalisadores gastos se mostrou efetivo na melhora da recuperação dos metais, particularmente nos casos que apresentam grandes porções de silício ou fósforo. A composição do catalisador, o tipo e quantidade dos elementos depositados no mesmo interferem diretamente no comportamento do processo, sendo necessárias as devidas adaptações de acordo com as características de cada amostra (Pereira *et al.*, 2011).

Através do trabalho de Pessanha (2013) obteve-se informações relevantes sobre o tipo de coque encontrado na nova geração de catalisadores (2008-2011), que serão utilizados na pesquisa atual. Os catalisadores foram previamente e detalhadamente caracterizados quanto a elementos (fluorescência de raios-X), propriedades texturais (volume de poro e área específica), teores de carbono e enxofre e RMN de  $^{13}\text{C}$  (avaliação do tipo de coque presente sobre a superfície do catalisador). Um estudo preliminar de ajuste de condições para remoção do coque também foi realizado, servindo como base para o aprimoramento deste trabalho (Pessanha, 2013).

O estudo feito sobre a perda de voláteis mostrou que, houve uma maior perda de massa no processo, quando comparada aos resultados das gerações anteriores. Segundo dados de RMN de  $^{13}\text{C}$ , o coque contido nos catalisadores atuais está mais aromático e grafitizado. A análise elementar realizada neste estudo também confirmou a indicação de um coque depositado mais aromatizado, pois apresentou uma sensível diminuição na razão atômica H/C em relação aos catalisadores gastos de gerações anteriores. As análises de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDFRX) caracterizam a deposição de novos elementos nos

catalisadores atuais, em comparação a gerações anteriores, o que explica a previsibilidade de uma abertura e recuperação dos metais mais difíceis (Pessanha, 2013).

No trabalho citado, foi feita a tentativa de otimizar a eliminação do coque na nova geração de catalisadores. Entretanto, as rampas utilizadas não produziram resultados totalmente satisfatórios, e, por esse motivo são necessários novos estudos e uma análise mais crítica dos parâmetros de queima de coque.

A *Tabela 1* mostra as porcentagens em massa, na forma de óxido, dos elementos que constituem os catalisadores desativados de todas as gerações já estudadas pelo *Grupo de Reciclagem e Resíduos*. Os dados da geração atual foram determinados por fluorescência de raios X de dispersão de energia e retirados da pesquisa de Pessanha (2013).

**Tabela 1 - Análise por EDFRX de diferentes gerações de catalisadores desativados.**

ELEMENTOS (% m/m)	GERAÇÕES DE CATALISADORES GASTOS				
	1979-1986	1993-1998	2003-2008	2008-2011	
				Catalisador 1	Catalisador 2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,0	59,2	50,2	52,9	43,2
MoO <sub>3</sub>	13,6	14,0	23,1	21,4	21,2
SO <sub>3</sub>	8,6	7,8	14,0	12,2	15,1
SiO <sub>2</sub>	0,1	2,5	4,0	5,6	9,4
NiO	2,5	2,6	4,9	4,0	4,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,0	2,4	3,1	1,7	2,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	1,0	0,3	1,6	3,1
CaO	-	-	0,3	0,4	0,4
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,1	0,2	0,2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	0,1	0,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	$4,0 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$
CuO	-	-	-	-	$4,0 \times 10^{-2}$
MnO	-	-	-	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$
ZnO	-	-	-	$6,0 \times 10^{-3}$	-

Na pesquisa de Pessanha (2013) foi estudada em detalhe a caracterização de diversas gerações de catalisadores de HDT desativados, para um entendimento mais aprofundado das dificuldades em se recuperar metais dos catalisadores provenientes de unidades *ultra-*

*hidrotratamento*, e, para planejar a melhor sequência de etapas para chegar a esse objetivo de forma satisfatória.

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho consiste em adaptar as tecnologias de processamento já desenvolvidas pelo *Grupo de Reciclagem e Resíduos* para catalisadores de HDT desativados às amostras utilizadas sob condições mais drásticas de operação, mantendo o foco em valorizar esse catalisador gasto como matéria-prima para recuperação dos elementos presentes em sua formulação.

Tal premissa se justifica, pois, os testes iniciais de processamento químico feito com os catalisadores de HDT oriundos de unidades de HDS profundo, utilizando a tecnologia desenvolvida para gerações antigas de catalisadores, não obtiveram resultados satisfatórios.

Dessa forma, será reestudada, a influência de parâmetros operacionais, como: rampa de temperatura para eliminação do coque refratário; tratamento dos catalisadores via solução ácida: moagem prévia ou não do catalisador, razão volume de ácido/massa de amostra, tipos ácidos e misturas ácidas empregadas, temperatura, tempo, velocidade de agitação do meio reacional, e influência de aditivos ( $H_2O_2$ ); rota de separação dos metais de interesse: molibdênio, vanádio, alumínio e níquel; recuperação do flúor residual na solução final.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Catalisadores:

Neste projeto foram usados catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011) de dois tipos, doravante nomeados como *catalisador 1* e *catalisador 2*. Esses catalisadores foram cedidos pelo CENPES/Petrobras, e durante sua vida útil foram usados na REDUC em unidades de hidrotreatamento de frações diesel/gasolina, com condições operacionais para *ultra-deep HDS* (450 °C, 120 atm)<sup>1\*</sup>, sendo descarregadas dessas unidades em 2011. A diferença entre os dois está na composição na fase ativa (Ni e Mo) e nos teores de aditivos no suporte (Si, P); ambos pertenceram à mesma unidade de HDS, mas foram empregados em diferentes alturas do leito catalítico.

Todos os experimentos descritos a seguir foram realizados em duplicata ou triplicata, sob as mesmas condições, com amostras dos catalisadores 1 e 2 empregadas na forma como foram recebidas.

#### 3.2 – Otimização dos parâmetros de queima de coque

Com o intuito de otimizar a eliminação do coque na nova geração de catalisadores, foram planejadas duas rampas de aquecimento natural de acordo com a sequência apresentada a seguir: o catalisador foi previamente pesado em balança analítica, colocado em uma cápsula de porcelana e levado à mufla QUIMIS para a oxidação. O catalisador não foi previamente macerado, por esse motivo, a altura da camada de sólido foi mantida abaixo de 0,5 cm para garantir um tratamento uniforme de toda a porção de amostra.

A 1ª rampa de isotermas foi projetada com aquecimento máximo até a temperatura de 500 °C, sendo feita como descrito na *Tabela 2*. O processo descrito foi aplicado aos catalisadores gastos NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011) dos tipos 1 e 2. O aquecimento foi iniciado à temperatura ambiente. O experimento levou cerca de 11 h e foi feito em triplicata.

---

\* Dados cedidos pela Refinaria Duque de Caxias (REDUC)



**Tabela 2 – 1ª Rampa de isotermas para queima de coque (catalisadores 1 e 2).**

Etapas da Rampa	Temperatura	Isotermas
1 <sup>a</sup>	Temperatura ambiente a 250 °C	1 h
2 <sup>a</sup>	250 a 300 °C	1 h
3 <sup>a</sup>	300 a 350 °C	1 h
4 <sup>a</sup>	350 a 380 °C	1 h
5 <sup>a</sup>	380 a 400 °C	1 h
6 <sup>a</sup>	400 a 420 °C	1 h
7 <sup>a</sup>	420 a 440 °C	1 h
8 <sup>a</sup>	440 a 460 °C	1 h
9 <sup>a</sup>	460 a 480 °C	1 h
10 <sup>a</sup>	480 a 500 °C	1 h

A 2ª rampa de isotermas foi projetada com aquecimento máximo até a temperatura de 600 °C e feita como descrito na *Tabela 3*. O processo descrito foi aplicado aos catalisadores gastos NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011) dos tipos 1 e 2. O aquecimento foi realizado em mufla pré-aquecida a 250 °C. O experimento levou cerca de 12 h e foi feito em duplicata.

**Tabela 3 - 2ª Rampa de isotermas para queima de coque (catalisadores 1 e 2).**

Etapas da Rampa	Temperatura	Isotermas
1 <sup>a</sup>	250 a 300 °C	1 h
2 <sup>a</sup>	300 a 350 °C	1 h
3 <sup>a</sup>	350 a 400 °C	1 h
4 <sup>a</sup>	400 a 420 °C	1 h
5 <sup>a</sup>	420 a 440 °C	40 min
6 <sup>a</sup>	440 a 460 °C	40 min
7 <sup>a</sup>	460 a 480 °C	40 min
8 <sup>a</sup>	480 a 500 °C	40 min
9 <sup>a</sup>	500 a 520 °C	40 min
10 <sup>a</sup>	520 a 540 °C	40 min
11 <sup>a</sup>	540 a 560 °C	40 min
12 <sup>a</sup>	560 a 580 °C	40 min
13 <sup>a</sup>	580 a 600 °C	40 min

Terminada a rampa de aquecimento, o catalisador foi resfriado dentro da própria mufla até a temperatura ambiente, e, em seguida, transferido para um dessecador para ser posteriormente pesado em balança analítica. A partir da determinação da diferença entre as massas da amostra antes e depois do procedimento, é possível calcular a perda de voláteis no catalisador.

### **3.3 – Tratamento dos catalisadores via meio ácido**

#### **3.3.1 – Ácido sulfúrico 9 mol L<sup>-1</sup>**

Para abertura dos catalisadores em meio ácido foi empregado inicialmente o esquema desenvolvido pelo *Grupo de Reciclagem e Resíduos* para catalisadores de gerações antigas de HDT (Valverde Jr. *et al.*, 2008).

Para os experimentos foram usados os catalisadores 1 e 2 previamente oxidados e moídos. Em balança analítica SHIMADZU - AUY220 foram pesados 0,5 g de catalisador em tubo de ensaio de vidro, adicionando em seguida 1,30 mL de solução H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi deixada em digestão por 1 h com aquecimento em banho-maria a 90 °C, controlado por termômetro, e agitação a 200 rpm em placa de aquecimento e agitação IKA C-MAG HS 7.

Após a digestão, foi feita a separação do sólido residual e da água mãe em centrífuga de bancada Nova Instruments - NI 1811. O sólido residual foi lavado com água destilada por três vezes e recentrifugado, sendo separado da água de lavagem ao final de cada processo. Essa água de lavagem foi coletada e armazenada junto com a água mãe inicial. O sólido final obtido teve sua secagem feita em estufa ICAMO – Modelo 3 por 3 horas a 110 °C e foi deixado resfriar em dessecador, sendo pesado em balança analítica SHIMADZU - AUY220 após seu resfriamento. O processo descrito foi feito em triplicata. Na *Figura 1* é apresentado um esquema resumido das etapas do experimento.

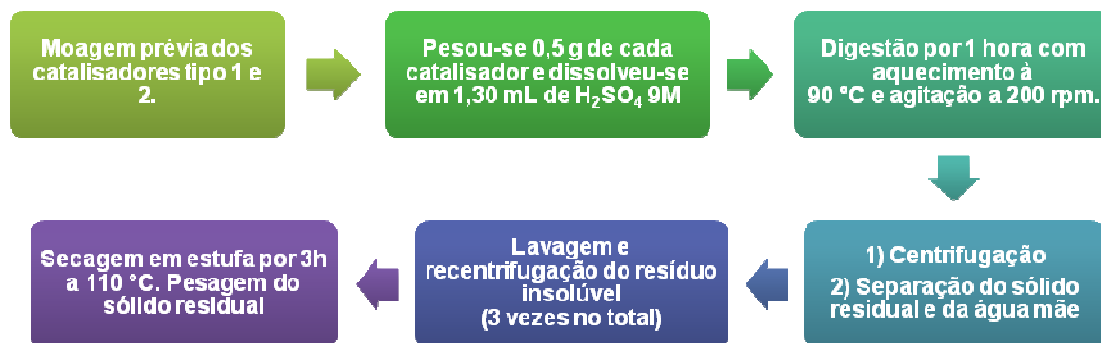


Figura 1 – Esquema da rota de abertura dos catalisadores 1 e 2 via meio ácido com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 mol  $\text{L}^{-1}$

### 3.3.2 – Misturas ácidas

Através dos resultados dos experimentos do tópico 3.3.1 deste trabalho observou-se que  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 mol  $\text{L}^{-1}$ , utilizado com sucesso em trabalhos anteriores com catalisadores gastos de gerações mais antigas (Valverde Jr. *et al*, 2008), não se mostrou eficaz para abertura dos catalisadores gastos atuais (2008-2011). Por esse motivo, foram feitos novos experimentos de abertura ácida testando a adição de um ácido coadjuvante visando melhorar a eficiência da solubilização dos metais de interesse a partir dos catalisadores.

Foram usados como coadjuvantes ao ácido sulfúrico os seguintes ácidos: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) e ácido fluorídrico ( $\text{HF}$ ). Todos os ácidos, incluindo o sulfúrico, foram utilizados na forma concentrada. No total foram testados oito tipos mistura ácida, as proporções de cada mistura estão apresentadas na *Tabela 4*:

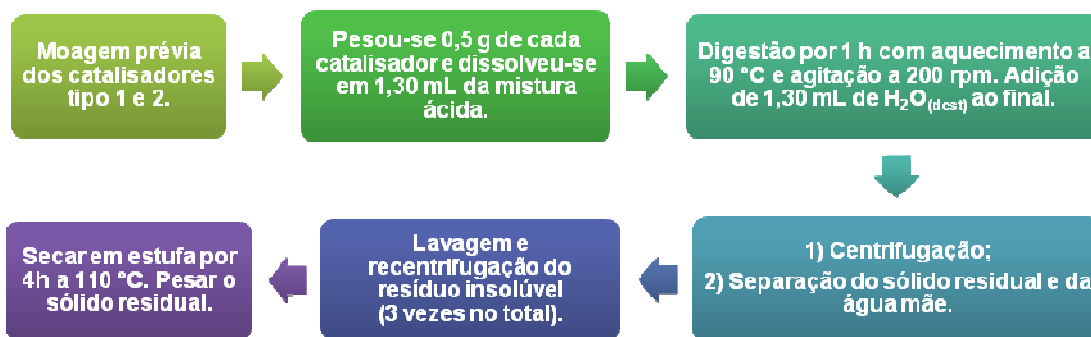
**Tabela 4 - Misturas ácidas e suas respectivas proporções.**

ABERTURA	A	B	C	D	E	F	G	H
Mistura Ácida Utilizada	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ $\text{HNO}_3$ 1:1	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ $\text{HCl}$ 1:1	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ $\text{HNO}_3$ 1:2	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ $\text{HCl}$ 1:2	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ $\text{HNO}_3$ 2:1	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ $\text{HCl}$ 2:1	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ $\text{HF}$ 2:1	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ $\text{HF}$ 1:1

O procedimento experimental empregado foi bastante semelhante ao anterior, apenas trocando o ácido sulfúrico pelas misturas ácidas. Foram usados os catalisadores 1 e 2 previamente oxidados e moídos. Em balança analítica SHIMADZU - AUY220 foram pesados

0,5 g de catalisador em tubo de ensaio de vidro e de plástico (quando usadas misturas com ácido fluorídrico); adicionando em seguida 1,30 mL da respectiva mistura ácida. A mistura foi deixada em digestão por 1 h com aquecimento em banho-maria a 90 °C, controlado por termômetro, e agitação a 200 rpm em placa de aquecimento e agitação IKA C-MAG HS 7.

Após a digestão realizou-se a adição de água destilada em quantidade correspondente ao volume total de mistura empregado no experimento. Esse procedimento foi incluído à rota de abertura a partir do experimento D. Ao final do processo foi feita a separação do sólido residual e da água mãe em centrífuga de bancada Nova Instruments - NI 1811. O sólido residual foi lavado com água destilada por três vezes e recentrifugado, sendo separado da água de lavagem ao final de cada processo. Essa água de lavagem foi coletada e armazenada junto com a água mãe inicial. O sólido final obtido teve sua secagem feita em estufa ICAMO – Modelo 3 por 3 h a 110 °C e resfriado em dessecador, sendo pesado em balança analítica SHIMADZU - AUY220 após seu resfriamento. O processo descrito foi feito em duplicata. Na *Figura 2* é apresentado um esquema resumido das etapas do experimento:



**Figura 2 - Esquema da rota de abertura dos catalisadores 1 e 2 via mistura ácida**

### 3.3.3 – Ácido fluorídrico concentrado (20 mol L<sup>-1</sup>, 40 % m/m)

Através dos resultados dos experimentos do tópico 3.2.2 deste trabalho observou-se que nenhuma das misturas ácidas foi eficaz para abertura dos catalisadores gastos atuais (2008-2011). Por esse motivo, foram feitos novos experimentos testando a mudança total do ácido principal utilizado. A troca foi baseada no trabalho de Lima *et al.* (2005) sendo escolhido o ácido fluorídrico 20 mol L<sup>-1</sup> (40 % m/m), devido ao seu melhor resultado em aberturas de substâncias mais difíceis (contendo silicatos e derivados e fases óxidas sinterizadas). Foi testada também a adição de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30 % m/m como coadjuvante,

visando melhorar a eficiência e o tempo da solubilização dos metais de interesse. O ácido fluorídrico e o peróxido de hidrogênio foram utilizados na forma concentrada.

No total foram testados cinco tipos de mistura HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as proporções de cada mistura estão apresentadas na *Tabela 5*:

**Tabela 5 - Misturas de HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e suas respectivas proporções.**

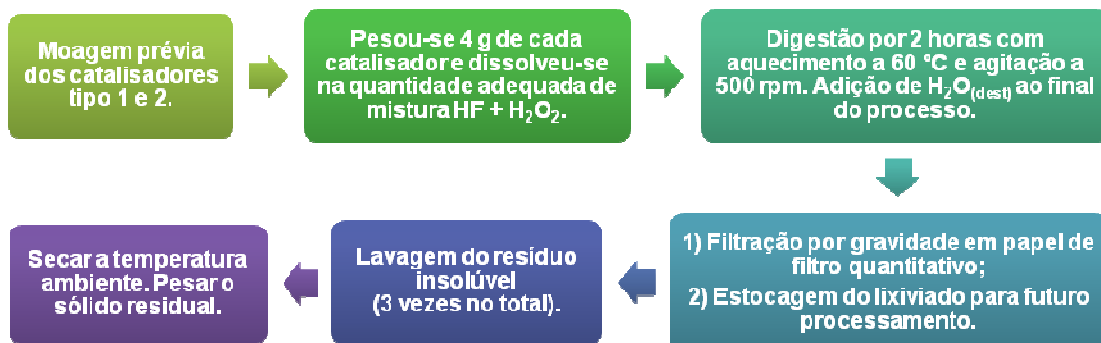
ABERTURA	A	B	C	D	E	F
Mistura Ácida Utilizada	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> esteq.	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10% exc.	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20% exc.	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% exc.	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 40% exc.	HF/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50% exc.

As mesmas condições foram aplicadas em todos os processos e as quantidades descritas para os excessos referem-se ao valor estequiométrico do ácido fluorídrico necessário para a reação com os metais presentes no catalisador. O procedimento experimental aplicado sofreu algumas mudanças em relação aos anteriores, objetivando melhores rendimentos. A temperatura do processo foi diminuída para reduzir as perdas de flúor na forma de gás HF, e, devido a isso, o tempo de digestão foi aumentado. Os tubos de ensaio foram substituídos por béqueres de teflon, a fim de obter uma agitação mais homogênea. Devido a isso, a massa de catalisador e a quantidade de mistura empregada nas aberturas também foram aumentadas.

Foram usados os catalisadores 1 e 2 previamente oxidados e moídos. Em balança analítica SHIMADZU - AUY220 foram pesados 4 g de catalisador em béquer de teflon, adicionando em seguida a mistura com HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na mistura, a proporção estequiométrica de ácido fluorídrico correspondeu a 13,00 mL e o volume de ácido utilizado variou conforme a mudança no seu valor de excesso. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atuou apenas como coadjuvante, tendo o seu volume fixado em 6,00 mL para todos os experimentos.

A mistura foi deixada em digestão por 2 h com aquecimento em banho-maria a 60 °C, controlado por termômetro, e agitação a 500 rpm em placa de aquecimento e agitação IKA C-MAG HS 7. Após a digestão realizou-se a adição de água destilada em quantidade correspondente ao volume total de mistura empregado no experimento. Ao final do processo foi feita a separação do sólido residual e da água mãe através de filtração por gravidade em papel quantitativo QUANTY de faixa azul. O sólido residual foi lavado com água destilada por três vezes durante o processo de filtragem, empregando o menor volume de água possível na lavagem. Essa água de lavagem foi coletada e armazenada junto com a água mãe inicial. O sólido final obtido teve sua secagem feita em temperatura ambiente em dessecador, sendo pesado em balança analítica SHIMADZU - AUY220 depois de seco. O processo descrito foi

feito em duplicata. Na *Figura 3* é apresentado um esquema resumido das etapas do experimento:



**Figura 3 - Esquema da rota de abertura dos catalisadores 1 e 2 via meio ácido com HF<sub>(c)</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

### 3.3.4 – Ácido fluorídrico concentrado (50% vol. excesso) + peróxido de hidrogênio

Através dos resultados dos experimentos do tópico 3.3.3 deste trabalho analisou-se que a melhor proporção de mistura para a abertura dos catalisadores gastos atuais (2008-2011) foi de 50% vol. em excesso de HF. Sendo assim, para iniciar a fase de separação dos metais de interesse nos catalisadores, foi refeita a abertura ácida empregando a proporção ótima de mistura: 50 % vol. em excesso HF (20 mol L<sup>-1</sup>, 40 % m/m) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % m/m).

Nessa etapa de reprodução do experimento foi usado apenas o catalisador 1 para o estudo. A abertura foi repetida nas mesmas condições descritas no item 3.3.3 e na *Figura 3*, mudando apenas a massa inicial pesada para 10 g e adequando o volume da mistura ácida à nova quantidade de massa empregada.

## 3.4 – Tratamento da Lixivia para Separação de Metais

Para as etapas de separação dos metais de interesse no lixiviado do catalisador 1 foi empregado o esquema desenvolvido pelo *Grupo de Reciclagem e Resíduos* para catalisadores de gerações antigas de HDT (Valverde Jr. *et al*, 2008).

### 3.4.1 – Separação do molibdênio + vanádio

Com o lixiviado do catalisador 1, obtido no item 3.3.4, foram realizados testes para separação de molibdênio e vanádio através de extração por solvente empregando Alamina 304 (tri-n-octilamina) com extratante e n-heptano como diluente. Inicialmente avaliou-se o pH da solução com fita indicadora universal de pH Merck para verificar se este estava entre 1,5-2,0, faixa adequada para obter a separação de molibdênio e vanádio do lixiviado (Valverde Jr. *et al.*, 2008). Devido à abertura ácida, o pH já se encontrava na condição ótima. Na faixa de pH supracitadas, ambos os elementos estão na forma de oxocátions,  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  e  $[\text{VO}_2]^+$ , ambos de cor amarela, o que justifica a coloração da fase orgânica após o experimento.

Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente, em funil de decantação, com alíquotas de 5,00 mL da solução de lixívia, usando três proporções diferentes de extratante-diluente, porém, mantendo uma razão fase orgânica/fase aquosa 1:1 vol/vol. Na *Tabela 6* estão apresentadas as proporções e os volumes utilizados do extratante e do diluente.

**Tabela 6 – Proporção % v/v e quantidade de volume utilizados nas extrações.**

PROPORÇÃO % v/v	10 %	20 %	40 %
Volume alamina 304/ n-heptano	0,50 mL + 4,50 mL	1,00 mL + 4,00 mL	2,00 mL + 3,00 mL

Para analisar a eficácia do método de separação foram empregados testes analíticos qualitativos para determinação de molibdênio e vanádio em alíquotas das fases orgânica e aquosa da extração.

#### **Teste para Molibdênio (Vogel, 1981):**

Ensaio com solução de tiocianato de amônio: *5 gotas da solução teste + 5 gotas de solução de tiocianato de amônio + adição de uma pequena ponta de espátula com colher de zinco metálico em pó.* Limite de detecção: 0,1 µg de Mo.

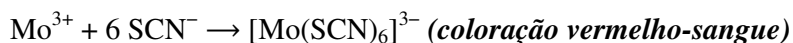
#### **Reações (Harris, 2018):**

- *Em solução acidificada:*  
Íons  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  (*coloração amarela*)

- *Semirreações de oxirredução:*



- *Reação com solução de tiocianato:*

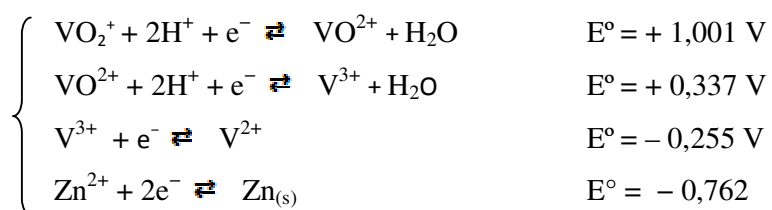


### Teste para Vanádio (Vogel, 1981):

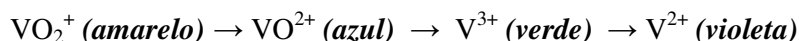
Ensaio com zinco metálico em solução ácida: 5 gotas da solução teste + acidificação com algumas gotas de solução diluída de HCl + adição de uma pequena ponta de espátula com colher de zinco metálico em pó.

### Reações (Harris, 2018):

- *Semirreações de Oxirredução:*



- *Estados de Oxidação em meio ácido:*



Com a extração na proporção que apresentou o melhor resultado qualitativo para a separação de molibdênio e vanádio foi realizada uma nova separação, em escala maior, para dar prosseguimento às etapas de separação de metais. Para esse experimento foram usados como amostra 10,00 mL da solução do lixiviado original e como extratante 2,00 mL de alamina 304 + 8,00 mL de n-heptano.

### 3.4.2 – Reextração do molibidênio

A fase orgânica, contendo molibdênio e vanádio, obtida a partir da extração por solvente descrita no item 3.3.1 foi empregada nos testes para separação de molibdênio. Nos ensaios realizados foram feitas tentativas de extração do molibdênio de volta para a fase aquosa, utilizando solução aquosa de amônia como extratante. O experimento foi conduzido à



temperatura ambiente, em tubo de falcon, em proporção 1:1: alíquota de 2,00 mL da fase orgânica da extração e 2,00 mL da solução de extratante. Para as extrações foram empregadas três concentrações diferentes de solução de hidróxido, que estão mostradas na *Tabela 7*. Os ensaios foram feitos em duplicata.

**Tabela 7 – Concentrações de solução de  $\text{NH}_3$  empregadas para extração de molibdênio.**

ENSAIO	A	B	C
Concentração de $\text{NH}_3$	2 mol L <sup>-1</sup>	4 mol L <sup>-1</sup>	6 mol L <sup>-1</sup>

Para analisar a eficácia do método de separação foram empregados testes analíticos qualitativos para determinação de molibdênio e vanádio em alíquotas das fases orgânica e aquosa da extração. Os ensaios aplicados foram os mesmos descritos no item 3.4.1 deste trabalho.

### 3.4.3 – Separação do alumínio

Depois de realizada a primeira etapa de separação (descrito no item 3.4.1), isolando molibdênio e vanádio, iniciou-se a fase de separação do alumínio presente no refinado. Essa fase aquosa foi transferida para um béquer de teflon e tratada com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 6 mol L<sup>-1</sup> para ajuste até pH ~4. O alumínio precipitou na forma do sal hexafluoraluminato de sódio ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), também conhecido como criolita. O pH da solução foi regulado com o auxílio de fita indicadora universal de pH Merck.

O precipitado obtido foi filtrado por gravidade em papel quantitativo QUANTY de faixa azul e lavado duas vezes com solução de ácido fluorídrico 0,01 mol L<sup>-1</sup> e uma vez com água destilada, durante o processo de filtragem. O sólido teve sua secagem feita em estufa ICAMO – Modelo 3 por 2 h a 100 °C e resfriado em dessecador, sendo pesado em balança analítica SHIMADZU - AUY220 após seu resfriamento.

### 3.4.4 – Separação do níquel

Com a solução obtida no item 3.4.3 foram iniciados os testes para obtenção do níquel presente em solução. O primeiro teste foi feito com extração por solventes orgânicos. Para tal, foram usados três tipos diferentes de extratantes (em n-heptano como diluente): D2EHPA,

(ácido di-2-etil-hexilfosfórico), EHPA (ácido 2-etil-hexilfosfórico) e Cyanex 923 (óxidos de trialquilfosfina). As misturas foram feitas com proporção de 20 % v/v e o pH da solução de refinado foi mantido igual a 4, sendo avaliado com fita indicadora universal de pH Merck. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente, em tubos de ensaio de plástico, com alíquotas de 1,00 mL da solução de refinado e de 5,00 mL da mistura orgânica (razão 5:1 vol/vol de fase orgânica/fase aquosa). Na *Tabela 8* estão apresentados os tipos extratantes e os volumes utilizados de cada componente nas misturas orgânicas testada.

**Tabela 8 – Tipo de extratante e quantidade de volume empregado para cada extração.**

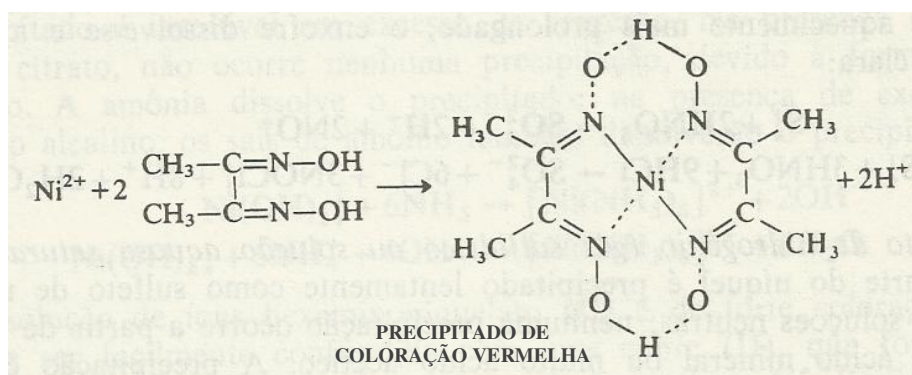
ENSAIO	A	B	C
Volume Extratante/Solvente	1,00 mL D2EHPA + 4,00 mL n-heptano	1,00 mL EHPA + 4,00 mL n-heptano	1,00 mL Cyanex 923 + 4,00 mL n-heptano

Para analisar a eficácia do método de separação foi empregado o teste analítico qualitativo específico para determinação de níquel em alíquotas das fases orgânica e aquosa da extração.

#### Teste para Níquel (Vogel, 1981) :

Ensaio com dimetilglioxima ( $C_4H_8O_2N_2$ ): 5 gotas da solução teste + 5 gotas do reagente dimetilglioxima + 5 gotas de solução diluída de amônia. Limite de detecção: 0,16  $\mu g$  de Ni.

#### Reações:



**Figura 4 – Reação de níquel com dimetilglioxima (Vogel, 1981)**

Dentre os experimentos realizados, o extratante D2EHPA foi o escolhido para dar prosseguimento aos testes de separação de níquel. Foi necessário realizar novamente as etapas descritas nos itens 3.4.1 e 3.4.3 visando à adequação do refinado para a execução dos novos experimentos. Nesta fase foram testadas diferentes proporções de volume de extratante-diluyente na mistura orgânica e avaliadas mudanças no pH do lixiviado antes da extração. Nos experimentos onde houve alteração do pH, o refinado foi inicialmente tratado com solução de hidróxido de sódio  $6 \text{ mol L}^{-1}$  até alcançar o valor de pH desejado. As demais etapas anteriores foram executadas de forma análoga ao que já foi descrito. Os ensaios realizados estão mostrados na *Tabela 9*.

**Tabela 9 – Proporções v/v% de mistura das extrações em diferentes valores de pH.**

ENSAIO	D	E	F	G	H	I	J	K
Proporção % v/v	10 %	15 %	20 %	10 %	15 %	20 %	10 %	15 %
Volume D2EHPA/ n-heptano (mL)	0,50 +	0,75 +	1,00 +	0,50 +	0,75 +	1,00 +	0,50 +	0,75 +
	4,50	4,25	4,00	4,50	4,25	4,00	4,50	4,25
pH refinado	4	4	5	5	5	6	6	6

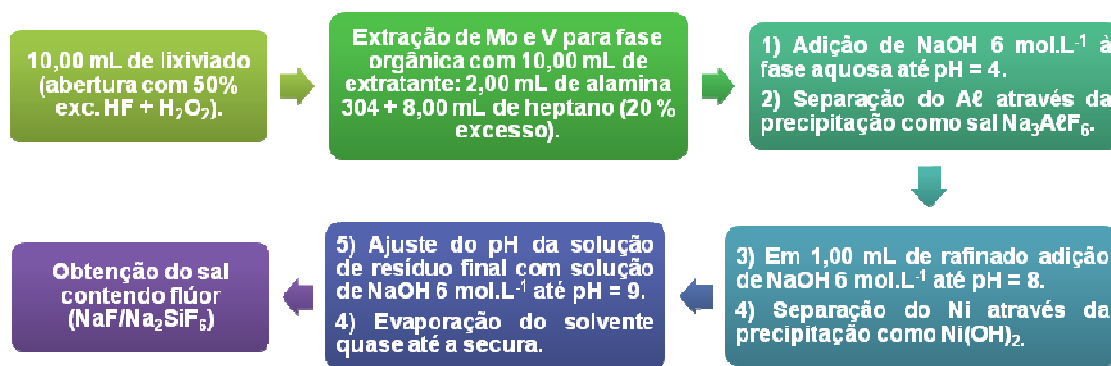
Como a rota de separação de níquel por extração não se mostrou bem sucedida para os catalisadores gastos da geração 2008-2011, optou-se pela separação por precipitação desse elemento. O experimento foi conduzido à temperatura ambiente, em tubo de ensaio de plástico, com uma alíquota de 1,00 mL do refinado original. Em seguida foi adicionada, gota a gota, solução de hidróxido de sódio  $6 \text{ mol L}^{-1}$  até pH 8, regulado com o auxílio de fita indicadora universal de pH Merck. Não houve precipitação imediata, mas ao deixar a solução em repouso por algumas horas surgiu um precipitado verde.

A separação do precipitado foi realizada em centrífuga de bancada Nova Instruments - NI 1811. O precipitado foi lavado com água destilada por três vezes e recentrifugado, sendo separado da água de lavagem ao final de cada processo. Essa água de lavagem foi coletada e armazenada junto com o sobrenadante inicial. O sólido final obtido teve sua secagem feita em estufa ICAMO – Modelo 3 por 2 h a  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e resfriado em dessecador, sendo pesado em balança analítica SHIMADZU - AUY220 após seu resfriamento.

### 3.4.5 – Recuperação do flúor em solução

Após a separação do níquel na forma de hidróxido, a solução residual final (decantado) teve seu pH ajustado até 9 por meio de adição de solução de hidróxido de sódio 6 mol L<sup>-1</sup>. O valor do pH foi regulado com o auxílio de fita indicadora universal de pH Merck. Esse pH foi escolhido porque corresponde àquele de uma solução saturada do NaF (~42 g L<sup>-1</sup> a 25 °C – Vogel, 1981; Lurie, 1978) Em seguida a solução foi colocada para evaporar o solvente em placa de aquecimento e agitação IKA C-MAG HS 7, com o objetivo de isolar o flúor remanescente em forma do sal fluoreto de sódio (NaF). A solução foi evaporada quase até a secura e deixada repousar por 24 h. O sólido obtido foi deixado em dessecador para secar a temperatura ambiente, sendo depois pesado em balança analítica SHIMADZU - AUY220.

Na *Figura 5* é apresentado um esquema resumido das etapas de separação de metais realizadas neste trabalho para os catalisadores gastos da geração 2008-2011:



**Figura 5 - Etapas do procedimento de separação dos metais de interesse no catalisador 1**

### 3.5 – Métodos analíticos

O lixiviado original e o refinado (obtido após a extração de molibdênio + vanádio e a precipitação do alumínio) foram analisados por espectrometria de absorção atômica (AAS) em equipamento Perkin Elmer AAS 3300.

O sólido contendo alumínio, o precipitado verde contendo níquel e o sal de flúor foram analisados por fluorescência de raios X de dispersão de energia (EDFRX) em equipamento Shimadzu XRF 800HS, 20 mA e 40 kV. Curvas de calibração foram estabelecidas para níquel, molibdênio, alumínio, ferro, arsênio, vanádio, fósforo, enxofre,

potássio, cobalto, zinco, bromo, manganês e cálcio, onde as concentrações das amostras-padrão variaram de 0,1 a 10.000 mg/kg. As análises foram realizadas em parceria com o Instituto de Engenharia Nuclear (IEN).

Os sólidos após a queima do coque, o hexafluoroaluminato de sódio e o fluoreto de sódio foram analisados por difração de raios X (DRX). As amostras sólidas foram identificadas por difração de raios X (XRPD, Shimadzu modelo XRD 6000) pelo método de varredura contínua a 20 mA e 40 kV, usando Cu K $\alpha$  como fonte de radiação. Essas análises também foram realizadas em parceria com o Instituto de Engenharia Nuclear (IEN).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Otimização dos parâmetros de queima do coque

Os resultados de caracterização dos catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011) obtidos em trabalho anterior (Pessanha, 2013) indicam que a quantidade de elementos depositados conjuntamente com o coque aumentou significativamente em relação às gerações antigas, sendo reflexo da inserção de aditivos nas fases de exploração e refino (Si) e do tratamento de cargas cada vez mais pesadas (Fe, V, Ca, As, Ni, Cu). O coque tende a ser mais pobre em hidrogênio em ambos os catalisadores.

O estudo da queima de coque nos catalisadores 1 e 2 foi feito a partir da porcentagem de perda de voláteis, calculada através da diferença entre as massas das amostras empregadas antes e depois do procedimento das rampas de aquecimento. As amostras foram calcinadas até apresentarem massa constante. Os resultados obtidos estão apresentados nas *Tabelas 10 e 11*, representando as rampas 1 e 2, respectivamente.

Os números do presente trabalho foram comparados à perda de voláteis de gerações antigas de catalisadores gastos, realizadas em trabalhos anteriores do *Grupo de Reciclagem e Resíduos*. Os dados para a comparação estão mostrados *Tabela 12* (Pessanha, 2013).

**Tabela 1 – Porcentagem da perda em massa de voláteis nos catalisadores 1 e 2 no experimento da 1ª Rampa de Isotermas.**

PERDA DE VOLÁTEIS (% m/m)	Experimento I	Experimento II	Experimento III	Média	Desvio Padrão
Catalisador 1	19,8	19,3	19,6	19,6	0,2
Catalisador 2	30,1	29,1	29,4	29,5	0,5

**Tabela 2 – Porcentagem da perda em massa de voláteis nos catalisadores 1 e 2 no experimento da 2ª Rampa de Isotermas.**

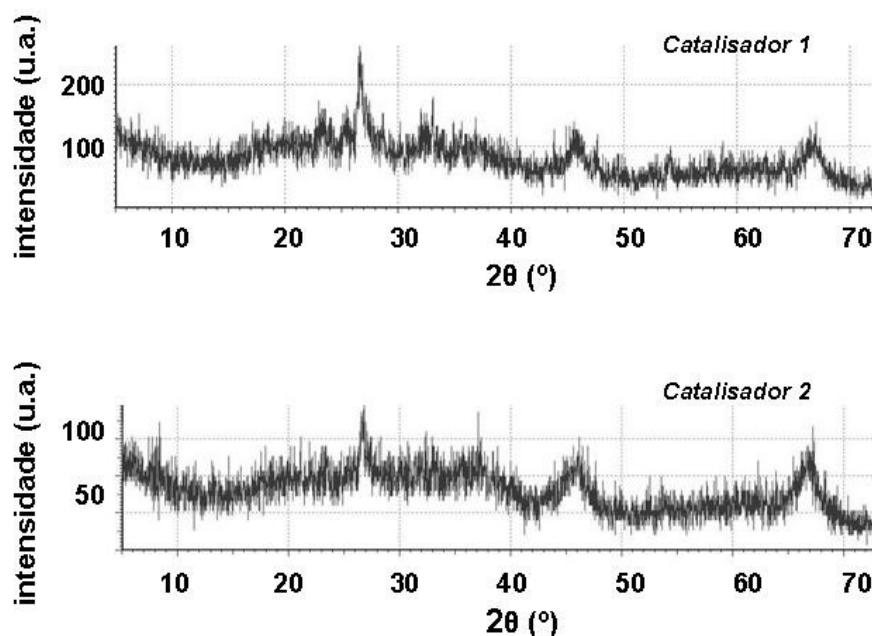
<b>PERDA DE VOLÁTEIS (%m/m)</b>	<b>Experimento I</b>	<b>Experimento II</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Catalisador 1</b>	21,6	25,1	23,4	2,5
<b>Catalisador 2</b>	34,6	34,4	34,5	0,1

**Tabela 3 - Porcentagem da perda de voláteis em catalisadores de gerações anteriores.**

<b>Catalisadores Desativados NiMo/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Perda de Voláteis % (m/m)</b>
<b>1979-1986</b>	13,5
<b>1993-1998</b>	20,0
<b>2003-2008</b>	31,8
<b>2008-2011 (catalisador 2)</b>	26,6

Os valores obtidos para as triplicatas da rampa de aquecimento 1 e as duplicatas da rampa de aquecimento 2 foram concordantes entre si. É importante destacar que experimento da rampa 2 para o catalisador 1 apresentou uma diferença mais acentuada entre os dois valores da duplicata, quando comparado com o resultado dos outros ensaios realizados. Entretanto, mesmo com essa alteração maior nos valores encontrados, eles ainda configuram um resultado com repetibilidade satisfatória.

Fazendo a comparação entre as rampas de aquecimento 1 e 2 é possível observar que a rampa 2 apresentou uma perda de voláteis superior a rampa 1: aproximadamente 4 % de diferença para o catalisador 1 e de 5 % para o catalisador 2. Conhecendo as condições mais drásticas da geração atual, é bastante coerente que o melhor resultado tenha sido o com a temperatura 100 °C mais elevada (600 °C), o que indica que o coque presente é mais refratário. Apesar da calcinação em condições mais enérgicas, todas as amostras calcinadas apresentaram baixa cristalinidade com base nos difratogramas de raios X, como pode ser visto na *Figura 6*.



**Figura 6 – Difratomogramas de raios x dos catalisadores após calcinação para remoção de coque e componentes voláteis**

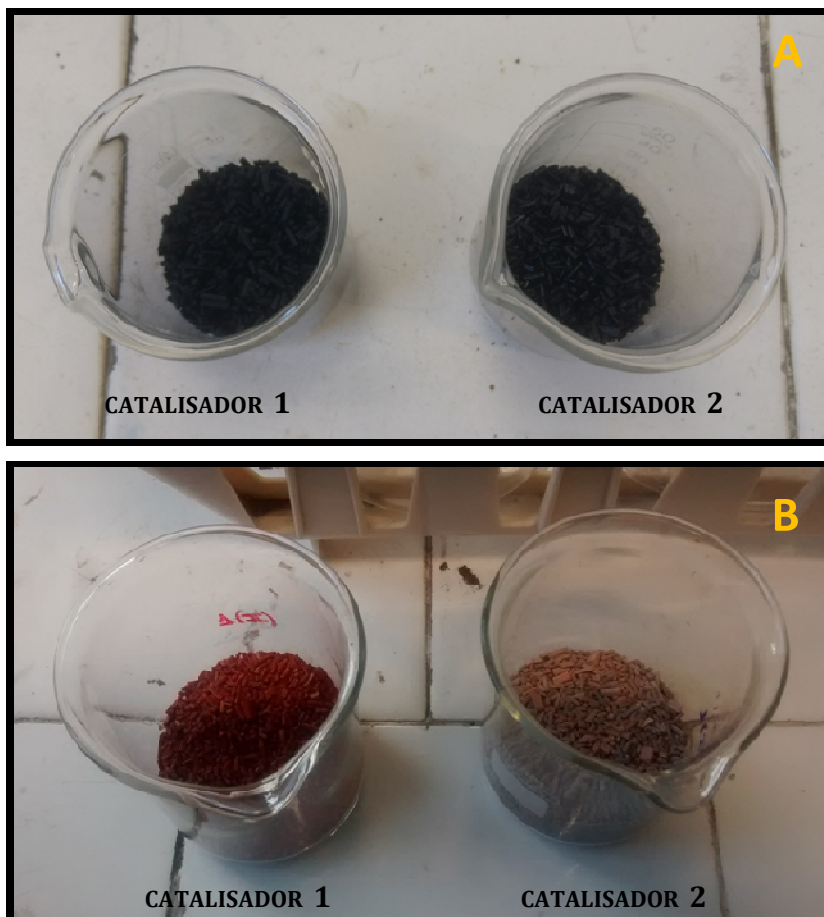
Ambas as rampas mostraram uma perda de voláteis maior para o catalisador do tipo 2. Esse resultado indica que esse catalisador contém uma quantidade maior de coque e voláteis aderido em sua superfície, em comparação as gerações de catalisadores mais antigas, como já indicavam os estudos anteriores de Pessanha (2013). Dentre os voláteis, se destaca o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ): devido ao maior teor de níquel e molibdênio nos catalisadores da última geração, o teor de sulfeto presente na amostra também é mais elevado; e sob oxidação, parte considerável desse sulfeto acaba sendo eliminada na forma de  $\text{SO}_2$ .

Como esperado, os catalisadores da geração atual apresentaram uma porcentagem de perda de voláteis maior em comparação as gerações de catalisadores mais antigas. Isso se deve principalmente ao aumento da severidade das condições operacionais dos processos de HDS para atender as novas regras de legislação vigentes.

Os resultados obtidos foram satisfatórios e apresentaram uma melhora importante na remoção dos componentes voláteis, em comparação do trabalho anterior (Pessanha, 2013) para os catalisadores da geração mais recente.

Na *Figura 7* estão apresentados os catalisadores 1 e 2, respectivamente, antes e depois de passar pelo processo de queima de coque e perda de voláteis. A mudança no aspecto dos

catalisadores após a remoção do coque é muito acentuada, o que reafirma a conclusão anterior da quantidade maior de coque presente na nova geração de catalisadores gastos.



**Figura 7 - Aspecto dos catalisadores gastos 1 e 2, respectivamente, antes (imagem 1) e depois (imagem 2) da queima de coque**

#### **4.2 – Tratamento dos catalisadores via meio ácido**

Para analisar a eficácia dos métodos de abertura em meio ácido foi calculada a porcentagem resíduo insolúvel em cada experimento. O cálculo foi feito através da diferença entre a massa da amostra antes da abertura e a massa do resíduo final obtido após a abertura. O objetivo foi encontrar o meio de abertura que gerasse a menor quantidade de massa de resíduo insolúvel possível, garantindo assim que a maior quantidade possível de metais de interesse ficasse em solução.



#### 4.2.1 – Ácido sulfúrico 9 mol L<sup>-1</sup>

Na *Tabela 13* estão apresentados os resultados para as três aberturas dos catalisadores 1 e 2 feitas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 4 – Porcentagem em massa (% m/m) de resíduo insolúvel em meio sulfúrico nos catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011).**

RESÍDUO INSOLÚVEL (% m/m)		
CATALISADOR	1	2
Experimento I	64,0	72,9
Experimento II	65,2	73,6
Experimento III	64,9	73,5
<i>Média</i>	64,7	73,3
<i>Desvio Padrão</i>	0,6	0,4

Através dos resultados é possível afirmar que a abertura dos catalisadores em meio sulfúrico não foi eficaz para a geração de catalisadores de 2008-2011, visto que as porcentagens de massa insolúvel obtidas foram muito maiores do que o valor tomado como referência para o processamento de catalisadores de gerações mais antigas, em torno de 20-30 % m/m (Valverde Jr. *et al*, 2008).

#### 4.2.2 – Misturas ácidas

Os resultados obtidos com os oito testes de abertura das misturas ácidas estão mostrados nas *Tabelas 14 e 15*. Os experimentos com os diferentes tipos de misturas estão rotulados de A até H, mantendo a relação apresentada na *Tabela 4*, item 3.3.2.

**Tabela 5 – Porcentagem em massa (% m/m) de resíduo insolúvel em diferentes meios de mistura ácida para os catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011) – Experimentos A até D.**

RESÍDUO INSOLÚVEL (% m/m)								
ABERTURA	A		B		C		D	
CATALISADOR	1	2	1	2	1	2	1	2
Experimento I	57,0	34,4	58,2	89,0	69,5	90,7	46,9	36,7
Experimento II	52,2	38,7	59,7	53,7	65,4	54,1	49,4	41,1
<i>Média</i>	54,6	36,6	59,0	71,4	67,4	72,4	48,2	38,9
<i>Desvio Padrão</i>	3,4	3,0	1,1	25,0	2,9	25,9	1,8	3,1

**Tabela 6 - Porcentagem em massa (% m/m) de resíduo insolúvel em diferentes meios de mistura ácida para os catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011) – Experimentos E até H.**

RESÍDUO INSOLÚVEL (% m/m)								
ABERTURA	E		F		G		H	
CATALISADOR	1	2	1	2	1	2	1	2
<b>Experimento I</b>	51,3	52,3	74,5	60,1	82,6	55,4	95,5	79,3
<b>Experimento II</b>	43,1	51,0	49,1	63,4	83,7	50,9	97,9	76,4
<i>Média</i>	47,2	51,6	61,8	61,6	83,2	53,2	96,7	77,8
<i>Desvio Padrão</i>	5,8	0,9	18,0	2,3	0,8	3,2	1,7	2,0

A adição de água ao final do processo de digestão foi incluída na rota experimental após a realização das aberturas B e C, a fim de evitar a cristalização do sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18H<sub>2</sub>O), possível responsável pelos resultados discrepantes observados para o catalisador 2.

As aberturas que mostraram os melhores resultados foram: A, D e E, com menor quantidade de resíduo final e com boa repetibilidade entre suas duplicatas (com um desvio padrão relativamente pequeno). Entre elas, a abertura A foi a que apresentou a melhor resposta para o catalisador 2; enquanto a abertura D se mostrou mais efetiva para o catalisador 1, tendo também com uma boa resposta para o catalisador 2. Considerando os dois catalisadores, a abertura D foi a que apresentou o melhor resultado geral.

As misturas G e H também apresentaram respostas coerentes para os dois ensaios, mas seu resultado de porcentagem de resíduo insolúvel não foi satisfatório. No caso das aberturas B e C, o valor discrepante apresentado para o catalisador 2 possivelmente foi devido ao problema da água incorporada ao resíduo insolúvel, já apresentado anteriormente. Para o resultado da abertura F (no caso do catalisador 1) não foi possível encontrar uma explicação para os valores discordantes obtidos, mas não houve interesse em repetir o experimento para conhecer o resultado verdadeiro pois as quantidades de resíduo insolúvel encontradas estavam muito acima do desejado.

Apesar da notável melhora apresentada nos valores de fração insolúvel para as aberturas de misturas ácidas em relação às aberturas em meio sulfúrico, esses resultados ainda estão distantes do valor tomado como referência, em torno de 20-30 % m/m (Valverde Jr. *et al.*, 2008). Sendo assim, a abertura com misturas ácidas não mostrou um resultado satisfatório para este trabalho.

#### 4.2.3 – Ácido fluorídrico concentrado (20 mol L<sup>-1</sup>, 40 % m/m)

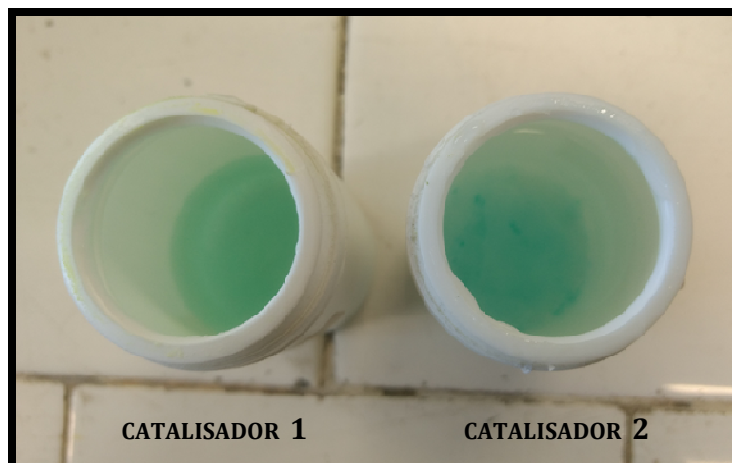
Os resultados obtidos com os seis ensaios de abertura com ácido fluorídrico concentrado e peróxido de hidrogênio como coadjuvante estão mostrados na *Tabela 16*. Os experimentos com as diferentes proporções de ácido fluorídrico estão rotulados de A a F, mantendo a relação apresentada na *Tabela 5*, item 3.3.3.

**Tabela 7 - Porcentagem em massa (% m/m) de resíduo insolúvel em meio de HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos catalisadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2008-2011).**

RESÍDUO INSOLÚVEL (% m/m)												
ABERTURA	A		B		C		D		E		F	
CATALISADOR	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<b>Experimento I</b>	99,3	40,5	90,9	16,8	62,1	3,43	14,8	2,37	11,4	0,24	4,99	0,28
<b>Experimento II</b>	94,6	44,0	93,3	17,6	63,0	3,19	13,2	2,48	10,7	0,30	5,26	0,21
<i>Média</i>	97,0	42,3	92,1	17,2	62,6	3,31	14,0	2,43	11,1	0,27	5,13	0,25
<i>Desvio Padrão</i>	3,3	2,5	1,7	0,6	0,6	0,17	1,1	0,08	0,5	0,04	0,19	0,05

A partir da *Tabela 16* é possível verificar que os melhores resultados foram obtidos conforme se aumentava o excesso de ácido fluorídrico, havendo uma redução significativa da fração insolúvel. Assim, a abertura F (com 50 % de excesso de HF) foi a que apresentou a melhor resposta para ambos os catalisadores. As quantidades de resíduo insolúvel alcançadas com a abertura F estão próximas do previsto para este tipo de abertura (precipitados de CaF<sub>2</sub> e, talvez, Ca<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>), o que faz deste procedimento um método aplicável a uma amostra multicomplemente. Com esses resultados chegou-se à otimização da etapa de abertura dos catalisadores, sendo possível dar início à aplicação de metodologias analíticas para separação dos elementos presentes na lixívia fluorídrica.

Na *Figura 8* estão apresentadas as lixívias das aberturas com 50 % de excesso de HF (melhor condição operacional) para os catalisadores 1 e 2. A coloração esverdeada encontrada se da possivelmente devido ao níquel presente em solução.



**Figura 8 – Soluções da lixívia de abertura com 50 % de excesso de HF para os catalisadores 1 e 2, respectivamente**

### **4.3 – Tratamento da lixívia para separação de metais**

A etapa de separação dos metais de interesse foi feita aplicando a abertura fluorídrica que apresentou o melhor resultado nos experimentos realizados no item 3.3.3: 50 % de excesso HF + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A massa inicial de catalisador empregada foi maior em relação aos ensaios anteriores, visando uma quantidade superior de lixívia para ser trabalhada. Nessa fase do trabalho foi utilizado apenas o catalisador 1 para realizar os experimentos. Isso foi possível tendo em vista que na parte de tratamento da lixívia para separação de metais (após a abertura) os resultados obtidos para um catalisador são extensíveis para o outro devido às semelhanças em suas composições (Valverde Jr. *et al*, 2008).

#### **4.3.1 – Separação do molibdênio + vanádio**

Os testes para separação de molibdênio e vanádio da fase aquosa do lixiviado foram feitos através da extração com Alamina 304 em n-heptano. Entre as três proporções testadas a extração com 20 % v/v, pH entre 1,5-2,0, em temperatura ambiente e com razão 1:1 de fase orgânica/fase aquosa foi a que se mostrou mais eficiente na separação dos dois metais para a fase orgânica. A *Figura 9* mostra as fases aquosa e orgânica, já separadas, obtidas através da extração com 20 % v/v. A coloração esverdeada apresentada na fase aquosa da extração é

proveniente dos íons de níquel em solução. Já a coloração amarela presente na fase orgânica é devido à cor característica dos oxocátions de molibdênio e vanádio extraídos.

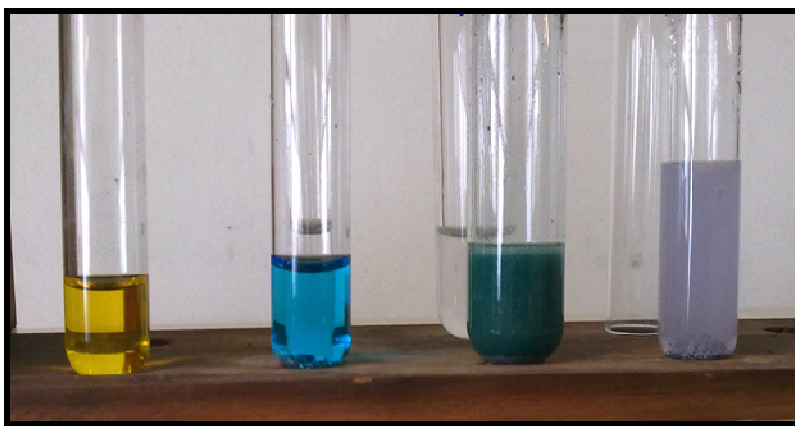


**Figura 9** – Fase aquosa e fase orgânica, respectivamente, da extração 20 % v/v de Alamina 304 em n-heptano

A eficácia do método foi analisada através dos testes qualitativos descritos no item 3.4.1. Na fase orgânica o teste característico para molibdênio mostrou resultado positivo, com o surgimento de uma coloração vermelho-sangue em solução devido a formação do íon hexatiocianatomolibdato (III) ( $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ). O teste para vanádio também confirmou a presença do metal na fase orgânica: observou-se a troca de coloração na solução, devido à redução dos íons de vanádio, primeiro para azul (íons  $\text{VO}^{2+}$ ), depois para verde (íons  $\text{V}^{3+}$ ) e finalmente chegando à cor violeta (íons  $\text{V}^{2+}$ ). Ensaio positivo para determinação de molibdênio e vanádio estão apresentados nas *Figura 10 e 11*, respectivamente, para fins de ilustração. Os mesmos testes foram realizados para a fase aquosa da extração, apresentando resultado negativo (ausência das colorações características de positivo para cada metal); o que indica que a concentração de molibdênio e vanádio na solução é menor que o limite de detecção do método.



**Figura 10** – Ensaio positivo para molibdênio com solução de tiocianato de amônio



**Figura 11** – Ensaio positivo para vanádio com zinco metálico em meio ácido

#### 4.3.2 – Reextração do molibdênio

Os experimentos realizados em diferentes concentrações de amônia não foram eficazes em obter a reextração completa do molibdênio para a fase aquosa. Os ensaios qualitativos para determinação de molibdênio apresentaram resultado positivo para ambas as fases, quando em concentrações 2 ou 4 mol L<sup>-1</sup> de NH<sub>3(aq)</sub>. O vanádio não precipitou como metavanadato (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>), cuja solubilidade em água é mínima em pH 7; durante a execução do experimento, não se conseguiu ajustar o pH em 7 mediante adição de solução diluída de um ácido forte (como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): a solução tomava uma cor amarela característica dos oxocátions de Mo(VI) [MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>] e V(V) [VO<sub>2</sub><sup>+</sup>]. Ao se empregar solução mais concentrada de

amônia, formou-se uma emulsão esbranquiçada, que não se desfez mesmo após 24 h em repouso, mostrando a ineficácia desse procedimento.

A etapa de separação molibdênio-vanádio apresentou muitas dificuldades, e, apesar das diversas tentativas, não pode ser concluída com sucesso neste trabalho. Tal premissa mostrou ser necessário um estudo mais aprofundado da separação entre esses elementos e, devido a isso, sua investigação terá de ser conduzida em projetos futuros.

#### 4.3.3 – Separação do alumínio

Os resultados da análise por espectrometria de absorção atômica (AAS) do lixiviado original e do refinado (obtido após a extração do molibdênio e precipitação do sal de alumínio) estão mostrados na *Tabela 17*. O hexafluoroaluminato de sódio foi analisado por fluorescência de raios X de dispersão de energia (EDFRX) e está apresentado na *Tabela 18*.

**Tabela 8 – Resultados da análise por AAS do lixiviado original e do refinado.**

AMOSTRA	Mo (g L <sup>-1</sup> )	V (g L <sup>-1</sup> )	Ni (g L <sup>-1</sup> )	Al (g L <sup>-1</sup> )	Fe (g L <sup>-1</sup> )
Lixiviado	17,4	0,2	4,0	22,0	0,8
Rafinado	< L.D.	< L.D.	3,8	1,0	< L.D.

**Tabela 9 - Resultados da análise por EDFRX do sólido Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.**

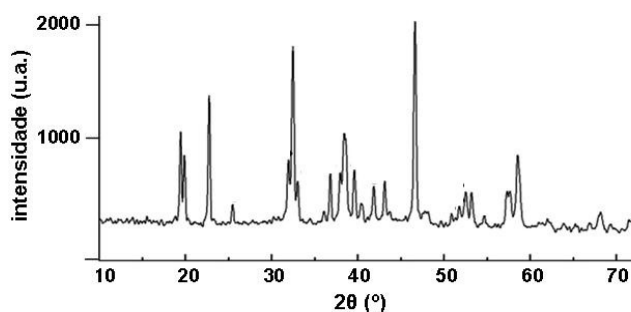
ELEMENTOS PRESENTES (% m/m)							
Mo	V	Ni	Al	Fe	As	Na	F
< L.D.	< L.D.	< L.D.	12,9	0,9	< L.D.	32,3	53,9

Avaliando os resultados mostrados na *Tabela 17* é possível constatar que todo o molibdênio e o vanádio encontrado originalmente na solução de lixívia não estão presentes em quantidades apreciáveis no refinado. Esse fato reafirma o resultado encontrado através dos ensaios qualitativos para detecção de molibdênio e vanádio, discutido no item 4.3.1, de que os dois metais foram extraídos para fase orgânica com sucesso. Além disso, o refinado apresenta uma quantidade muito menor de alumínio em sua composição se comparado ao lixiviado inicial. Isso mostra que o alumínio foi recuperado quase em sua totalidade através da etapa de precipitação. Em relação à quantidade de níquel o refinado mantém praticamente toda a

concentração inicial presente no lixiviado original, mostrando que os íons de níquel permanecem em solução mesmo após a retirada do alumínio.

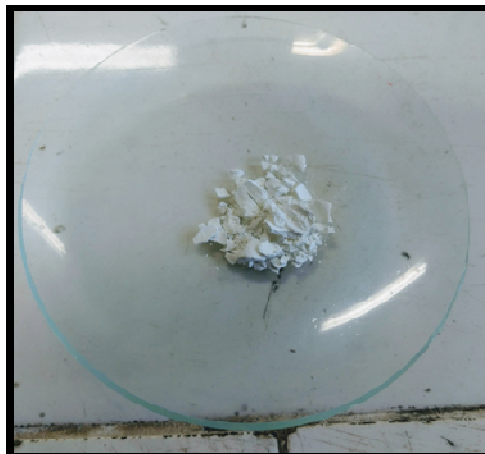
Na *Tabela 18* estão apresentados os resultados da composição do precipitado obtido pela adição de solução de NaOH 6 mol L<sup>-1</sup> até pH 4 na fase aquosa proveniente da extração de molibdênio e vanádio. Como esperado o sólido analisado se tratava do hexafluoroaluminato de sódio, também conhecido como criolita, fato esse confirmado pelo difratograma da *Figura 12*. A composição do precipitado obtido é concordante com a composição teórica para a criolita, que é de 32,41% m/m de Na; 13,01% m/m de Al e 54,28% m/m de F (Banco de Dados de Rochas e Minerais – Museu Heinz Ebert, 2018). Além dos elementos presentes na composição da criolita: alumínio, fluor e sódio, o sólido também continha um pouco de ferro, que coprecipitou na forma de hexafluoroferrato de sódio (Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>). Tal informação indica que a precipitação em meio de hidróxido de sódio permite não apenas a separação do alumínio, mas também a do ferro (na forma de íons Fe<sup>3+</sup>) contido em solução, possivelmente devido as semelhança químicas entre os dois metais.

A quantidade de níquel, molibdênio e vanádio presente no sólido analisado não foi apreciável, revelando que a separação de alumínio e ferro dos demais metais da lixívia foi bem sucedida. O composto obtido através dos experimentos está apresentado na *Figura 13*.



**Figura 12 - Difratograma do sólido obtido após a separação do alumínio. Os picos correspondem à criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)**

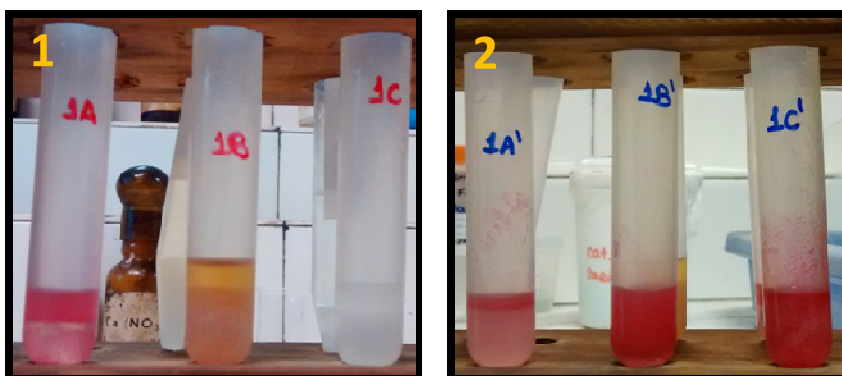




**Figura 13 – Precipitado de hexafluoroaluminato de sódio + hexafluoroferrato de sódio**

#### 4.3.4 – Separação do níquel

Os resultados dos testes de separação de níquel através da extração por solventes orgânicos estão apresentados na *Figura 14*. O teste qualitativo específico para detecção de níquel em solução exibe uma coloração vermelho intensa como positivo devido à formação do precipitado de dimetilglioxima de níquel. O resultado que representaria uma extração bem sucedida seria o teste positivo na fase orgânica e o teste negativo na fase aquosa.



**Figura 14 – Na imagem 1 aparecem os resultados do teste de determinação de níquel para as fases orgânicas da extração. Na imagem 2 estão os resultados para as fases aquosas. As legendas representam: 1A – D2EHPA; 1B – EHPA; 1C – Cyanex 923**

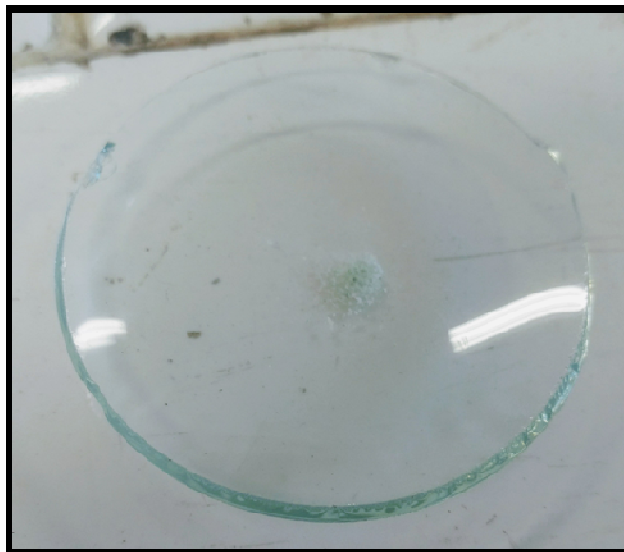
Como pode ser observado através da *Figura 14*, os extratantes EHPA e Cyanex 923 não obtiveram sucesso na extração de níquel. Apenas a extração com D2EHPA apresentou o resultado positivo para presença de níquel na fase orgânica. Todas as fases aquosas apresentaram resultado positivo para níquel, sendo que o teste com o extratante D2EHPA apresentou uma coloração menos intensa, indicando uma quantidade menor de níquel presente em solução. Como apenas o teste com D2EHPA se mostrou aplicável para extração do níquel, esse extratante foi o escolhido para a realização de testes posteriores em outras condições.

Apesar do extratante D2EHPA inicialmente ter apresentado o melhor resultado para extração de níquel, os testes realizados posteriormente em diferentes proporções de volume de extratante/solvente e em variados pHs não foram eficazes em obter a extração total do níquel em fase orgânica. Sendo assim, depois de muitas tentativas para obter a separação de níquel por extração não sendo bem sucedidas, optou-se pela separação por precipitação na forma de hidróxido. O resultado obtido para o sólido de níquel através da análise de EDFRX está apresentado na *Tabela 19*.

**Tabela 10 – Resultados da análise química contendo sólido de níquel em % m/m.**

ELEMENTOS PRESENTES (% m/m)										
NiO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MnO
56,438	15,987	12,921	10,149	0,778	0,137	0,646	0,542	0,526	0,513	0,233

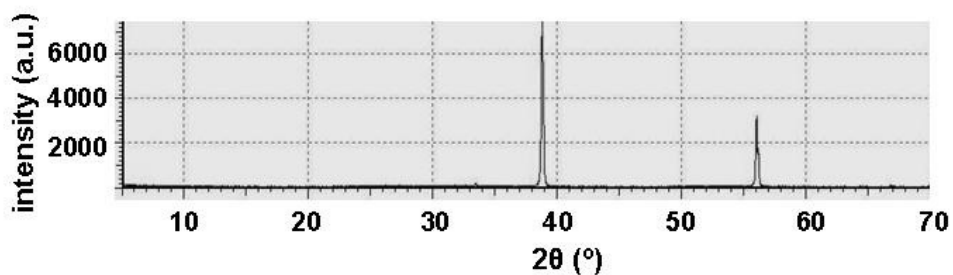
É possível observar que mais da metade da composição do sólido obtido está na forma de óxido de níquel (NiO). Além disso, esse sólido contém ainda alguma quantidade residual de metais já separados em outras etapas: molibdênio, vanádio e ferro. A análise mostra ainda outros elementos, como cobalto, zinco e manganês, todos em pequenas quantidades frente ao níquel. Dentre os compostos de níquel presentes estão, provavelmente, o fosfato (Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) e o arseniato (Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), mais insolúveis do que o hidróxido Ni(OH)<sub>2</sub> (Lurie, 1978). Como a quantidade de P e As é inferior à estequiometria dos dois precipitados, o excedente de Ni(II) estará precipitado na forma de hidróxido, mais insolúvel que vanadato e molibdato (Luire, 1978). O certo é que este sólido, mostrado na *Figura 15*, contém uma mistura complexa de precipitados.



**Figura 15 – Precipitado contendo níquel.**

#### **4.3.5 – Recuperação do flúor em solução**

O flúor remanescente em solução após a separação de todos os metais na lixívia foi recuperado na forma de um precipitado branco. A análise desse sólido foi feita por DRX e está apresentada na *Figura 16*.

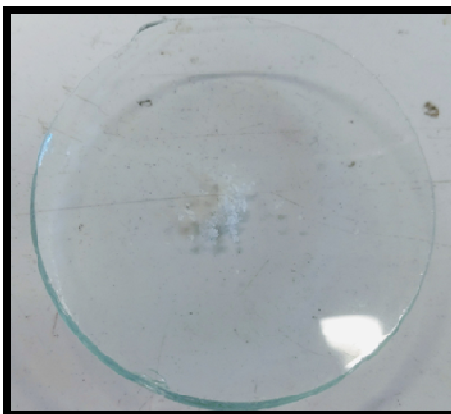


**Figura 16 – Difratoograma do sólido obtido após a separação de molibdênio, vanádio, alumínio e níquel**

O difratograma mostra os picos característicos para o composto fluoreto de sódio, confirmando que o sólido branco obtido realmente se trata do sal esperado. Outro dado que confirma essa premissa é a análise por fluorescência de raios x: 54,42 % m/m de Na e 45,08 % m/m de F, valores inteiramente concordantes com o teórico (54,77 e 45,23% m/m,

respectivamente). Há ainda pequena quantidade de silício (0,50 % m/m), sugerindo que este elemento deve estar na forma de hexafluorossilicato de sódio,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (Lima et al., 2005).

A maior parte dos elementos presentes no refinado foi carregado para o precipitado contendo níquel no momento da neutralização (item 4.3.4). O sólido obtido na parte experimental está mostrado na *Figura 17*.



**Figura 17 – Sólido (fluoreto de sódio) obtido pela evaporação da solução final.**

## 5. CONCLUSÃO

O processamento de catalisadores submetidos a condições drásticas de *ultra-deep HDS* foi consideravelmente dificultado pelas características refratárias do coque e da maior deposição de elementos sobre o catalisador. Somente mediante lixiviação com excesso de ácido fluorídrico na presença de peróxido de hidrogênio é que foi possível dissolver quase a totalidade das amostras, após 2 h a ~60 °C.

O fracionamento do lixiviado fluorídrico foi obtido mediante uma combinação de técnicas de extração por solvente (molibdênio, vanádio), precipitação seletiva (alumínio, ferro) e precipitação do níquel mediante neutralização da solução. O precipitado contendo níquel carregou consigo a quase totalidade dos componentes presentes em pequenas quantidades nos lixiviados, além do fósforo presente no suporte. Como esse precipitado não foi processado no presente trabalho, sugere-se em trabalhos futuros que se obtenha a partir desse sólido bruto o níquel na forma de um composto bem definido.

A concentração das impurezas juntamente com o níquel trouxe como vantagem a obtenção do fluoreto de sódio, contendo pequenas quantidades de silício, mediante evaporação da solução neutralizada. Esse fato é relevante na medida em que é grandemente reduzida a geração de resíduos finais de processo, ao mesmo tempo em que o flúor é isolado na forma de um produto de valor comercial.

Reforça-se a necessidade de reestudar a separação do molibdênio e do vanádio extraídos pela Alamina 304, sendo desejável que o vanádio (componente menor) seja removido primeiramente (*scrubbing*), seguido da reextração do molibdênio (*stripping*).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. **Óleo Diesel**. Brasil, 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 2 abr 2018.

BUSNARDO, R. G.; BUSNARDO, N. G.; SALVATO, N. G.; AFONSO, J. C.; Processing of spent NiMo and CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts via fusion with KHSO<sub>4</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. B139, p. 391–398, 2006.

EPA – Environmental Protection Agency. Ignitable and Combustible wastes K171 and K 172. Federal Register v. 174, 14345-14347, 2007.

FERREIRA, P. F.; SÉRVULO, E. F. C.; COSTA, A. C. A; FERREIRA, D. M.; GODOY, M. L. D. P.; OLIVEIRA, F. J. S.; Biorecovery of metals from a spent diesel hydrodesulfurization catalyst employing acidithiobacillus thiooxidans FG-01. *Brazilian Journal*, v. 34, nº1, p. 119-129, 2017.

GAO, Q; Ofosu, T. N. K.; MA, S; KOMVOKIS, V. G.; WILLIAMS, C. T.; SEGAWA, K.; Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 164, nº. 1, p. 538-543, 2011.

HARRIS, D. C.; **Análise Química Quantitativa**, 9<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

KOIZUMI, N.; URABE, Y.; INAMURA, K.; ITOH, T; YAMADA, M.; Investigation of carbonaceous compounds deposited on NiMo catalyst used for ultra-deep hydrodesulfurization of gas oil by means of temperature-programmed oxidation and Raman spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 106, nº 1-4, p. 211–218, 2005.

LIMA, T. S.; CAMPOS, P. C.; AFONSO, J. C.; Metals recovery from spent hydrotreatment catalysts in a fluoride-bearing medium. **Hydrometallurgy**, v. 80, nº 3, p. 211-219, 2005.

LURIE, J.; **Handbook of Analytical Chemistry**. 3<sup>rd</sup> ed. Moscow: Mir, 1978.

MARAFI, M.; RANA, M. S.; Refining Waste Spent Hydroprocessing Catalyst and their Metal Recovery. **International Journal of Energy and Environmental Engineering**, v. 11, n° 10, p. 901-905, 2017.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. Spent catalyst waste management: A review: Part I - Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, n° 6, p. 859–873, 2008.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A.; Studies on recycling and utilization of spend residue hydroprocessing catalysts. **Applied Catalysis B**, v. 71, 199-206, 2007.

MUSEU DE MINERAIS, MINÉRIOS E ROCHAS HEINZ EBERT. **Banco de Dados de Rochas e Minerais**. São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/banco-de-dados/>>

NAGIB, S.; HAMEEDA, R. S.; Recovery of vanadium from hydrodesulfurization waste catalyst using calix[4]resorcinarenes. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 10, n° 4, 210-215, 2017.

PEREIRA, A. L.; SILVA, C. N.; AFONSO, J. C.; The importance of pre-treatment of spent hydrotreating catalysts. **Química Nova**, v. 34, n° 1, p. 145-150, 2011.

PESSANHA, T. M. **Processamento de Catalisadores Gastos de Unidade de Hidrodessulfurização Profunda (Ultra-Deep HDS)**. 2013. *Monografia de Conclusão de Curso* – Departamento de Química Analítica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

STANISLAUS, A.; COOPER, B. H.; Aromatic Hydrogenation Catalysis: a Review. **Catalysis Reviews Science Engineering**, v. 36, n° 1, p. 75–83, 1994.

VALVERDE JR, I. M.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C.; Hydrometallurgical route to recover molybdenum, nickel, cobalt and aluminum from spent hydrotreating catalysts in sulphuric acid medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n° 2-3, p. 310-317, 2008.

VOGEL, A. I.; **Química Analítica Qualitativa**, 5<sup>a</sup> ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981.