

FRANCO GARJULLI

**Reciclagem de catalisador petroquímico a base de
óxido de cobalto misto**

São Paulo

2021

FRANCO GARJULLI

**Reciclagem de catalisador petroquímico a base de óxido de cobalto
misto**

Versão Corrigida

Dissertação apresentado à escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Denise Croce Romano Espinosa

Co-orientador: Prof. Dr. Jorge Luís Coleti

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Garjulli, Franco

Reciclagem de catalisador petroquímico a base de óxido de cobalto misto /
F. Garjulli -- versão corr. -- São Paulo, 2021.
117 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Reciclagem de catalisador 2.Redução de óxido de cobalto 3.Estudo cinético 4.Óxido de cobalto misto I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Agradecimentos

À minha família que sempre me apoiou para tornar possível que eu realize cada um dos meus sonhos. Em especial aos meus pais Claudio Garjulli e Cleise Zolin Garjulli, que sempre permitiram ser livre para decidir e me tornaram maduro o suficiente para viver com as minhas escolhas.

À minha irmã, Julia Garjulli, por construir junto comigo um mundo que é só nosso.

À Profa. Dra. Denise Crocce Romano Espinosa, pela orientação, pelo apoio, pelas longas conversas e por cada oportunidade.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, por sempre me incentivar a fazer mais, ser mais e desejar mais.

Ao Dr. Jorge Luis Coleti, por mostrar que não existem problemas que não tem solução.

Aos meus companheiros de casa José Helber Vinco e Ualisson Bellon, com quem discuto a idade do universo, choro as dores do dia e compartilho as mais sinceras risadas.

À Ana Eluiza Esther Da Cunha Domingos por viver cada dia dessa aventura comigo, e estar lá, mesmo que de longe, para tudo que eu precisei.

Aos meus amigos Rafael Giuga Borba de Melo, Nayara Gomes, Juliana Mendes, Miguel Antonio Soplín Pastor, Érika Pinheiro, Jonathan Vinhal e Pedro Godoy que conheci no LAREX e já levo como amigos para vida.

Aos meus colegas do LAREX em especial: Jaqueline Benvenuti, Amilton Botelho Junior, Isabela Falconi, Thamiris Martins, Rafael Piumatti, Caroline Fantato e Gabriel Manfredi, que tornam cada dia único.

Aos meus amigos Thomas Ribeiro de Castro Paiva, Mariana Orefice e Seifu Yagni Neto, que a mais de 10 anos me escutam e me apoiam.

À Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial (EMBRAPII) e empresa Silcon Ambiental, pela oportunidade de construir um trabalho que me desenvolveu não só como pesquisador, mas também como ser humano.

*“Existem dois tipos de pessoa na humanidade: pessoas sábias que sabem que são tolas,
e tolas que pensam que são sábias.”*

-Sócrates

Resumo

Catalisadores heterogêneos são comumente formados por metais ou óxidos metálicos associados a componentes estruturais. Em alguns casos, todo o catalisador pode ser estruturado do mesmo material, é o caso dos catalisadores nanoestruturados de óxido de cobalto. O cobalto é um metal crítico que apresenta risco de fornecimento primário e, portanto, o estudo de fontes de obtenção secundária e sua reciclagem são interessantes. Catalisadores exauridos de óxidos de cobalto apresentam em sua composição, além dos óxidos de cobalto, material residual do processo que catalisou, como óleos orgânicos ou fuligem. Sendo assim, esse trabalho se propôs a estudar um processo de reciclagem deste resíduo para a obtenção de cobalto metálico. Para tanto, foi feita a caracterização do resíduo e o estudo de rotas de redução para o cobalto, contemplando o estudo da cinética dessas reações. O catalisador é formado pela mistura de óxidos de cobalto (II) e misto ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$) que correspondem a 98,9% da sua massa, o restante é umidade e matéria orgânica que correspondem a 0,4% e 0,7%, respectivamente. O processo de redução acontece em duas etapas, na primeira o cobalto (III), presente no óxido misto, reduz a cobalto (II) e na segunda o cobalto (II) reduz a cobalto metálico. Outros fenômenos térmicos que afetam a velocidade da redução são: a sinterização do catalisador que ocorre a partir de 700°C e a decomposição do óxido misto a óxido (II) que ocorre a partir de 900 °C. O primeiro redutor utilizado foi uma mistura de hidrogênio (5%) e argônio (95%), que foi estudado na faixa de 300 até 700°C e vazões de 2,5 até 13,5 mL/min, tendo seu melhor resultado a 500°C e 13,5 mL/min, com tempo para redução completa de 30 min. O segundo redutor foi uma mistura de monóxido de carbono (10%) e dióxido de carbono (90%), numa faixa de temperatura de 550 até 900°C e vazões de 5 até 15 mL/min. Para avaliação das reduções com monóxido de carbono, os ensaios foram divididos em dois grupos 550-650°C e 700-900°C devido à sinterização. O estudo cinético, através do método do tempo reduzido, foi feito para cada uma das reações. Tendo como mecanismo de controle para ambas, difusão na camada sólido-gás. Não foi possível realizar o estudo cinético no grupo de 700-900°C com monóxido de carbono, uma vez que a decomposição do óxido tem uma cinética totalmente diferente das reduções. Todo o material oriundo da redução foi analisado por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, não mostrando sinais de óxidos ou carbono precipitado, sendo, portanto, cobalto metálico.

Palavras-Chave: Reciclagem de catalisador, Redução de óxido de cobalto, Estudo cinético, Óxido de cobalto misto.

Abstract

Heterogeneous catalysts are commonly formed by metals or metallic oxides associated with structural components. In some cases, the entire catalyst can be structured from the same material, as is the case with nanostructured cobalt oxide catalysts. Cobalt is a critical metal that poses a risk of primary supply and, therefore, the study of secondary sources and its recycling are interesting. Exhausted cobalt oxide catalysts present in their composition, in addition to cobalt oxides, residual material from the catalyzed process, such as organic oils or soot. Thus, this work proposed to study a recycling process for this waste to obtain metallic cobalt. Therefore, the characterization of the residue and the study of reduction routes for cobalt were carried out, contemplating the study of the kinetics of these reactions. The catalyst is formed by a mixture of cobalt (II) and mixed oxides ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_3\text{O}_4$) which correspond to 98.9% of its mass, the rest is moisture and organic matter which correspond to 0.4% and 0.7%, respectively. The reduction process takes place in two stages, in the first, cobalt (III), present in the mixed oxide, reduces to cobalt (II), and in the second, cobalt (II) reduces to metallic cobalt. Other thermal phenomena that affect the speed of reduction are: catalyst sintering that occurs from 700°C onwards and the decomposition of mixed oxide to oxide (II) that occurs from 900°C onwards. The first reducer used was a mixture of hydrogen (5%) and argon (95%), which was studied in the range of 300 to 700°C and flow rates from 2.5 to 13.5 mL/min, with its best result being 500°C and 13.5 mL/min, with time to complete reduction of 30 min. The second reducer was a mixture of carbon monoxide (10%) and carbon dioxide (90%), in a temperature range from 550 to 900°C, and flow rates from 5 to 15 mL/min. To evaluate carbon monoxide reductions, the tests were divided into two groups 550-650°C and 700-900°C due to sintering. The kinetic study, through the reduced time method, was carried out for each one of the reactions. Having as a control mechanism for both, diffusion in the solid-gas layer. It was not possible to carry out the kinetic study in the 700-900°C group with carbon monoxide, as the oxide decomposition has different kinetics from the reductions. All material from the reduction was analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, showing no signs of oxides or precipitated carbon, being, therefore, metallic cobalt.

Key words: Catalyst recycling, Cobalt oxide reduction, Kinetic study, Mixed cobalt oxide

Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama clássico de Ellingham	24
Figura 2. Mecanismos de reação para oxidação de monóxido de carbono em uma superfície de óxido de cobalto.....	30
Figura 3. Representação das etapas da reação sólido-gás, sendo elas (A) Transporte do reagente gasoso da camada gasosa para superfície do sólido; (B) Difusão do reagente gasoso pela camada de produto formada até o material que ainda não reagiu; (C) Reação do reagente gasoso com o sólido; (D) difusão do produto gasoso através da camada de produto sólido formado; (E) Transporte do produto gasoso para a corrente gasosa.	34
Figura 4. Catalisador exaurido do processo de oxidação catalítica do monóxido de carbono.	46
Figura 5. Técnicas utilizadas para caracterização do catalisador exaurido de óxido de cobalto.....	47
Figura 6. Relação dos parâmetros avaliados para as reduções em balança termogravimétrica utilizando hidrogênio e monóxido de carbono.	52
Figura 7. Codificação dos ensaios na balança termogravimétrica.	53
Figura 8. Forno tubular utilizado para os ensaios de interrupção da redução, a fim de se avaliar o sequenciamento das reações.	55
Figura 9. Catalisador exaurido de cobalto, estudado nesse trabalho, em escala.	60
Figura 10. Difratoograma do catalisador exaurido não calcinado.....	62
Figura 11. Difratoograma do catalisador exaurido calcinado.....	62
Figura 12. Imagem de elétrons retro-espalhados do catalisador calcinado, mostrando a superfície porosa com os grãos aglomerados.....	63
Figura 13. Espectro EDS da região mostrada na Figura 12.....	64
Figura 14. Distribuição granulométrica cumulativa da amostra bruta de catalisador exaurido de cobalto.....	65
Figura 15. Ensaio de Redução com Hidrogênio, a 300 °C, curva de perda de massa (TG) e TDG, evidenciando que o processo de redução acontece em duas etapas.	66
Figura 16. Difratoograma do catalisador bruto e do material reduzido com monóxido de carbono a 600 °C (15,90 e após a redução completa).....	67

Figura 17. Diagrama de Ellingham construído para os óxidos de cobalto (II) e óxido de cobalto misto.	68
Figura 18. Diagrama de predominância de fases, representando a reação de Boudouard e os óxidos de cobalto (II) e misto.	69
Figura 19. Ensaio de redução em balança termogravimétrica, utilizando hidrogênio (5 mL/min) como redutor, nas temperaturas de 550, 600, 650, 700, 800 e 900°C.	72
Figura 20. Resultados dos ensaios de redução em balança termogravimétrica, utilizando hidrogênio (5 mL/min) como redutor, considerando tempo 0 o início da isoterma.	72
Figura 21. Efeito da temperatura no tempo de redução com hidrogênio.....	73
Figura 22. Resultados dos ensaios de redução em balança termogravimétrica, utilizando hidrogênio como redutor (2,5; 5 ;7,5 e 13,5 mL/ min) a 500°C.	74
Figura 23. Efeito da vazão no tempo total de redução com hidrogênio.....	75
Figura 24. Difração de raios-X, do ensaio H2T500V5.	76
Figura 25. Imagem de elétrons retro-espalhados. Material reduzido no ensaio H2T500V5.	76
Figura 26. Espectro EDS da região mostrada na Figura 24.	77
Figura 27. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 300°C, (B) 400°C, (C) 500°C, (D) 600°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para primeira etapa de redução com hidrogênio como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos com melhor ajuste.....	78
Figura 28. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para primeira etapa de redução com hidrogênio.	79
Figura 29. Curva de Arrhenius para primeira etapa de redução com gás hidrogênio.	80
Figura 30. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 300°C, (B) 400°C, (C) 500°C, (D) 600°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para segunda etapa de redução com hidrogênio como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos com melhor ajuste.....	81
Figura 31. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para segunda etapa de redução com hidrogênio.	82

Figura 32. Curva de Arrhenius para segunda etapa de redução com gás hidrogênio.	83
Figura 33. Ensaio de redução em balança termogravimétrica, utilizando monóxido de carbono (10 mL/min) como redutor, nas temperaturas de 550, 600, 650, 700, 800 e 900°C.	85
Figura 34. Síntese dos ensaios de redução em balança termogravimétrica, utilizando monóxido de carbono (10mL/min) como redutor, considerando tempo 0 o início da isoterma.	86
Figura 35. Decomposição térmica do catalisador em atmosfera inerte.	87
Figura 36. Decomposição em atmosfera inerte do óxido de cobalto misto, comparada a primeira etapa de redução do mesmo composto a 900°C e atmosfera de monóxido de carbono.	88
Figura 37. Imagem de elétrons retro-espalhados. Material reduzido no ensaio COT900V10, evidenciando a perda de área superficial devido a sinterização. .	89
Figura 38. Efeito da temperatura no tempo de conclusão das reduções com monóxido de carbono, dividido em duas tendências devido a sinterização nas temperaturas mais elevadas.	90
Figura 39. Síntese dos ensaios de redução em balança termogravimétrica, utilizando monóxido de carbono como redutor (5; 10 e 15 mL/ min) a 700°C.	91
Figura 40. Efeito da vazão de monóxido de carbono no tempo de redução do catalisador.	91
Figura 41. Difração de raios-X, do ensaio COT700V10.	92
Figura 42. Imagem de Microscopia eletrônica de varredura realizada no material reduzido no ensaio COT700V10.	93
Figura 43. Espectro EDS da região mostrada na Figura 41.	93
Figura 44. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 500°C, (B) 550°C, (C) 650°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para primeira etapa de redução com monóxido de carbono como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustam a cada temperatura.	94
Figura 45. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para primeira etapa de redução com monóxido de carbono, na faixa de temperatura de 550 - 650°C.	95

Figura 46. Curva de Arrhenius linearizada para primeira etapa de redução com monóxido de carbono, para temperaturas de 550 até 650 °C.....	96
Figura 47. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 700°C, (B) 800°C, (C) 900°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para primeira etapa de redução com monóxido de carbono como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustam a cada temperatura.	97
Figura 48. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 550°C, (B) 600°C, (C) 650°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para segunda etapa de redução com monóxido de carbono como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustam a cada temperatura.	98
Figura 49. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, na faixa de temperatura de 550 - 650°C.	99
Figura 50. Curva de Arrhenius linearizada para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, para temperaturas de 550 até 650 °C.....	100
Figura 51. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 700°C, (B) 800°C, (C) 900°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para segunda etapa de redução com monóxido de carbono como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustam a cada temperatura.	101
Figura 52. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, na faixa de temperatura de 700 - 900°C.	102
Figura 53. Curva de Arrhenius linearizada para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, para temperaturas de 700 até 900 °C.....	103
Figura 54. Variação da massa do cobalto reduzido ao longo de 48 horas após o ensaio, a fim de verificar a estabilidade do óxido.....	104

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais compostos encontrados em catalisadores descartados em refinarias no Kuwait.....	18
Tabela 2. Recuperação dos metais presentes em catalisadores exauridos, para diversas condições de lixiviação e calcinação	21
Tabela 3. Energia livre de formação para os principais óxidos de cobalto e para água	32
Tabela 4. Energias de formação e constantes de equilíbrio para as reações de redução dos óxidos de cobalto por H ₂ de 25 até 800 °C.	33
Tabela 5. Modelos de controle cinético na forma integral e derivada.....	39
Tabela 6. Ensaio cinéticos de redução de oxido de cobalto por hidrogênio, relacionando os óxidos reduzidos, o aparato experimental utilizado a temperatura estudada e a energia de ativação aparente calculada.	40
Tabela 7. Mecanismos de controle da reação e sua função G(X) estudados neste trabalho.	58
Tabela 8. Síntese dos fenômenos térmicos e da perda de massa para a redução do catalisador estudado.	71

Sumário

1. Introdução	15
2. Revisão Bibliográfica.....	17
2.1 Catalisadores na indústria petroquímica	17
2.2 Reciclagem de catalisadores exauridos	19
2.3 Redução de óxidos para recuperação de metais	23
2.4 Catalisadores de cobalto.....	27
2.4.1 Oxidação catalisada do monóxido de carbono.....	28
2.5 Redução de óxido de cobalto e suas perdas de massa	31
2.6 Termodinâmica da redução do cobalto	31
2.7 Cinética de redução	33
2.7.1 Seleção de modelo cinético	33
2.7.2 Estudos sobre a redução do óxido de cobalto	40
2.8 Propriedades do cobalto e seus óxidos.....	43
2.9 A importância Industrial do cobalto	44
3. Objetivo	45
4. Materiais e Métodos	46
4.1 Caracterização	46
4.1.1 Perda ao fogo	47
4.1.2 Análise química	48
4.1.3 Análise mineralógica.....	49
4.1.4 Análise morfológica	49
4.1.5 Análise granulométrica	50
4.1.6 Análise de área superficial.....	50
4.2 Redução em balança termogravimétrica.....	50
4.2.1 Construção de diagramas termodinâmicos	51
4.2.2 Ensaios de Redução	51

4.3	Estabilidade do cobalto reduzido	53
4.4	Sinterização do cobalto reduzido	53
4.5	Decomposição do óxido de cobalto misto	54
4.6	Identificação das etapas de reação.....	54
4.7	Estudo cinético	55
5.	Resultados e Discussão.....	60
5.1	Caracterização	60
5.1.1	Perda ao fogo e análise de umidade.....	60
5.1.2	Análise química	61
5.1.3	Análise mineralógica	61
5.1.4	Análise morfológica	62
5.1.5	Análise granulométrica.....	64
5.1.6	Análise de área superficial	65
5.2	Segmentação das reações.....	65
5.3	Redução em balança termogravimétrica.....	67
5.3.1	Parâmetros para redução realizada em balança termogravimétrica	67
5.3.2	Reações de redução e perdas de massa teóricas	70
5.3.3	Redução com hidrogênio	71
5.3.4	Redução com monóxido de carbono.....	84
5.3.5	Estudo da estabilidade do cobalto reduzido	103
6.	Conclusões	105
	Referências Bibliográficas	107

1. Introdução

Catalisadores heterogêneos são insumos cada vez mais frequentes nas indústrias químicas e petroquímicas e, embora não sejam consumidos nas reações químicas que catalisam, sofrem processos de desativação ou envenenamento, o que faz com que sejam descartados periodicamente (DEV; SRIVASTAVA; KARMAKAR, 2018). Os catalisadores exauridos, como são chamados, são considerados um resíduo sólido perigoso, devido a sua reatividade e à presença de metais que comumente estão presentes em sua composição (DUFRESNE, 2007).

O cobalto, assim como os demais metais do grupo 9, está entre os metais mais comuns utilizados na catálise heterogênea (HAPKE; HILT, 2020). Esse metal apresenta propriedades oxidativas e redutoras que o tornam um excelente catalisador. Catalisadores de cobalto podem ser usados em associação com outros metais e suportes ou podem ser nanoestruturados, sendo inteiramente compostos pelo metal ou por um de seus óxidos (BARTŮNĚK *et al.*, 2014; COSTA, 2009). Um catalisador nanoestruturado de óxido de cobalto é utilizado para oxidação de monóxido de carbono. Diferente dos platinóides e do ouro que são tipicamente usados para essa reação, óxido de cobalto permite que ela ocorra a temperaturas inferiores além de ser extremamente mais barato que os metais preciosos (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2000; ROYER; DUPREZ, 2011).

Como as principais reservas de cobalto estão localizadas na República Democrática do Congo, um país geopoliticamente instável, o metal é considerado crítico pela União Europeia desde 2017 (EUROPEAN COMMISSION, 2017). Embora industrialmente o cobalto e seus derivados sejam utilizados como catalisadores, aditivos agrícolas, aditivos para tintas e na produção de ligas e super ligas metálicas (DONALDSON; BEYERSMANN, 2005), é no seu uso nas baterias recarregáveis que existe uma demanda crítica por esse material (GODOY LEÓN; DEWULF, 2020).

Esse trabalho propõe uma rota de reciclagem para catalisadores exauridos de óxido de cobalto, objetivando-se obter cobalto metálico. Para tanto foi realizada a caracterização e a redução desse material, utilizando gás hidrogênio e monóxido de

carbono como redutores afim de se obter cobalto metálico. Objetiva-se ainda fazer um estudo cinético das reações de redução dos catalisadores com ambos os gases.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Catalisadores na indústria petroquímica

Catalisadores são substâncias que diminuem a energia de ativação das reações químicas sem serem consumidos. Esse tipo de material aumenta a produtividade e possibilita a realização de processos que antes eram inviáveis devido a sua complexidade, demanda de energia e tempo de processamento (DEV; SRIVASTAVA; KARMAKAR, 2018).

Em 2018, mais de 80% dos processos da indústria química eram catalisados a fim de aumentar sua produtividade e seletividade. Se levada em consideração apenas a indústria petroquímica, esse número era ainda maior (WANG, Y. *et al.*, 2018). Outro dado que revela a importância da catálise é que processos catalisados correspondem de 20% a 30% do PIB mundial (LANZAFAME *et al.*, 2017).

Dentre os processos de catálise, existem aqueles que ocorrem de forma heterogênea, ou seja, quando o catalisador e os demais reagentes estão em fases diferentes, e os processos que ocorrem de forma homogênea. No primeiro caso, o catalisador geralmente está na forma de um sólido (pós dispersos ou fixados) e os demais reagentes estão na forma de líquidos ou gases (NDOLOMINGO; BINGWA; MEIJBOOM, 2020). No segundo caso, os catalisadores estão na mesma fase que a reação, formando complexos, por exemplo. Catalisadores heterogêneos representam 74% do volume no mercado de catalisadores, e as principais industriais que se utilizam dessa tecnologia são as refinarias de petróleo, a química de base e de tratamento de poluentes (BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017).

Na etapa de refino do processo de produção do petróleo, por exemplo, na qual o material bruto extraído é convertido em matérias de maior interesse econômico, acontecem diversas reações catalisadas de maneira heterogênea, como o hidrotratamento, a produção de gás de síntese, a reforma catalítica e o craqueamento catalítico (HAPKE; HILT, 2020). No hidrotratamento, reação na qual o destilado do petróleo é convertido em combustíveis, é necessário retirar impurezas presentes no

óleo. Para remoção destas impurezas, são utilizados catalisadores heterogêneos de molibdênio, cobalto e níquel (MARAFI, Meena; STANISLAUS, 2007).

No Brasil, as principais empresas produtoras de catalisadores heterogêneos para indústria petroquímica são a Oxiteno, especializada na produção de catalisadores para geração de hidrogênio e para oxidação de etileno e seu óxido, e a Fábrica Carioca de Catalisadores (Petrobras/ Albemarle Corporation), especializada na produção de catalisadores para o craqueamento do petróleo (BERNARDO-GUSMÃO *et al.*, 2017).

Os países onde a presença da indústria petroquímica é mais acentuada são os membros da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), uma vez que esses países apresentam boa parte de sua economia baseada nas operações de extração, refino e exportação do petróleo (ALSHAMMARI *et al.*, 2008; MAJED AL-SALEM *et al.*, 2019). A Tabela 1 mostra os principais compostos encontrados nos catalisadores exauridos das maiores usinas de refino petroquímico do Kuwait, um dos países membro da OPEP.

Como mostra a Tabela 1, diversos metais são encontrados nos catalisadores exauridos de petroquímicas. Entre eles, o cobalto, metal crítico utilizado para catálise de diversas reações químicas com elevado valor comercial, sendo, portanto, um candidato em potencial para ser recuperado do resíduo das petroquímicas.

Tabela 1. Principais compostos encontrados em catalisadores descartados em refinarias no Kuwait (adaptado de ALSHAMMARI *et al.*, 2008)

Refinaria	Compostos
Shuibah	Co, Ni, Mo, Fe, Cr, Zn e Al
Petrochemical Industries Co.	Co, Mo, ZnO, NiO, Fe ₂ O ₃ , CuO e FeO
Mina Abdllah	Co, Mo, NiO, Al ₂ O ₃ , ZnO, CoO, MoO, Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CuO, SiO, CaO, FeO, Ni e W
Mina Al-Ahmadi	Co, CoO, Mo, MoO, Ni, NiO, Fe, FeO, Zn, ZnO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CuO, SiO, CaO e W

2.2 Reciclagem de catalisadores exauridos

Embora os catalisadores não sejam consumidos nas reações, eles são desativados e têm sua atividade diminuída com o passar do tempo, sendo necessária sua substituição. Os catalisadores descartados são denominados exauridos ou gastos. Em 2007, apenas no processo de hidrotratamento, foram geradas de 150.000 a 170.000 toneladas de catalisadores exauridos no mundo (MARAFI, MEENA; STANISLAUS, 2007). Há perspectiva do aumento do uso de catalisadores, uma vez que aumentou o processamento de petróleo de maior massa molecular, que demanda processos de refino mais complexos e, portanto, com maior uso dos catalisadores (DUFRESNE, 2007).

Como apresentam metais e possuem alta reatividade, catalisadores exauridos são classificados como resíduos sólidos perigosos segundo a ABNT NBR 10.004/2004 (PRADO *et al.*, 2013) e, portanto, demandam um alto custo de descarte para as petroquímicas (DUFRESNE, 2007; TRIMM, 2001). Nos Estados Unidos, são considerados resíduos perigosos desde 1998 (FEDERAL REGISTER, 1998) e no Canadá desde 1999 (USEPA, 2003).

Catalisadores exauridos utilizados para hidroprocessamento sempre apresentam massas maiores do que as massas de novos catalisadores colocados no processo. Isso ocorre pois existe a deposição de metais, coque e sulfetos na superfície do catalisador (MARAFI; STANISLAUS, 2008). Tipicamente, catalisadores exauridos de hidroprocessamento apresentam deposição de níquel e vanádio, presentes no óleo, podendo chegar a valores de 7 a 20% em massa. O coque que também pode se depositar no catalisador, tipicamente tem valores de 15 a 25%, o enxofre depositado está na faixa de 5 a 10% e ainda podem existir resquícios do óleo tratado no processo, em quantidades de 5 a 10% (DUFRESNE, 2007). Outros autores dizem que a composição elementar desse tipo de catalisador é 10-30% molibdênio, 1-12% vanádio, 0,5-6% de níquel, 1-6% de cobalto, 8-12% de enxofre, 10-12% de carbono e o restante é alumina (BISWAS; WAKIHARA; TANIGUCHI, 1986).

Devido à sua periculosidade e ao seu descarte controlado, iniciativas vem sendo tomadas para diminuição do impacto desse resíduo sólido, sendo elas: a melhoria dos processos e das tecnologias dos catalisadores diminuindo a geração de catalisadores

exauridos, utilização dos catalisadores exauridos como matéria prima para produção de novos catalisadores ou produtos, reciclagem para recuperação dos metais e novas rotas de tratamento para o descarte seguro desse material, quando nenhuma outra opção for possível (MARAFI; STANISLAUS, 2008).

Para diminuir o uso de novos catalisadores, pode-se utilizar catalisadores que foram exauridos e regenerados em outros processos que demandem uma eficiência ou pureza menor, sendo assim é possível criar uma cadeia de processos em que o catalisador pode ser utilizado em diversos ciclos (MARAFI; STANISLAUS, 2008). Um exemplo disso é o uso de catalisadores exauridos do hidroprocessamento para o processo hidrodessulfurização da nafta (THORSTEN, ALEXANDRE, 2005). Tipicamente, nas petroquímicas, os catalisadores são usados no hidrotreamento do óleo e do gás, depois no querosene e por fim na nafta (DUDDY, ABRAMS, HILDEBRAND, 1999).

Quando a desativação do catalisador ocorre por deposição de coque, o processo de regeneração do catalisador ocorre por meio da combustão controlada desse material, isso é comum no hidroprocessamento dos destilados do petróleo, como a nafta, o querosene, diesel e óleo combustível. (MARAFI; STANISLAUS, 2008). Existem casos que a regeneração não é possível, é o caso da desativação por sinterização, quando existe a perda da área superficial do catalisador. Esse processo geralmente está associado a degradação térmica do catalisador (DUFRESNE, 2007).

Catalisadores exauridos podem ser usados como matéria prima para outros produtos, é o caso, por exemplo, do uso de catalisadores, craqueamento catalítico (zeolitas), para produção de cimento, devido ao seu alto teor de sílica e alumina, podendo substituir até 6% em massa da composição do cimento Portland (SU *et al.*, 2000) . Outro uso para catalisadores de craqueamento catalítico exauridos é a criação de filtros para tratamento de água, as zeolitas em sua composição agem como elemento filtrante, capturando íons de metais como vanádio, níquel, cobre e ferro (LILES, 1976).

Catalisadores de hidrorefino apresentam bases como alumina e sílica em grande quantidade (>50%), sendo assim, é possível recuperar esses materiais para produção de cerâmicas, em especial para materiais abrasivos e refratários (MARAFI, M; STANISLAUS, 2008; ZEIRINGER, 1977).

Dentre os estudos encontrados na literatura, os principais metais de interesse nos catalisadores, são o níquel, o molibdênio e o cobalto, principais metais presentes nos catalisadores de hidrotreatamento (AKCIL *et al.*, 2015). Dependendo da origem do petróleo, existe ainda interesse na recuperação de vanádio, esse metal contamina o petróleo e desativa o catalisador, podendo ser recuperado a partir de seu resíduo (BARCELOUX; BARCELOUX, 1999).

Rotas de lixiviação ácida e básica, são amplamente estudadas para recuperação de metais de catalisadores exauridos (AKCIL *et al.*, 2015) e embora a lixiviação básica seja mais efetiva na lixiviação dos metais, ela também lixivia parte do suporte do catalisador, sendo assim menos seletiva para esse tipo de processo (HO *et al.*, 1994). Em seus trabalhos de revisão Marafi e Stanislaus (2008b,c) relacionaram diversas estratégias para reciclagem de catalisadores, envolvendo lixiviação ácida, básica e calcinação. Alguns desses resultados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Recuperação dos metais presentes em catalisadores exauridos, para diversas condições de lixiviação e calcinação (MARAFI, M.; STANISLAUS, 2008b; MARAFI, M; STANISLAUS, 2008c)

Metais	Reagente/Método	Recuperação do Metal (%)			
		Mo	V	Ni	Co
V, Mo, Ni, Co, Al	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O ₂	99	85	–	–
Mo, Ni, Al, C, S	Na ₂ CO ₃ + H ₂ O ₂	85	–	65	–
V, Ni, Mo, Al	NaOH (10%), pH 8,8	92	89	20	–
V, Ni, Mo, Al	NaOH (10%), pH 8,4	99	93	10	–
V, Ni, Mo	NaOH (2 etapas)	97	92	–	–
V, Ni, Mo, Al	Solução de NH ₃ (17 M)	–	99	–	–
Ni, Mo, Al	NaOH (1ºestágio) & H ₂ SO ₄ (2ºestágio)	84	–	98	–
Ni, Co, Mo, Al	NaOH (1ºestágio) & H ₂ SO ₄ (2ºestágio)	97	–	92	92
V, Mo, Co, Ni, Al	Na ₂ CO ₃ (calcinação + lixiviação em água)	95	95	–	–
Co, Mo, Al	NaOH calcinação (1ºestágio)	90	–	–	90
	Lixiviação em H ₂ SO ₄ (2ºestágio)				
V, Mo, Ni, Co, Al	NaOH calcinação (1ºestágio)	99	96	98	98
	Lixiviação em H ₂ SO ₄ (2ºestágio)				
Mo, Ni, Al ₂ O ₃	NaCl calcinação + extração com água	90	–	–	–
Mo, Ni, Co, Al	KHSO ₄ fusão + extração com água	96	–	90	90
V, Mo, Ni, Co	Solução de NH ₃ + NH ₄ CO ₃ + H ₂ O ₂	93	88	80	78
Mo, V, Ni	Ácido cítrico	94	94	85	–
V, Mo, Ni, Al	Ácido oxálico + água	90	94	65	–

Foram propostas ainda rotas de biolixiviação para a recuperação de metais em catalisadores exauridos, por exemplo para recuperação de níquel, molibdênio e alumínio utilizando o fungo *Aspergillus niger*, foi possível recuperar 78,5% de Ni, 82,3% de Mo e 65,2% Al em 30 dias (SANTHIYA; TING, 2006).

Para recuperação dos metais presentes nos catalisadores, existem também rotas pirometalúrgicas, nas quais o material sofre transformação química e física devido à temperatura (JADHAV; HOCHENG, 2012). Quando comparadas com as rotas hidrometalúrgicas, esses processos tendem a despende mais energia e liberar efluentes gasosos que podem ser perigosos, entretanto consomem menos reagentes químicos (OJEDA; PERINO; RUIZ, 2009).

Uma das abordarem por rotas térmicas é fusão completa do material utilizando sais, chamados de fundentes. Um exemplo é a utilização de KHSO_4 para fusão de molibdênio, níquel e alumínio, provenientes de um catalisador de hidrotratamento exaurido. Após a fusão, o material deve ser solubilizado e purificado em meio líquido, sendo então posteriormente recuperado através de precipitação ou eletrólise (BUSNARDO *et al.*, 2007).

Outra estratégia para recuperação de metais por rotas pirometalúrgicas é a cloração. Nesse processo, catalisador exaurido é reagido com cloro, formando cloretos de maneira seletiva. Os cloretos formados então evaporam e são recuperados do vapor. Gaballah e colaboradores (1994) fizeram testes para catalisadores suportados em alumina, contendo Co, Ni, Mo e V, obtendo recuperações de 90,90,99 e 80% destes metais respectivamente. A temperatura ideal encontrada pelo autor foi de 500 °C. Nessa temperatura, os autores conseguiram recuperar os cloretos de molibdênio e vanádio da exaustão do forno e os cloretos de níquel e vanádio foram lixiviados em água do material que não volatilizou.

De maneira similar à cloração, existe a reação com NaCl para formação de compostos solúveis. Nesse procedimento, o material não é evaporado, apenas reage para posteriormente ser lixiviado em água. Um exemplo desse processo é utilizado para recuperação de molibdênio e sua separação de cobalto, níquel e alumínio. Kar, Murthy e Misra (2005) testaram os parâmetros para essa técnica, concluíram que o sal solúvel formado é o Na_2MoO_4 , e que ele pode ser separado por lixiviação em água

e tratado com ácido clorídrico e amônia, para então ser calcinado e recuperado na forma de ácido com 99% de eficiência.

Dentre as formas de recuperação pirometalúrgica, existem ainda as rotas de redução, nas quais os óxidos metálicos são reduzidos a metais e separados por meio de suas propriedades físicas. Como este trabalho utiliza uma rota de redução direta, esse tópico será abordado no capítulo 2.3 explorando seus aspectos teóricos e ensaios similares encontrados na literatura.

2.3 Redução de óxidos para recuperação de metais

Dentre os processos para obtenção de metais está a redução de óxidos metálicos, na qual estes entram em contato com agentes redutores que os reduzem, formando os metais. Geralmente, essa reação acontece com a necessidade de temperatura (ARAI, 1996).

Para se avaliar se um óxido metálico será reduzido deve ser levada em conta a termodinâmica da reação entre ele e o agente redutor. Essa avaliação pode ser feita através dos valores da energia livre de Gibbs, em uma dada pressão e temperatura (PEHLKE, 1975). O diagrama de Ellingham relaciona os equilíbrios de óxidos e permite que se saiba qual material reduzirá quando em contato com outro, em uma dada temperatura e atmosfera (ELLINGHAM, 1944). A Figura 1 mostra uma versão clássica desse diagrama.

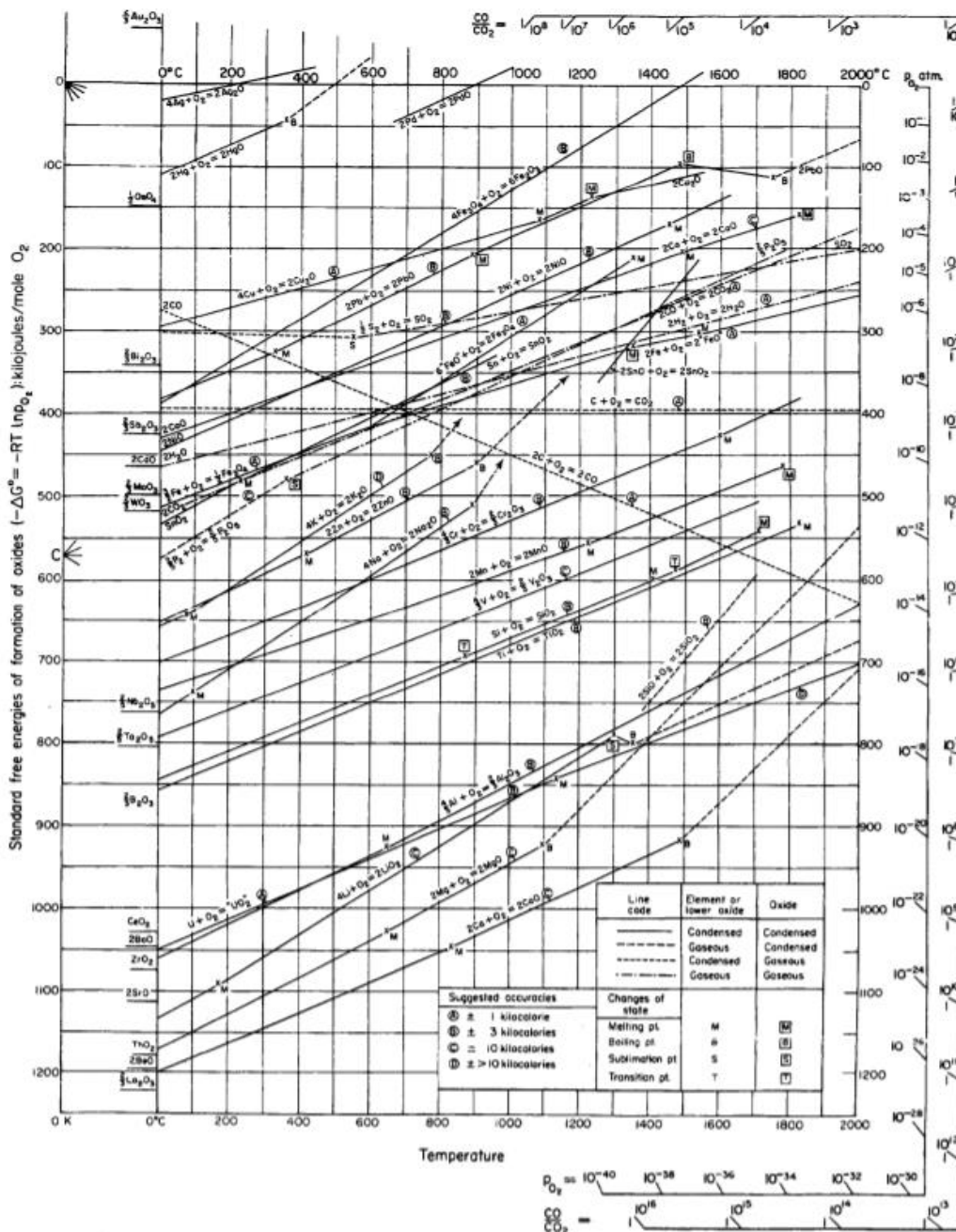
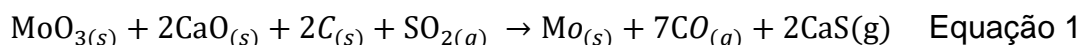


Figura 1. Diagrama clássico de Ellingham (ELLINGHAM, 1944).

Dentre as técnicas mais comuns de redução térmica de óxidos está a redução carbotérmica. Nessa técnica, o monóxido de carbono é usado como agente redutor, reduzindo o óxido metálico e formando dióxido de carbono. Geralmente, para realização desse tipo de redução, carvão é misturado à amostra, e em sua decomposição térmica forma o monóxido de carbono, essa reação é conhecida como reação Boudouard. A escolha do carbono como redutor ocorre pois é relativamente

barato se comparado a outros redutores, sua forma oxidada tem baixa solubilidade em metais não ferrosos e sua oxidação é um processo exotérmico o que favorece a reação de redução (DUNGAN, 1944).

Um exemplo de redução carbotérmica utilizado para reciclagem de catalisadores foi elaborado por Kar, (2005). Em seu estudo, o autor estudou formas de reduzir o óxido de molibdênio para molibdênio e separá-lo de uma matriz de alumina. Como o material continha outros óxidos metálicos, como óxido de níquel e cobalto, foram necessárias etapas de eluição e purificação eletroquímica após a redução. A reação de redução do molibdênio encontrada pelo autor está mostrada na Equação 1.



O processo de redução é exotérmico com a maioria dos óxidos metálicos, este calor aquece o meio podendo formar vapores metálicos, podendo-se perder metais na corrente gasosa. Para recuperar o material volatilizado, é necessário um rápido resfriamento, para que vapor condense como metal e não na forma de óxido (DUNGAN, 1944). Uma das desvantagens da redução usando carbono é a possibilidade da formação de carbonetos estáveis no processo, o que impede a formação do metal (PEHLKE, 1975).

Um processo de reciclagem de catalisadores que se aproveita da formação de vapores metálicos é a recuperação de zinco de catalisadores a base de óxido de CuO-ZnO-Al₂O₃. Neste processo, o material é misturado com carvão e CaO e aquecido a 1200 °C. O óxido de zinco é reduzido e o metal volatiliza, uma vez que sua temperatura de ebulição é de 907 °C, e é então recuperado na corrente gasosa. O alumínio forma uma escória com o cálcio e o cobre, que também reduz, forma uma fase líquida, que pode ser separado da escória (MAŁECKI, S.; GARGUL, 2018).

Alguns metais podem ser utilizados como agentes redutores, neste caso a redução é conhecida como metalotérmica. O metal que está presente no óxido reduz enquanto o metal, usado como redutor, oxida. Um exemplo desse tipo de redução é o processo Pidgeon para produção de magnésio, nesse processo, o óxido de magnésio

entra em contato com o silício de uma liga ferrosilício (FeSi) a 1150°C, formando vapores de magnésio, óxido de silício e ferro metálico (PEHLKE, 1975).

O processo de metalotermia quando alumínio é utilizado como redutor é chamado de aluminotermia, um exemplo desse processo é a produção de nióbio, na qual o pentóxido de nióbio reage com alumínio metálico, formando óxido de alumínio e nióbio metálico. A dificuldade operacional desse tipo de processo é a separação da alumina e do metal formado, a alumina funde a 2072 °C enquanto o nióbio funde a 2477 °C sendo possível sua separação (MENDES *et al.*, 2006).

Outro processo metalotémico é a magnesiotermia, no qual o magnésio metálico é utilizado como redutor. Um exemplo dessa técnica é o processo Kroll para obtenção de titânio metálico, no qual ocorre a carbocloração de minérios de titânio (rutila e ilmenita), formando cloreto de titânio (IV) que é então reduzido a metal pela reação com magnésio metálico (SONG *et al.*, 2020).

A purificação de cério, proveniente de um catalisador de craqueamento catalítico, pode ser realizado por metalotermia, geralmente alumínio, magnésio ou uma liga desses metais é utilizada como redutor. Nesse processo de reciclagem, o cério é extraído do catalisador juntamente com os outros metais em um processo de lixiviação ácida e então é separado por eletrodialise dos demais metais terra rara. O metal é então precipitado na forma de cloreto e reagido com os metais a 1100 °C para que seja reduzido (MESHARAM; ABHILASH, 2020).

Por fim, pode-se utilizar gases como agentes redutores, comumente são utilizados o gás hidrogênio (H₂), o monóxido de carbono (CO) e o metano (CH₄). Nesses processos, os gases reduzem o óxido e são oxidados. No caso do hidrogênio, há a formação de vapor de água e no caso dos demais gases citados há a formação de dióxido de carbono. A superfície de contato do óxido é importante para essa reação uma vez que uma maior superfície possibilita um maior contato com o gás redutor (PEHLKE, 1975).

Embora teoricamente os equilíbrios termodinâmicos sejam suficientes para determinar a quantidade de agente redutor, a cinética da reação é fundamental para que o processo seja aplicável. Sendo assim, temperaturas e pressões operacionais bem como a quantidade de redutores tendem a ser bem maiores na prática do que as calculadas estequiometricamente (HOTZA, 1991).

Dentre os principais parâmetros que afetam a velocidade da reação de redução por gases e as propriedades do produto obtido temos: a composição do material que se quer reduzir, a pureza do gás redutor e sua vazão, o tipo de forno, a disposição do material e da temperatura de redução. Fornos rotativos ou de leito fluidizado melhoram a cinética, uma vez que facilitam o contato do gás com o material a ser reduzido (HOTZA, 1991).

O principal parâmetro a ser avaliado é a temperatura, uma vez que ela impacta na velocidade da redução e na morfologia do produto da reação. Como referência, é utilizada a temperatura de fusão do metal (no caso do cobalto 1.495 °C), temperaturas maiores que 60% da temperatura de fusão (894°C, para o cobalto) geram estruturas menos porosas, ou seja, com menor área superficial. Isso é indesejado, uma vez que boa parte dos usos para o metal recuperado se beneficiam de uma maior área superficial. Outra desvantagem de temperaturas elevadas no processo de redução é a possibilidade de aglomeração e sinterização. Já temperaturas menores que 30% da temperatura de fusão (447°C, para o cobalto) podem produzir pós pirofóricos, ou seja pós reativos e instáveis em contato com o ar (KLAR, 1983).

2.4 Catalisadores de cobalto

Assim como os outros metais do grupo 9 (ródio (Rh), irídio (Ir) e meitnério (Mt)), o cobalto (Co) é amplamente utilizado para reações catalíticas devido a suas propriedades oxidativas/redutoras e pelos complexos que forma. Entretanto, dentre esses metais, é o mais abundante na crosta terrestre, o que fez com que se desenvolvessem diversas rotas catalíticas centradas nesse metal (HAPKE; HILT, 2020).

Catalisadores heterogêneos de cobalto podem ser formados principalmente por dois tipos de compostos: óxidos e pós metálicos, ambos geralmente depositados sobre bases que têm por objetivo sustentar os catalisadores. Existem dois tipos principais de bases: as ativas, que podem facilitar quimicamente a reação entre o catalisador e os demais reagentes, e as inertes que tem a função de apenas sustentar o catalisador e impedir que sejam levados pelo fluxo do processo (COSTA, 2009).

Como catalisador homogêneo, o cobalto é utilizado principalmente na forma de complexos para síntese de materiais orgânicos (QUISENBERRY; HANUSA, 2011). Já como catalisador heterogêneo, tem como umas de suas aplicações industriais o processo de Fischer-Tropsch, no qual catalisa a reação de monóxido de carbono com hidrogênio para obtenção de hidrocarbonetos (CASCI; LOK; SHANNON, 2009; CLAEYS, 2016).

Outra aplicação comum do cobalto como catalisador é na reforma a vapor ou oxidação parcial de pequenas moléculas orgânicas, como o etanol e o metano, para a produção de gás de síntese (HAPKE; HILT, 2020). Outros estudos mostram que o cobalto pode ter propriedades de agir como catalisador na redução de CO₂ (GAO *et al.*, 2016) e na eletrólise da água para produção de hidrogênio (WANG, J. *et al.*, 2016).

Com a descoberta de nanomateriais, o cobalto e seus óxidos começaram a ser utilizados como catalisadores também nesse formato, nesse caso não é necessário utilizar outros elementos como base. Sendo assim, as nanoestruturas formadas são praticamente puras, com poucas impurezas herdadas do seu processo de síntese (BARTUNEK *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2010).

Para se obter catalisadores de óxido de cobalto misto, várias metodologias são propostas na literatura, alguns exemplos são: trituração mecânica seguida de calcinação do CoCO₃.3Co(OH)₂.H₂O (LIU *et al.*, 2013), precipitação de uma solução de nitrato de cobalto e Na₂CO₃, seguida de calcinação (LIU *et al.*, 2013) e calcinação de CoC₂O₄.2H₂O (FENG *et al.*, 2012).

2.4.1 Oxidação catalisada do monóxido de carbono

O monóxido de carbono é um gás produzido principalmente nos processos de queima incompleta de compostos orgânicos, como a gasolina, o carvão, o diesel, o gás natural e biocombustíveis; além de ser um dos principais componentes do gás de síntese (mistura de CO e H₂). Devido à sua toxicidade para seres humanos e animais e à sua capacidade de envenenar catalisadores, é necessário que esse gás seja

tratado antes de ser liberado no meio ambiente (CARRETTE; FRIEDRICH; STIMMING, 2000).

A principal maneira de se eliminar o monóxido de carbono é através de sua oxidação a dióxido de carbono, gás não tóxico e de menor reatividade. Tradicionalmente, catalisadores suportados de metais nobres como paládio, platina e ouro são utilizados para catalisar a reação de oxidação do monóxido de carbono, entretanto o custo destes metais e sua possível sinterização a temperaturas maiores que 600 °C, condição em que o monóxido de carbono pode ser gerado, incentivaram a pesquisa e desenvolvimento de catalisadores a partir de metais de transição para esse processo oxidativo (ROYER; DUPREZ, 2011b).

Dentre os catalisadores estudados como alternativa para substituição dos catalisadores de metais nobres, estão os de óxido misto de cobalto (Co_3O_4 ou $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$). Ambos os catalisadores, ouro e óxido misto de cobalto, conseguem oxidar totalmente o monóxido de carbono, entretanto o catalisador de cobalto é mais barato e de preparação mais simples. Outra vantagem do catalisador de óxido de cobalto é a capacidade de atingir 100% de oxidação do monóxido de carbono a temperatura ambiente ou menor, o que possibilita seu uso em processos em que o gás é gerado nessas condições (MA, 2014; ROYER; DUPREZ, 2011a).

Como o óxido misto de cobalto é uma estrutura que apresenta cobalto na forma Co^{2+} e Co^{3+} , a morfologia do catalisador é significativa para o processo, uma vez que serão os cátions com carga 3+ que catalisarão a oxidação do monóxido de carbono (XIE *et al.*, 2010). Sendo assim, morfologias que expõem planos ricos nesse cátion apresentam uma maior atividade catalítica. Teng e colaboradores (2011) e Álvarez e colaboradores (2012) estudaram nanoestruturas distintas a fim de avaliar as melhores condições para o processo de oxidação do monóxido de carbono.

A área superficial específica do catalisador também tem influência na oxidação do monóxido de carbono. Enquanto o óxido de cobalto comercial com uma área superficial específica de 0,9 m^2/g tem sua atividade catalítica iniciada apenas a 100°C, um catalisador mesoporoso do mesmo material, com uma área superficial específica dez vezes maior, atinge 100% de oxidação do CO a -50°C. (REN *et al.*, 2009).

Quimicamente, o catalisador serve para acelerar a reação entre o monóxido de carbono e o oxigênio. O mecanismo desta reação é complexo e contém 20 reações e

diversas equações paralelas podem acontecer como mostrado na Figura 2. O detalhamento do mecanismo e suas variações foram criteriosamente estudados por Singh e Madras (2015) que sugeriram que a absorção do monóxido de carbono e do oxigênio acontece na superfície do catalisador, onde ocorre também a liberação do CO_2 e a regeneração do catalisador. O quadrado representado na Figura 2, é uma lacuna, um espaço no retículo cristalino, onde átomos de oxigênio podem ser absorvidos. Uma das possíveis rotas paralelas é a formação de carbonatos (CO_3^{2-}) que, se forem decompostos, se acumulam no processo, desativando o catalisador (MA, 2014).

Dentre as formas de diminuição da atividade do catalisador está a mudança de sua estrutura, principalmente por redução. O óxido de cobalto misto é suscetível a redução por H_2 e CO . Sendo o monóxido de carbono um dos reagentes da equação de catálise discutida, é necessário que a reação ocorra em ambiente oxidativo, normalmente na presença de oxigênio (SINGH; MADRAS, 2015). Outra causa da desativação desse catalisador é a presença de umidade no meio reacional, uma vez que a água tem afinidade similar ao monóxido de carbono e se liga de maneira similar ao catalisador, agindo como envenenador no processo e diminuindo a atividade catalítica do Co_3O_4 (JAIN; GNANAKUMAR; GOPINATH, 2017; XU; LI, 2011).

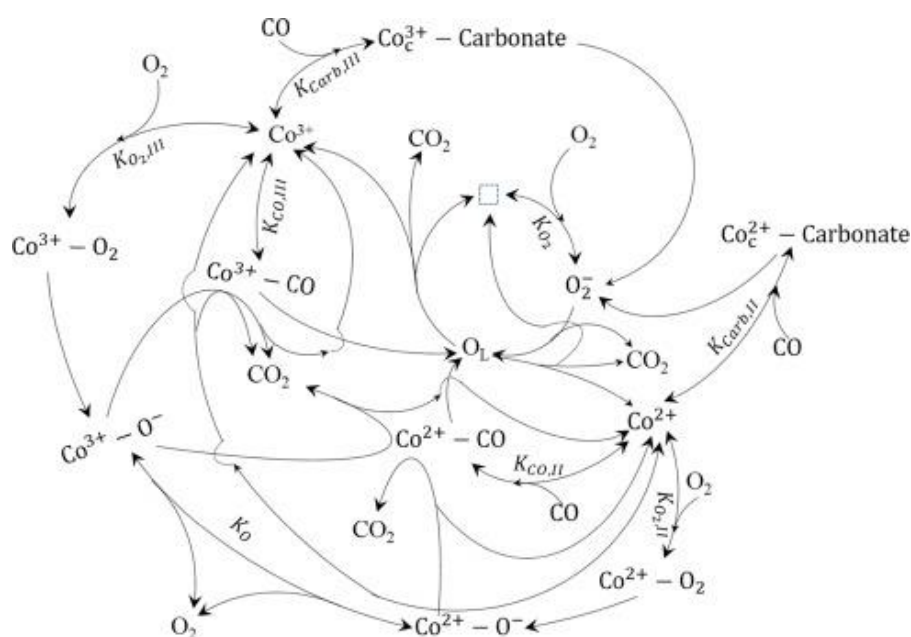
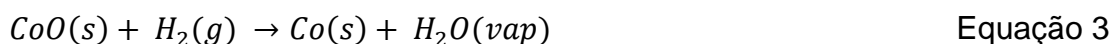
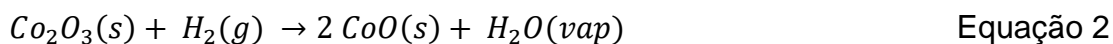


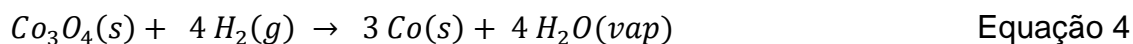
Figura 2. Mecanismos de reação para oxidação de monóxido de carbono em uma superfície de óxido de cobalto (SINGH; MADRAS, 2015).

2.5 Redução de óxido de cobalto e suas perdas de massa

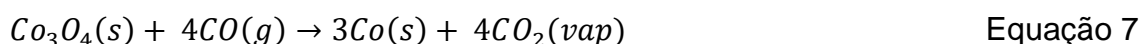
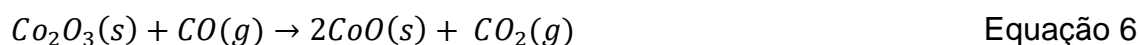
O cobalto apresenta três tipos de óxidos: óxido de cobalto (II), óxido de cobalto (III) e óxido de cobalto misto (II,III). Os óxidos de cobalto (III) e (II) podem ser reduzidos por hidrogênio seguindo as equações 2 e 3 (GALLEGOS; LOPEZ, 1988), respectivamente:



No caso da Equação 2 existe a diminuição de 9,6% da massa de sólido, já para Equação 3 a diminuição de massa é de 21,4%. O óxido de cobalto misto segue um processo de redução em que a fração de óxido (III) nele presente se reduz para óxido (II) e então este óxido se reduz para cobalto metálico. Esse processo pode ser resumido pela Equação 4 (HOTZA, 1991), que apresenta perda de massa sólida de 26,6%.



Analogamente ao hidrogênio, o monóxido de carbono age como redutor seguindo reações representadas pelas equações 5, 6 e 7, respectivamente para os óxidos (II), (III) e misto. As perdas de massa do sólido são as mesmas que para o hidrogênio, ou seja, a redução do óxido (II) (L'VOV, 2000), apresenta uma perda teórica de 21,4%, a do óxido (III) de 9,6% e a do óxido misto de 26,6%.



2.6 Termodinâmica da redução do cobalto

Tão importante quanto conhecer a cinética da reação, que dita a velocidade em que ela vai ocorrer, é conhecer a termodinâmica desse processo, uma vez que esta dita em quais condições esse processo é possível. A termodinâmica das reações de oxidação e redução do cobalto é bastante conhecida e muito estudada e, portanto, os dados termodinâmicos para as reações dos compostos mais comuns estão amplamente divulgados na literatura (SABAT *et al.*, 2014).

De acordo com o diagrama de Ellingham, o gás hidrogênio reduz o óxido cobalto a qualquer temperatura. Já a redução com o monóxido de carbono poderá ocorrer a temperaturas acima de 450°C (SABAT *et al.*, 2014).

A Tabela 3 mostra as reações de formação para as principais formas do óxido cobalto e da água e o valor da energia livre de formação (ΔG_T^0) em função da temperatura. Já a Tabela 4 mostra os resultados dos cálculos obtidos por Coughlin (1954) para a reação dos óxidos CoO e Co₃O₄ com o gás H₂. Nessa tabela, são apresentados os resultados da constante de equilíbrio (logKp e P_{H₂O}/P_{H₂}) e da energia livre (ΔG_T^0) calculadas para uma faixa de temperatura de 25 a 800 °C. (COUGHLIN, 1954; HOTZA, 1991).

Tabela 3. Energia livre de formação para os principais óxidos de cobalto e para água (COUGHLIN, 1954).

Reação	ΔG_T^0 (cal/gmol)	ΔT (K)
$Co_{(\varepsilon,\alpha)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow CoO_{(s)}$	$-56910+0,69T*\log T+16,03T$	298-1400
$Co_{(\gamma)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow CoO_{(s)}$	$-58160-1,15T*\log T+22,71T$	1400-1763
$Co_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow CoO_{(s)}$	$-65680-6,22T*\log T+43,43T$	1763-2000
$3Co_{(\varepsilon,\alpha,\gamma)} + 2O_{2(g)} \leftrightarrow Co_3O_{4(s)}$	$-207300 - 2,30T*\log T+90,56T$	298-1500
$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow H_2O_{(l)}$	$-57200+4,84*\log T -2,21T$	298-1500

A Tabela 4 mostra através do cálculo de Kp qual deve ser a concentração de hidrogênio no gás colocado no forno para que a redução teoricamente aconteça a uma dada temperatura (HOTZA, 1991). A relação entre a pressão parcial de água e a

pressão parcial de hidrogênio é, em termos práticos, a concentração de hidrogênio no equilíbrio. Valores elevados significam que a quantidade de água no equilíbrio é muito maior, sendo necessário mais hidrogênio na corrente gasosa. Por isso, em temperaturas maiores, em que a redução é facilitada, menos hidrogênio é requerido.

Tabela 4. Energias de formação e constantes de equilíbrio para as reações de redução dos óxidos de cobalto por H₂ de 25 até 800 °C (HOTZA,1991).

T (K)	T (°C)	ΔG_T^0 (cal/gmol)	ln Kp	P _{H₂O} /P _{H₂}
$CoO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow +Co_{(s)} + H_2O_{(g)}$				
298	25	-2931	4,9502	141,2
573	300	-4752	4,1728	64,9
673	400	-5352	4,0019	54,7
773	500	-5928	3,8586	47,4
873	600	-6482	3,7377	42,0
973	700	-7018	3,6297	37,7
1073	800	-7537	3,5351	34,3
$Co_3O_{4(s)} + 4 H_{2(g)} \rightarrow 3 Co_{(s)} + 4 H_2O_{(g)}$				
298	25	-36213	61,1564	3,63 10 ²⁶
573	300	-46500	40,8414	5,46 10 ¹⁷
673	400	-49912	37,3239	1,62 10 ¹⁶
773	500	-53194	34,6341	1,10 10 ¹⁵
873	600	-56361	32,4908	1,29 10 ¹⁴
973	700	-59428	30,7401	2,24 10 ¹³
1073	800	-62404	29,2700	5,15 10 ¹²

2.7 Cinética de redução

2.7.1 Seleção de modelo cinético

A caracterização da cinética de uma reação engloba três fatores: determinar o mecanismo de controle do processo e a partir dele encontrar a energia de ativação aparente e o fator de frequência (MOURÃO, 1988).

Diferente do que ocorre em sistemas homogêneos em que não precisa existir transporte de massa entre fases, nos sistemas heterogêneos esse tipo de transporte se faz necessário. Sendo assim, para reações que ocorrem em sistemas de múltiplas fases é preciso avaliar não só a influência das reações químicas no controle do processo, mas também das transferências de massa entre as fases (LEVENSPIEL, 1974).

Existem dois tipos de reações heterogêneas, as que a partícula muda de tamanho e as que ela permanece do mesmo tamanho, sendo que o segundo tipo ocorre quando existe uma grande quantidade de impurezas no reagente e quando os produtos sólidos permanecem agregados ao material (LEVENSPIEL, 1974). Para reações de redução de óxidos utilizando gases com a formação de novos óxidos ou metais, se considera que a partícula não muda de tamanho ao longo do processo (ROSENQVIST, 2004).

Yagi e Kunii (1955) descreveram as etapas de uma reação sólido-gás, que estão representadas na Figura 3 e constataram que para reações não reversíveis, as etapas D e E, podem ser desconsideradas como mecanismos de controle cinéticos:

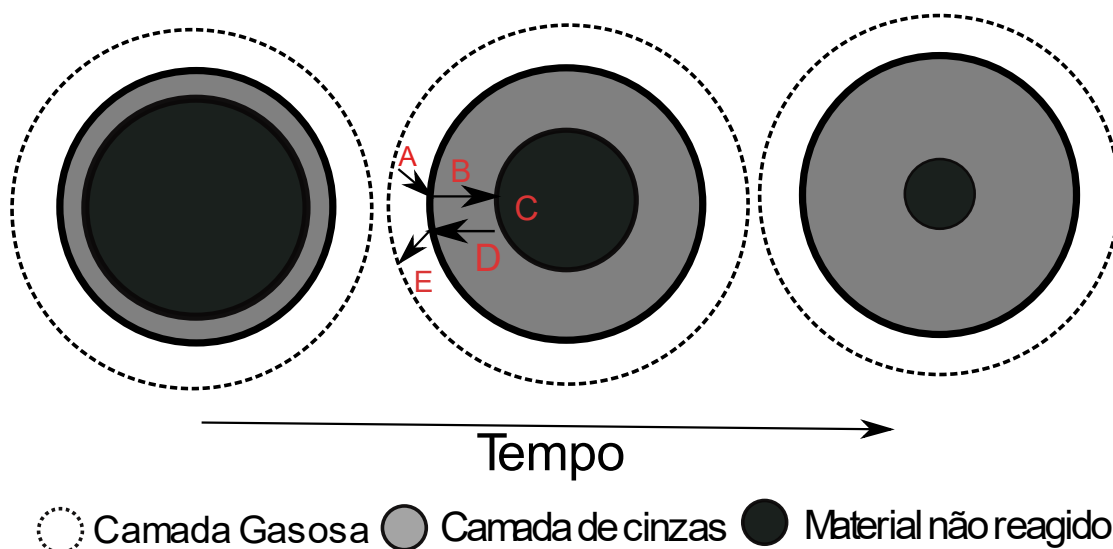


Figura 3. Representação das etapas da reação sólido-gás, sendo elas (A) Transporte do reagente gasoso da camada gasosa para superfície do sólido; (B) Difusão do reagente gasoso pela camada de produto formada até o material que ainda não reagiu; (C) Reação

do reagente gasoso com o sólido; (D) difusão do produto gasoso através da camada de produto sólido formado; (E) Transporte do produto gasoso para a corrente gasosa.

Normalmente, os mecanismos de controle de uma reação são associações dos diversos fenômenos de transporte e reação que ocorrem, como uma somatória de resistências, cada um influenciando à sua maneira para o controle da cinética. Entretanto, em muitos casos, o valor de uma dessas resistências é tão maior que as demais que se pode considerar como sendo a etapa limitante e controladora (LEVENSPIEL, 1974).

Considerada irreversível a reação, existem então 3 mecanismos de controle possíveis para reação, o transporte de massa da camada sólido gás, a difusão do reagente gasoso pela camada de sólido formada e a reação química. Rosenqvist (2004) ressalta que temperaturas mais altas, favorecem as reações químicas, diminuindo assim seu efeito como mecanismo de controle. O autor ainda ressalva que quanto menor a partícula menor a influência da camada de cinzas, uma vez que esta tem tamanho menor e seu mecanismo de controle está diretamente ligada ao seu diâmetro.

Por fim, o fenômeno de transporte de massa na camada sólido-gás é diretamente influenciado pela área superficial do sólido e pela disponibilidade do reagente na corrente gasosa (ROSENQVIST, 2004).

O modelamento matemático dos mecanismos de controle cinético, parte geralmente da geometria do material e de hipóteses de qual seria o mecanismo de controle limitante da reação. Existem 4 tipos de mecanismos de controle para reações envolvendo sólidos e fluidos: modelos de nucleação, de difusão, de reação química e de contração geométrica (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

2.7.1.1 Controle por nucleação

Os modelos de nucleação geralmente estão associados a processos com a formação de novos núcleos de material sólido como cristalização, transição cristalográfica, decomposição, adsorção, hidratação e solvatação. Nesses processos,

existe a formação de uma nova fase sólida na superfície de outros sólidos. Os locais em que ocorrem a nucleação são chamados de “*nucleation sites*”, geralmente são fraturas, impurezas, pontas e outras irregularidades nos sólidos. Os modelos de nucleação são divididos em dois tipos, reações em que o núcleo é formado em uma única etapa e reações em que muitas etapas são necessárias, geralmente quando a reação que forma a nova fase é reversível. Outro fator que define a velocidade de formação e a estabilidade dos núcleos formados na nucleação, são sua geometria e se seu crescimento é unidimensional, bidimensional ou tridimensional. (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

Uma vez que existe a nucleação, diversos pequenos núcleos se formam no material, entretanto, devido a sua proximidade, esses núcleos podem acabar se combinando, esse fenômeno, chamado de ingestão (quando um núcleo desenvolvido engloba um possível “*nucleation sites*”) e coalescência (quando dois núcleos já desenvolvidos se juntam). Ambos os fenômenos prejudicam a cinética da reação, pois diminuem a interface sólido-gás e, portanto, limitam a velocidade da nucleação. Os modelos de *Avrami-Erofeev*, são modelos clássicos de nucleação que consideram os fenômenos de combinação dos núcleos (GORBACHEV, 1978).

Por fim, existe ainda para nucleação o fenômeno da autocatálise, no qual os núcleos gerados, geram imperfeições nos sólidos, gerando novos “*nucleation sites*”, o que favorece ainda mais o processo de nucleação. Os modelos de *Prout-Tompkins*, consideram essa nucleação e foram estudados para quando a nucleação desagrega o material (MOGHADDAM; REES, 1984).

Caso o núcleo cresça de maneira constante sem, ou com pouca influência dos fenômenos de ingestão, coalescência ou autocatálise, os modelos de nucleação que os descrevem são chamados de *Power Law* (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

2.7.1.2 Controle por contração geométrica

Muito similar à nucleação, sendo que a diferença fundamental entre os dois mecanismos de controle é que, na contração geométrica, a nucleação ocorre na superfície do sólido seguindo sua geometria e criando uma camada que envolve o

sólido. O principal fator que influencia nesse tipo de mecanismo de controle é a geometria da partícula sólida, sua granulometria e a porosidade do material formado. Tipicamente, são consideradas geometrias cilíndricas ou esféricas/cúbicas para construção dos modelos (KOGA; CRIADO, 2005).

2.7.1.3 Controle por difusão

A principal diferença de sistemas homogêneos para sistemas heterogêneos é que no primeiro ambos os reagentes estão na mesma fase, e portanto, não é necessário que exista um transporte de massa para que a reação ocorra (FĂTU, 1988).

Existem dois tipos principais de transporte de massa, o da camada de gás para o sólido e do entre os poros da camada de produto até o material que ainda não reagiu, como mostrado na Figura 3. Em reações de difusão controlada, a taxa de formação do produto diminui proporcionalmente com a espessura da camada de produto formada (ROSENQVIST, 2004).

Os fatores que mais influenciam em sistemas controlados por difusão são a geometria da partícula sólida e a quantidade de reagente gasoso no gás, uma vez que o gradiente de concentração entre o gás e o sólido favorece a transferência de massa. Os principais modelos levam em conta a geometria, sendo as principais a cilíndrica, a esférica ou a plana. Consideram também se a difusão é unidimensional, bidimensional ou tridimensional. O modelo mais clássico de difusão tridimensional é o modelo de *Jander* que foi posteriormente modificado por *Ginstling-Brounshtein* (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

O controle por difusão é mais comum para reações sólido-sólido nas quais os reagentes estão em cristais diferentes. Para reações sólido-gás, a difusão costuma ser o mecanismo de controle em temperaturas elevadas, quando há a evolução de gás ou quando a reação é reversível (BAMFORD; TIPPER, 1980).

2.7.1.4 Controle por reação química

Os modelos de controle por reação química em reações sólido-gás são similares aos modelos para sistemas homogêneos, uma vez que, para a reação química ocorrer, ambos os reagentes precisam estar na mesma fase. Sendo assim, o modelamento matemático é feito de acordo com a geometria e com a ordem reação, ou seja, a relação que existe entre a concentração dos reagentes e a velocidade da reação (KHAWAM; FLANAGAN, 2006).

Geralmente, o controle por reação ocorre quando existem grandes necessidades energéticas para que a reação ocorra, como reações não espontâneas por exemplo. A concentração dos reagentes e a temperatura são os principais fatores que afetam processos controlados por reações químicas (ROSENQVIST, 2004).

2.7.1.5 Elaboração do modelo matemático

O equacionamento a seguir é discutido por diversos autores e é a base para a modelagem cinética das reações sólido-gás (BAMFORD; TIPPER, 1980; KHAWAM; FLANAGAN, 2006; LEVENSPIEL, 1974; MOURÃO, 1988; ROSENQVIST, 2004).

A taxa de uma reação química sólido-gás pode ser descrita como mostrado na Equação 8. A equação de Arrhenius (Equação 9) define como constante cinética as variáveis que independem do tempo e variam apenas da temperatura. Sendo assim, é possível reescrever trado na Equação 10. A taxa de uma reação química sólido-gás pode ser descrita como mostrado na Equação Equação 10.

$$\frac{dX}{dt} = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}.f(x) \quad \text{Equação 8}$$

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{Equação 9}$$

$$\frac{dX}{dt} = k.f(x) \quad \text{Equação 10}$$

Onde,

X é a converção fracional do reagente limitante

t é o tempo

A é o fator de frequência

E_a é a energia de ativação aparente

R é a constante ideal dos gases

T é a temperatura

$f(x)$ é uma função relacionada ao controle da reação que independe da temperatura

k é a constante cinética

Integrando a Equação 10, é obtida a Equação 11, onde se define $G(x)$ como mostrado na Equação 12.

$$G(x) = k \cdot t \quad \text{Equação 11}$$

$$G(X) = \int_0^X \frac{dX}{f(X)} \quad \text{Equação 12}$$

As funções $f(X)$ e sua versão integrada $g(X)$ dependem do mecanismo de controle da reação e são amplamente estudadas na literatura. A Tabela 5 sintetizada por (KHAWAM; FLANAGAN, 2006), mostra algumas das possíveis expressões das funções $f(X)$ e $g(X)$ para os mecanismos de controle que foram discutidos nos capítulos 2.7.1.1 até 2.7.1.4.

Tabela 5. Modelos de controle cinético na forma integral e derivada (KHAWAM; FLANAGAN, 2006)

Modelo	Forma derivada $f(X) = 1/k \cdot dX/dt$	Forma integrada $G(x) = k \cdot t$
Modelos de controle por nucleação		
Lei de potência (P2)	$2X^{1/2}$	$X^{1/2}$
Lei de potência (P3)	$3X^{2/3}$	$X^{1/3}$
Lei de potência (P4)	$4X^{3/4}$	$X^{1/4}$
Avrami-Erofeyev (A2)	$2(1-X)[- \ln(1-X)]^{1/2}$	$-[\ln(1-X)]^{1/2}$
Avrami-Erofeyev (A3)	$3(1-X)[- \ln(1-X)]^{2/3}$	$-[\ln(1-X)]^{1/3}$
Avrami-Erofeyev (A4)	$4(1-X)[- \ln(1-X)]^{3/4}$	$-[\ln(1-X)]^{1/4}$
Prout-Tompkins (B1)	$X(1-X)$	$\ln[X/(1-X)] + c^*$
Modelo de contração geométrico		
Contração de área (R2)	$2(1-X)^{1/2}$	$1 - (1-X)^{1/2}$
Contração de volume (R3)	$3(1-X)^{2/3}$	$1 - (1-X)^{1/3}$
Modelo de controle por difusão		
Difusão unidimensional (D1)	$1/(2X)$	X^2
Difusão unidimensional (D2)	$-[1/\ln(1-X)]$	$((1-X)\ln(1-X)) + X$
Difusão trid. - Jander (D3)	$[3(1-X)^{2/3}]/[2(1-(1-X)^{1/3})]$	$(1-(1-X)^{1/3})^2$

Ginstling-Brounshtein (D4)	$3/[2((1 - X)^{1/3} - 1)]$	$1 - (2/3)X - (1 - X)^{2/3}$
Modelo de controle por reação química		
Ordem Zero (F0/R1)	1	X
Primeira Ordem (F1)	$(1 - X)$	$-\ln(1 - X)$
Segunda Ordem (F2)	$(1 - X)^2$	$[1/(1 - X)] - 1$
Terceira Ordem (F3)	$(1 - X)^3$	$(1/2) * [(1 - X)^{-2} - 1]$

*c é a constante de integração

2.7.2 Estudos sobre a redução do óxido de cobalto

Existem diversos estudos na literatura para redução de óxidos de cobalto com hidrogênio, conforme apresento na Tabela 6, nela também estão sintetizados o tipo de aparato utilizado para o ensaio de redução, a temperatura de operação, as energias de ativação aparente encontradas e o óxido de cobalto utilizado.

Tabela 6. Ensaio cinéticos de redução de óxido de cobalto por hidrogênio, relacionando os óxidos reduzidos, o aparato experimental utilizado, a temperatura estudada e a energia de ativação aparente calculada.

Autor	Óxido	Aparato Experimental	Temp. (°C)	E _a (kcal/mol)
(KOHL; MARINCEK, 2004)	CoO	Termogravimétrico	350-650	2,07. 10 ⁻²
(SHIRCHI; KHOSHANDAM; HORMOZI, 2015)	CoO	Leito Fluidizado	800-950	28,6
(LIN; CHEN, 2004)	Co ₃ O ₄	Termogravimétrico	300-1011	22,4-19,5
(GALLEGOS; LOPEZ, 1988)	CoO	Leito Fixo	327-527	8,03
(GALLEGOS; LOPEZ, 1988)	Co ₃ O ₄	Leito Fixo	327-527	7,77-8,27

No trabalho de Kohl e Marincek (2004), os autores discutem a importância das propriedades físicas e químicas da partícula de óxido para redução. Destacando principalmente o teor de oxigênio, o grau de pureza do óxido, a forma externa, o tamanho, a macro e microporosidade, a área superficial e o tamanho do cristalito. Em seu estudo cinético, os autores consideraram mecanismos de controle de difusão, por reação química e transporte dentro da camada de cinzas formada. Experimentalmente, os autores usaram placas de óxidos que foram reduzidas após 8h a chapas metálicas de cobalto. A conclusão dos autores foi uma energia de ativação aparente de 11,7 kJ/mol e o controle por difusão unidirecional.

O trabalho de Shirchi, Khoshandam e Hormozi (2015) utilizou pós de óxido de cobalto (100 μm). Outra diferença é a utilização da combustão incompleta de metano para gerar hidrogênio no forno ao invés de injetá-lo diretamente. Outra diferença desse trabalho é a utilização de um reator de leito fluidizado para realização dos ensaios. Esse tipo de reator aumenta a turbulência em torno das partículas e diminui muito os efeitos de difusão como etapa de controle. Sendo assim, o mecanismo de controle determinante para o arranjo experimental estudado foi o de controle por reação química, com ordem calculada de 0,9 e energia de ativação aparente de 120 kJ/mol..

Em catalisadores, o cobalto está comumente associado à sílica. Lin e Chen (2004) estudaram a redução por hidrogênio de partículas de óxido de cobalto misto impregnadas em sílica. Este estudo mostrou que, mesmo associado à sílica, os óxidos de cobalto reduzem em duas etapas, primeiro a óxido (II) e depois ao metal. A quantidade de óxido de cobalto presente no catalisador foi de 18% em massa, e o modelo de controle encontrado foi de nucleação de segunda ordem, modelado pela equação de Avrami-Erofeev.

Gallegos e Lopez (1988) estudaram separadamente a cinética das reduções dos óxidos misto e óxido (II), para ambos os processos, encontraram como resultado controle por reação química. Os autores encontraram também uma relação direta entre a pressão parcial de hidrogênio na corrente gasosa, outra evidência do controle por reação química, no qual a concentração de um dos reagentes influi diretamente no tempo da reação. Ao comparar a redução completa dos dois óxidos, os autores

concluíram que a primeira etapa de redução, Co_3O_4 para CoO , é a etapa limitante da redução completa do óxido misto.

O trabalho de Li e colaboradores (2017) propõe o modelamento cinético da redução de um catalisador de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. O objetivo dos autores era entender as etapas de reação dessa redução e entender qual o papel da alumina, presente no catalisador, para o processo. O óxido de alumínio se liga ao óxido de cobalto (II) em uma etapa intermediária da reação, formando CoAl_2O_4 . Segundo os autores, essa forma auxilia na redução, uma vez que reage com uma energia de ativação menor com o hidrogênio. Outra discussão importante nesse trabalho é sobre a cristalinidade do óxido de cobalto (III), afirmando que quanto maior for essa propriedade mais difícil o processo de redução. O mecanismo de controle não foi delimitado, uma vez que o trabalho construiu um modelo empírico para seu estudo cinético, entretanto foi destacado que a presença da alumina favoreceu a redução do CoO .

Também foram encontrados, na literatura, trabalhos de redução com monóxido de carbono. L'vov (2000) realizou estudos de redução carbotérmica para redução de óxidos de ferro, cobalto, níquel e cobre. Nesse trabalho, carvão é utilizado para gerar o monóxido de carbono, sendo essa reação a limitante do processo. O autor afirmou que a reação que ocorre é a decomposição térmica dos óxidos gerando os metais e oxigênio. Ele atribui ao carvão a função de gerar calor e reagir com oxigênio liberado na decomposição, mantendo assim uma baixa pressão de oxigênio no meio, o que favorece a decomposição.

O trabalho de Lebukhova e Karpovich (2008) também estudou a redução carbotérmica de metais não ferrosos (Ni, Co, Cu e Mo) visando entender qual a ordem de reatividade dos metais e se isso poderia ser usado de alguma maneira para criar rotas de redução seletiva. Os autores também utilizaram misturas de óxidos com molibdênio, para acentuar ainda mais as diferenças nas energias necessárias para cada redução. Como conclusão obtiveram filas de reatividade dos óxidos metálicos e dos metalizados metálicos, mas chegaram à conclusão de que os processos de redução geram soluções sólidas de metal, fases intermetálicas e carbonetos mistos, sendo assim pouco efetivo na seletividade.

2.8 Propriedades do cobalto e seus óxidos

O cobalto apresenta naturalmente duas valências +2 e +3, sendo a forma bivalente mais estável e mais presente. Isso se deve a distribuição eletrônica desse elemento ($1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^7, 4s^2$). Ao perder os dois elétrons 4s, a forma bivalente é formada. Já para formação da forma trivalente é necessário remover um elétron do orbital mais interno, o que demanda mais energia e não ocorre de forma natural. Sendo assim, o íon trivalente só existe na forma de complexos ou retículos cristalinos, essa propriedade dá ao cobalto capacidades autorredutoras quando na forma +3, capacidade esta que pode ser explorada na catálise (MELLOR, 1935).

Outra característica química do cobalto é a sua solubilização em ácidos, sendo solúvel em ácido clorídrico, nítrico ou sulfúrico a temperatura ambiente, formando sais de cobalto II. Embora o metal apresente fácil solubilização em ácidos, seus óxidos necessitam de temperaturas mais elevadas para serem solubilizados (HOTZA, 1991).

O cobalto apresenta três formas de óxidos mais comuns, o óxido de cobalto II (CoO), o óxido de cobalto III (Co_2O_3) e o óxido de cobalto II, III ou misto (Co_3O_4) (MELLOR, 1935). O óxido de cobalto II é geralmente formado por oxidação controlada do metal ao ar ou por decomposição térmica do hidróxido ou carbonato de cobalto. Esse óxido apresenta grande suscetibilidade a oxidação pelo oxigênio do ar e, portanto, seu manuseio e armazenamento devem ocorrer de maneira a evitar o seu contato com o ar. A coloração desse óxido pode ser verde, vermelho ou cinza, dependendo do tamanho das partículas. Quanto à sua solubilidade, é facilmente dissolvido em ácidos ou álcalis e insolúvel em água (SVEHLA, 2011).

O óxido de cobalto misto geralmente é preparado através da oxidação controlada do óxido de cobalto II. É um sal preto, hidrofílico, resistente à oxidação do ar. Quando aquecido a 900 °C, perde oxigênios e se reduz a óxido de cobalto II (MELLOR, 1935).

Por fim, o óxido de cobalto III é preparado através da oxidação dos outros óxidos de cobalto. Morfologicamente, é um sal preto que se estabiliza apenas na forma monohidratada (MELLOR, 1935; SVEHLA, 2011) .

2.9 A importância Industrial do cobalto

O cobalto foi considerado pela União Europeia em 2017 um material crítico, por possuir importância econômica e possível risco em seu fornecimento. Tal caráter justifica o estudo da obtenção desse metal de fontes secundárias (EUROPEAN COMMISSION, 2017)

O cobalto, além de ter usado como catalisador, é utilizado como matéria prima na produção de pigmentos, aditivos agrícolas, secadores de tinta e pilhas e baterias recarregáveis. Esse metal também faz parte de diversas ligas metálicas importantes na produção de componentes para eletroeletrônicos como por exemplo: ímãs permanentes, metais duros e superligas (DONALDSON; BEYERSMANN, 2005).

Embora tenha diversas aplicações, é nas baterias recarregáveis que existe a demanda crítica do cobalto, uma vez que o uso dessas baterias é fundamental para substituição da matriz de energia fóssil por uma mais sustentável. Atualmente, a extração do cobalto é feita principalmente na República Democrática do Congo, um país considerado politicamente instável, e portanto seu fornecimento é considerado crítico (GODOY LEÓN; DEWULF, 2020).

3. Objetivo

Esse trabalho tem por objetivo estudar uma rota de redução direta do óxido de cobalto presente em um catalisador exaurido, a fim de se obter cobalto metálico. Realizando a caracterização do material, o estudo das reações que ocorrem no processo de redução e o estudo cinético.

4. Materiais e Métodos

Nesse trabalho, foram caracterizados e reduzidos catalisadores exauridos de óxido de cobalto misto (Figura 4), utilizado para oxidação de monóxido de carbono. Foram fornecidos 500 gramas do material para realização do trabalho.

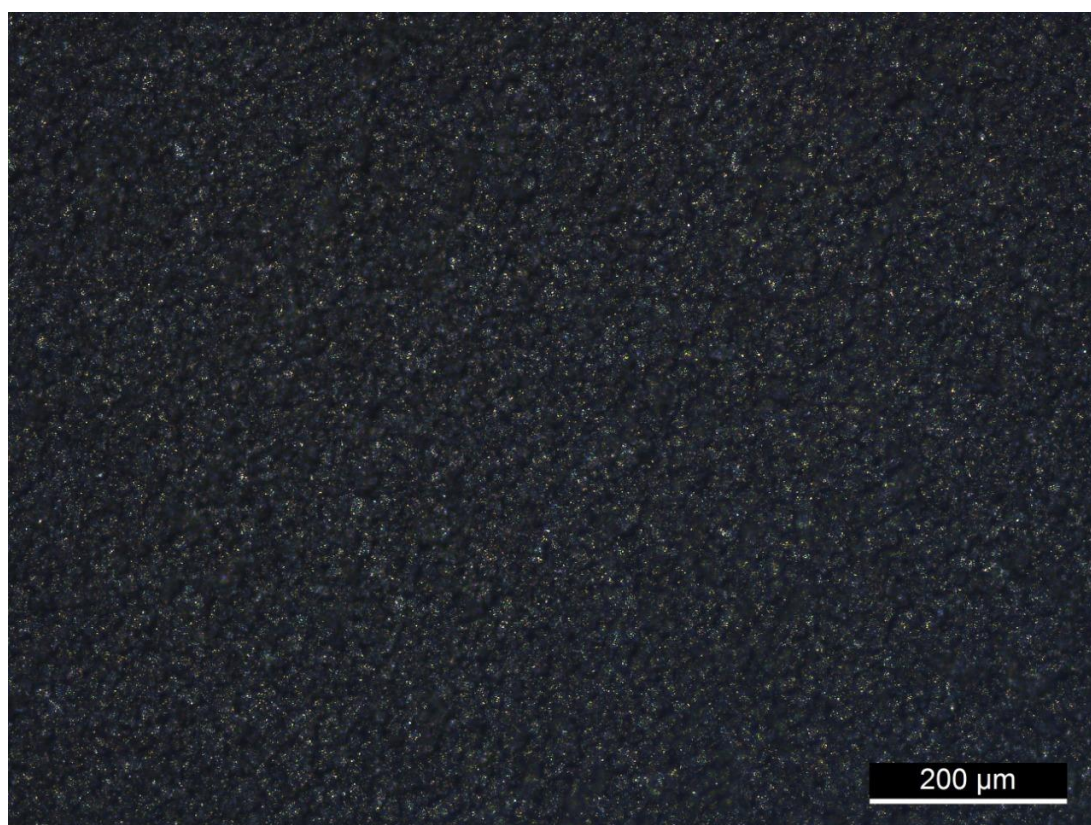


Figura 4. Catalisador exaurido do processo de oxidação catalítica do monóxido de carbono.

4.1 Caracterização

Para elaboração das rotas de recuperação do cobalto presente em um catalisador exaurido proveniente do processo de oxidação de monóxido de carbono, foi necessário o estudo de suas características químicas e mineralógicas. Revelando, assim, qual a quantidade de cobalto presente no resíduo, qual sua estrutura e como

está distribuído no catalisador. A Figura 5 relaciona as análises realizadas para caracterização do catalisador.

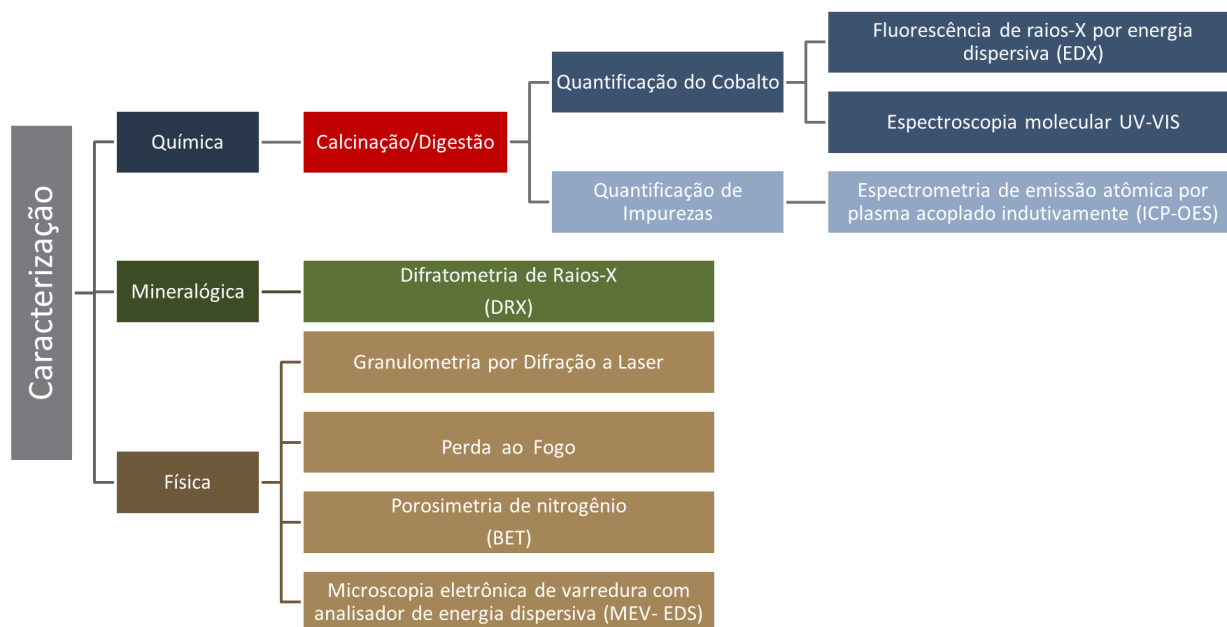


Figura 5. Técnicas utilizadas para caracterização do catalisador exaurido de óxido de cobalto.

4.1.1 Perda ao fogo

A fim de se quantificar a matéria orgânica presente e a umidade, foram realizados ensaios de perda ao fogo.

Para determinação da umidade, aproximadamente 5g de amostra foram pesados em cadinhos secos de porcelana e de massa conhecida. O conjunto foi levado a estufa a uma temperatura de 105°C durante 24 horas, após esse período foi novamente pesado. A diferença de massa antes e depois da secagem na estufa foi atribuída à perda de umidade.

Após o processo de secagem na estufa, o mesmo conjunto foi colocado em mufla durante três horas a uma temperatura de 600°C, sendo posteriormente pesado. A perda de massa foi atribuída a degradação dos compostos orgânicos presentes na

amostra. Para melhor exatidão dos resultados, o ensaio de perda ao fogo foi realizado em triplicata. Não foram adicionados gases durante o processo de calcinação.

4.1.2 Análise química

Conhecer a quantidade de cobalto presente na amostra é o fator inicial para avaliar a viabilidade da utilização do catalisador exaurido como fonte secundária para obtenção desse metal. Entretanto, a fim de se realizar essa quantificação, é necessário que a amostra esteja livre de resíduos orgânicos e umidade, que podem prejudicar as análises e danificar os equipamentos. Assim, as amostras foram calcinadas em forno tipo mufla a 600°C durante três horas antes da realização dos ensaios de quantificação.

As análises de quantificação de cobalto foram realizadas por via úmida, ou seja, com a amostra em meio líquido. Sendo assim, foi necessária a solubilização do catalisador em meio ácido, para tanto foi usado um digestor micro-ondas. No tubo do próprio equipamento, foram pesados 0,3g de amostra e foram adicionados 30 mL de ácido nítrico P.A. (65%). O tubo então foi vedado e levado ao digestor por 15 min, a 200 °C com uma potência variável de 900-1050 W. Após esfriar, as amostras foram filtradas e avolumadas em balões de 100 mL.

A quantificação do cobalto foi realizada a partir das técnicas de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) e espectroscopia UV-Vis. Para ambas as técnicas, foi necessário diluir a amostra proveniente da digestão no micro-ondas cinco vezes.

Para as análises por EDX, foi construída uma curva de calibração de 200 ppm a 700 ppm cobalto. Para quantificação das amostras, foram colocados no amostrador do equipamento aproximadamente 3 mL da solução diluída, que foi então analisada. O ensaio foi realizado em triplicata. Os resultados obtidos em partes por milhão, foram utilizados para calcular a quantidade de cobalto na massa originalmente pesada para solubilização. Sabendo-se a quantidade de cobalto no catalisador calcinado e os resultados da perda ao fogo foi possível calcular o teor de cobalto no catalisador antes da calcinação.

Para realização da quantificação de cobalto por espectroscopia UV-Vis, também foi construída uma curva de calibração na faixa de concentração de 200 a 700 ppm. Para construção da curva de calibração, foi utilizado sulfato de cobalto (II), o sal foi secado e utilizado para preparar uma solução de 1000 ppm de cobalto, que foi diluída para preparação dos pontos da curva de calibração. Foi realizada a varredura da solução de cobalto no espectrômetro UV-Vis, esse processo indicou quais os melhores comprimentos para leitura desse material. Feita a varredura, a construção da curva e a leitura das amostras foram realizadas no comprimento de 324 nm, em cubetas de quartzo e todas as leituras foram realizadas em triplicata. Analogamente aos cálculos realizados nos resultados obtidos nas análises de EDX, foi possível calcular os valores de cobalto para o material calcinado.

Além da quantificação do cobalto, foi feita uma análise em ICP-OES para identificação de elementos em menor quantidade no catalisador. Foram analisados 13 elementos (Na, Ca, Al, Si, Ag, Cu, Cr, K, Mg, Mn, Fe, Ni e Zn), a escolha desses elementos foi feita a partir da análise semiquantitativa do Ominian-EDX. Não houve necessidade de diluição das amostras para realização da análise em ICP-OES, sendo utilizada a solução proveniente da digestão em micro-ondas.

4.1.3 Análise mineralógica

Para se identificar as fases mineralógicas presentes no catalisador, foi realizada a análise por difração de raios-X. Foram realizados dois ensaios, um com a amostra original e um com a amostra calcinada, a fim de analisar se a calcinação modificaria a estrutura do catalisador.

As amostras foram colocadas no amostrador do equipamento com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e foram analisadas seguindo os parâmetros: modo *Step* operando a 30kV e 10mA, a uma angulação de 8° a 100° , com os passos de $0,02^\circ$ e velocidade de $4^\circ/\text{min}$.

4.1.4 Análise morfológica

Para se identificar a morfologia das partículas do catalisador e entender como o cobalto está presente na estrutura, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ao microscópio está acoplado um analisador de fluorescência energia dispersiva (EDS), o que torna possível a identificação dos elementos presentes. As condições operacionais para microscopia foram modo BSD FULL (detector de elétrons retro espalhados) e 15kV. Para essas análises, uma camada da amostra sólida calcinada sobre uma fita de carbono foi colocada em um suporte (*stub*) do próprio equipamento.

4.1.5 Análise granulométrica

O perfil granulométrico do catalisador exaurido foi construído através da análise de difração a laser. A amostra foi dispersa em água com o auxílio do ultrassom.

4.1.6 Análise de área superficial

A análise da área superficial do catalisador foi feita pelo método BET - Análise por adsorção de nitrogênio. Nessa técnica, 4,5g da amostra foram colocados em um amostrador, que é submetido a um pré-tratamento (*degas*), nesse processo a amostra é mantida a 300 °C por 12h. Após essa etapa, a amostra é submetida a diferentes pressões de nitrogênio, e em cada condição o equilíbrio é alcançado. Uma vez saturada a amostra, não existe mais adsorção, mesmo com o aumento da pressão.

Depois que a condição de saturação é alcançada o material é aquecido para que o nitrogênio seja dessorvido e quantificado. Com os dados das pressões de equilíbrios, são construídas isotermas, e destas é possível obter através das equações de BET, a área superficial.

4.2 Redução em balança termogravimétrica

4.2.1 Construção de diagramas termodinâmicos

Para determinar os parâmetros para os ensaios de redução dos óxidos de cobalto presentes no catalisador exaurido foram construídos dois diagramas de equilíbrio termodinâmico. O primeiro, um diagrama de Ellingham, construído a partir de equações termodinâmicas (COUGHLIN, 1954) que relaciona a energia livre de Gibbs com a temperatura, permite analisar termodinamicamente se é possível e em qual temperatura, um composto é capaz de reduzir outro. O segundo foi um diagrama de predominância de fases, que relaciona a composição da atmosfera redutora e a temperatura, indicando em qual atmosfera, em cada temperatura, a redução é possível.

4.2.2 Ensaios de Redução

A fim de se estudar a redução do catalisador, foram realizados ensaios de redução térmica na presença de atmosfera redutora. Os ensaios foram realizados em uma balança termogravimétrica. Nos ensaios de redução, 300mg de amostra foram colocados em um cadinho de alumina preso a uma balança, na qual a variação da massa foi acompanhada ao longo de todo processo.

A redução aconteceu de maneira isotérmica, ou seja, o gás redutor foi apenas injetado quando o sistema já estava na temperatura desejada. Durante as rampas de aquecimento, a atmosfera foi mantida inerte com uma purga de 50 mL/min de nitrogênio. Durante todo o ensaio, foi mantido um fluxo de 20 mL/min de nitrogênio para proteger o equipamento de danos causados pelos gases redutores, essa corrente vai ser chamada de protetora. Durante o resfriamento, foi observada a reoxidação do material reduzido, para evitar esse fenômeno o resfriamento foi feito na mesma atmosfera redutora do ensaio.

Foram utilizados dois gases redutores, uma mistura de hidrogênio (5%) e argônio (95%) e uma mistura de monóxido de carbono (10%) e dióxido de carbono (90%). Todos os ensaios ocorreram até que a massa da amostra ficasse constante, e o tempo necessário para isso também foi avaliado. Foram variados dois parâmetros para as

reduções com os diferentes gases, a temperatura de redução e a vazão do gás redutor. No caso do hidrogênio, as temperaturas variaram de 300 a 600 °C, e a vazão variou de 2,5 a 13,5 mL/min. Já para o monóxido de carbono, a temperatura variou de 550 a 900°C e a vazão de 5 a 15 mL/min. A escolha das composições das misturas gasosas e das temperaturas foi feita através dos diagramas de Ellingham e de predominância de fases e será discutida na seção 4.2.1. Todas as condições estudadas podem ser observadas na Figura 6.

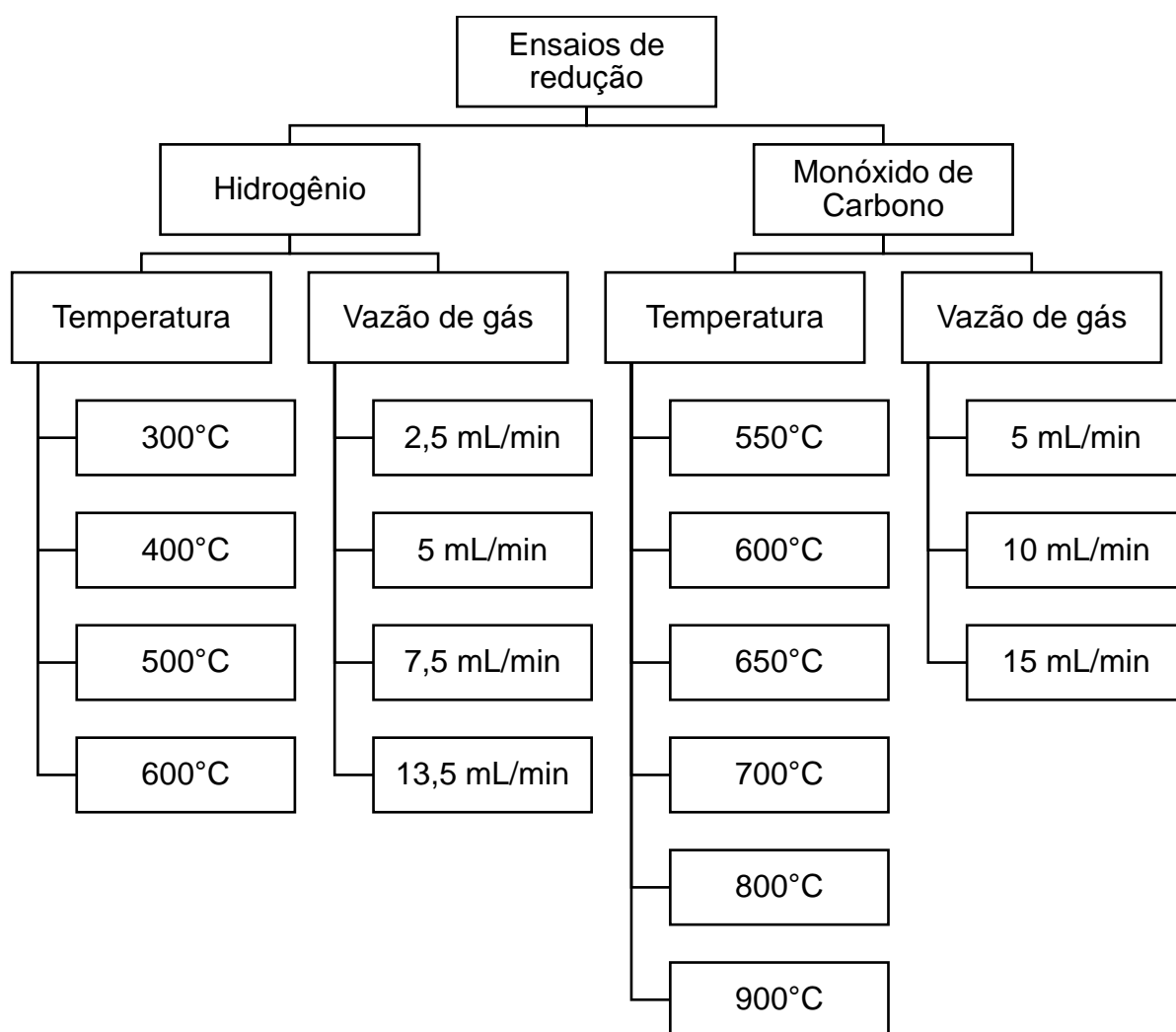


Figura 6. Relação dos parâmetros avaliados para as reduções em balança termogravimétrica utilizando hidrogênio e monóxido de carbono.

Os códigos dos ensaios seguem a lógica mostrada na Figura 7, nesse código o redutor é indicado primeiro, CO para o monóxido de carbono e H2 para o gás

hidrogênio, depois a temperatura é simbolizada pela letra “T” seguida do valor dessa variável, por fim a vazão do gás redutor é indicada pela letra “V” seguida pelo valor dessa variável em mL/min, por exemplo, H₂T300V_{2,5}, é um ensaio utilizando hidrogênio como redutor, no qual a temperatura foi de 300 °C e a vazão de 2,5 mL/min.

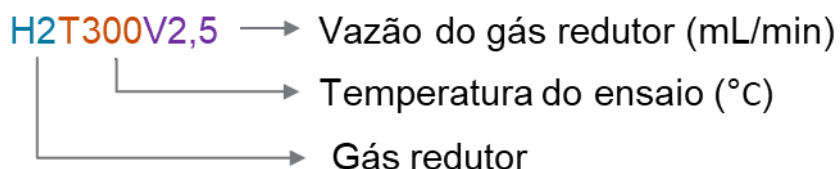


Figura 7. Codificação dos ensaios na balança termogravimétrica.

O material reduzido foi analisado por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura afim de se observar a composição, mineralogia e morfologia do material. As condições das análises foram as mesmas da caracterização, descritas nos tópicos 3.1.3 e 3.1.4.

4.3 Estabilidade do cobalto reduzido

Após o processo de redução, o cobalto recém reduzido sofre reoxidação devido à alta temperatura. Sendo assim, foi realizado um ensaio em que se acompanhou a massa de uma amostra recém reduzida a fim de se estudar sua estabilidade. O ensaio ocorreu após a redução na balança termogravimétrica, usada no item 3.2, após o término do ensaio o material foi mantido sob ação do ar atmosférico e temperatura ambiente por 48 horas e foram observadas as variações de massa do material nesse período.

4.4 Sinterização do cobalto reduzido

A temperaturas elevadas, dependendo de sua estrutura, catalisadores a base de nanopartículas de cobalto podem sofrer sinterização (MA, 2014). Esse processo foi avaliado para o ensaio de redução com monóxido de carbono a 900°C. Foram realizadas análises de BET, como descrito no tópico 3.1.6 e imagens de MEV. As condições operacionais da microscopia foram modo BSD FULL e 10kV.

4.5 Decomposição do óxido de cobalto misto

O óxido de cobalto misto (Co_3O_4) sofre decomposição térmica (MAŁECKI, A. *et al.*, 1985) que pode influenciar a cinética de redução. A fim de se entender esse comportamento, um estudo em balança termogravimétrica foi realizado. Em um cadinho de alumina, 300 mg do catalisador foram pesados. O cadinho, contendo a amostra, foi então aquecido a uma taxa de 20 °C/min, em atmosfera de argônio (20 mL/min), até uma temperatura de 1000 °C.

4.6 Identificação das etapas de reação

A redução do óxido de cobalto misto é reportada em duas etapas, como descrito no capítulo 2.5. A fim de se observar se esse comportamento ocorre para geometria do catalisador estudado, foram realizados ensaios de redução com monóxido de carbono, a 600 °C, interrompendo o processo de redução em momentos em que cada uma das etapas estaria acontecendo. Este ensaio foi realizado em forno tubular de leito fixo com retorta de quartzo. A massa pesada foi de 0,8 g e a vazão da mistura gasosa (10%CO) foi de 200 mL/min. O ensaio foi realizado em forno e não na balança termogravimétrica pois uma maior massa de produto foi necessária para a análise de difração de raios-X do produto formado. A Figura 8 mostra o forno tubular utilizado.

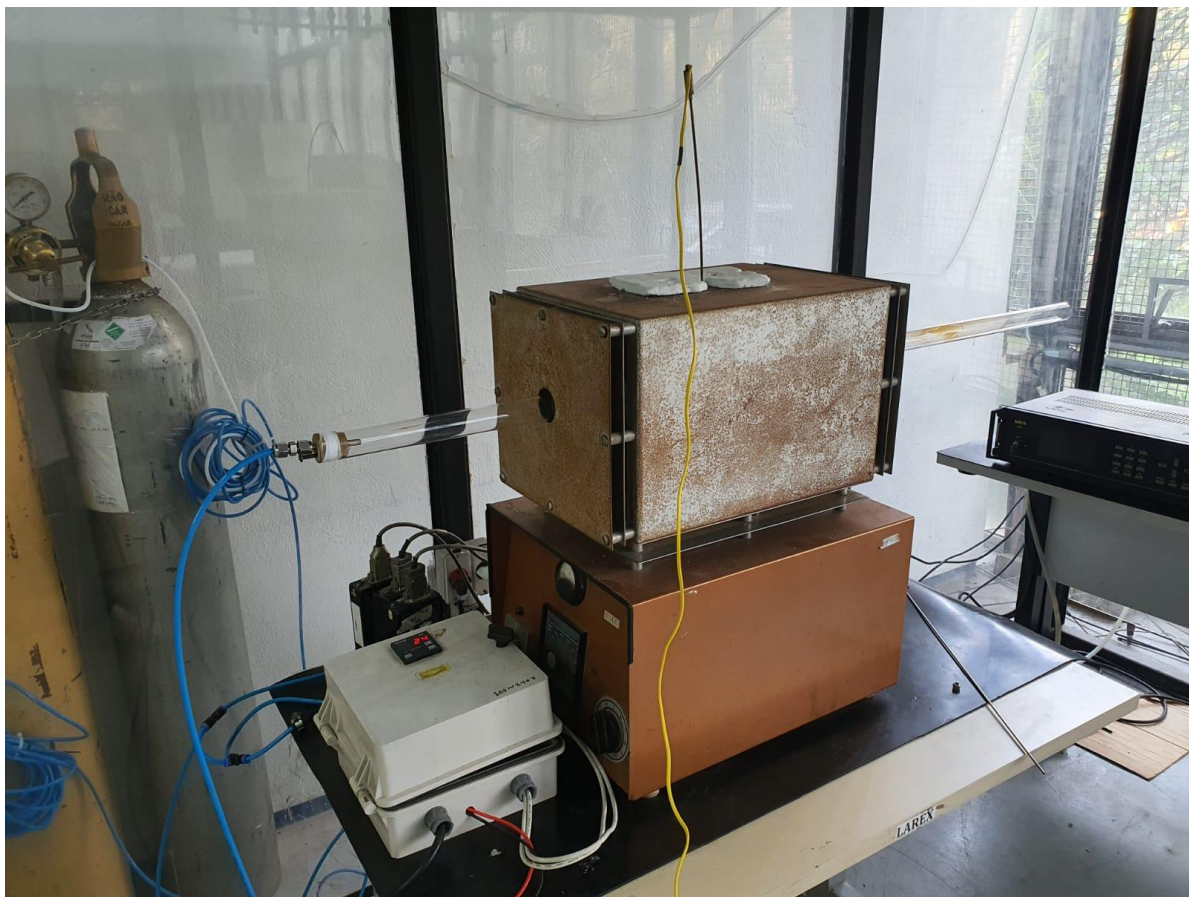


Figura 8. Forno tubular utilizado para os ensaios de interrupção da redução, a fim de se avaliar o sequenciamento das reações.

4.7 Estudo cinético

Para realização do estudo cinético, foi necessário converter a perda da massa encontrada na balança termogravimétrica em fração reagida. Para tanto, utiliza-se a Equação 13, na qual TG é a perda de massa na balança termogravimétrica em cada instante e Mt é a perda de massa total caso toda a amostra fosse reduzida.

$$\text{Fração reagida } (X) = \frac{100 - TG(\%)}{Mt} \quad \text{Equação 13}$$

Como a redução ocorre em duas etapas, serão realizados dois estudos cinéticos para cada um dos redutores, um para a etapa de redução do óxido misto

para óxido (II) e outro para redução do óxido (II) para cobalto metálico. Para dividir os dados de fração reagida em cada um dos segmentos, foi calculado quais seriam as massas totais para redução completa (Mt) de cada etapa.

Para escolher os mecanismos cinéticos, foi utilizado o método do tempo reduzido, utilizado por Mourão (1988) e Ramunno (2015). Nesse método, considera-se a equação cinética genérica mostrada na Equação 11. Nessa equação, $G(X)$ é uma função dependente apenas da fração reagida que está relacionada com a geometria e o mecanismo de controle da reação.

Para um determinado tempo t^* em que o processo tem uma conversão fracional de X^* , é possível escrever que $kt^* = G(X^*)$. Isolando-se a constante cinética tem-se a Equação 14.

$$k = \frac{G(X^*)}{t^*} \quad \text{Equação 14}$$

Onde,

$G(X)$ é a função cinética, dependente do mecanismo de controle e da geometria

t^* é um tempo qualquer fixo

$G(X^*)$ é o valor da função cinética para um tempo fixo

Como a constante cinética depende apenas da temperatura e em ensaios isotérmicos, onde seu valor não varia com o tempo, pode-se igualar os valores de k das equações 11 e 14, chegando na relação representada na Equação 15, que pode ser rearranjada como mostrado na Equação 16.

$$\frac{G(X^*)}{t^*} = \frac{G(X)}{t} \quad \text{Equação 15}$$

$$\frac{t}{t^*} = \frac{G(X)}{G(X^*)} \quad \text{Equação 16}$$

Define-se como tempo reduzido a relação $\frac{t}{t^*}$ e esse valor pode ser obtido de duas maneiras:

A primeira utilizando o termo $\frac{G(X)}{G(X^*)}$, ele pode ser calculado apenas conhecendo-se a função e escolhendo diversos valores de conversão fracionais arbitrários, no caso desse trabalho: 0,3; 0,4; 0,5; 0,7; 0,9. Após calcular o valor de $G(X)$ para as conversões escolhidas, se divide o resultado pelo valor da função $G(X)$ em uma conversão padrão, no caso desse trabalho foi escolhido 0,5.

A segunda maneira é calculando o termo $\frac{t}{t^*}$ utilizando os resultados experimentais, ou seja, o tempo necessário para que se atinja uma determinada conversão, dividido pelo tempo escolhido como padrão, no caso desse trabalho, o tempo necessário para se atingir 50% de conversão.

Após o cálculo do tempo reduzido das duas maneiras, são construídas curvas. Nestas relaciona-se as conversões fracionais, arbitrariamente selecionadas, e os tempos reduzidos calculados por ambas as maneiras. Quando mais sobrepostas as curvas, maior a chance de o modelo de $G(X)$ escolhido ser o modelo de controle da reação.

Os modelos que foram escolhidos para avaliação nesse trabalho são de reações sólido-gás. Os modelos, suas referências e funções $G(X)$ estão representados na Tabela 7.

Os modelos relacionados por Levenspiel (1974) são propostos para partículas esféricas sem diminuição de tamanho ao longo do processo. Já os trabalhos discutidos por Rao (1971), são modelos mais completos para difusão de gás quando ocorre a formação de camadas porosas, seus autores originais, Jander e Ginstling-Brounstein, criaram as equações para modelar de maneira precisa o processo de maneira geral, considerando a etapa de formação da camada de cinzas aonde a difusão é menor, e o processo de crescimento dessa camada, o que dificulta a difusão, ao longo do tempo.

Tabela 7. Mecanismos de controle da reação e sua função G(X) estudados neste trabalho.

Mecanismo de Controle	Função G(X)	Referência
Difusão na camada gás /sólido	X	(LEVENSPIEL, 1974)
Reação química	$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$	(LEVENSPIEL, 1974)
Difusão pela camada porosa	$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X)$	(LEVENSPIEL, 1974)
Difusão na camada gás /sólido	$1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}}$	(RAMUNNO, 2015)
Difusão pela camada porosa (Jander)	$\left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}\right]^2$	(RAO, 1971)
Difusão pela camada porosa (Ginstling-Brounsthein)	$1 - \left(\frac{2}{3}X\right) - (1 - X)^{2/3}$	(RAO, 1971)

Para cada reação, em cada temperatura, se testam os modelos e para cada um deles se observa se a modelagem é coerente ao longo de todo o processo e quais os motivos para a mudança, caso exista. Depois é discutido se um mesmo mecanismo se repete em todas as temperaturas, para um mesmo redutor. Quando for escolhido o melhor modelo é possível utilizar a relação da Equação 11, para construir a curva G(X) em função do tempo, e encontrar com seu coeficiente linear a constante cinética k para cada uma das temperaturas.

Conhecidos os valores das constantes cinéticas para diferentes temperaturas, é possível utilizar a equação de Arrhenius linearizada, representada na Equação 17. Com o coeficiente angular é possível encontrar a energia de ativação aparente e com o coeficiente linear é possível encontrar o fator pré-exponencial.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \times \frac{1}{T} \quad \text{Equação 17}$$

A redução do óxido de cobalto ocorre em duas etapas, existem duas abordagens para realizar o estudo cinético desse processo: realizar o estudo de cada uma das etapas individualmente (CHOI, 1995; GALLEGOS; LOPEZ, 1988; LIN; CHEN, 2004) ou fazer uma reação global e calcular a energia aparente de todo o processo (EVANS; SONG; LEON-SUCRE, 1976; HOTZA, 1991). Nesse trabalho, optou-se por dividir o processo em duas etapas e calcular os parâmetros cinéticos para cada uma delas.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização

O catalisador exaurido utilizado nesse trabalho é um pó preto, como ilustra a Figura 9. A coloração do catalisador é uma indicação preliminar que o mesmo apresenta em sua estrutura o óxido de cobalto misto Co_3O_4 , uma vez que dentre as espécies de óxido de cobalto é ele quem apresenta a coloração preta azulada (MELLOR, 1935).

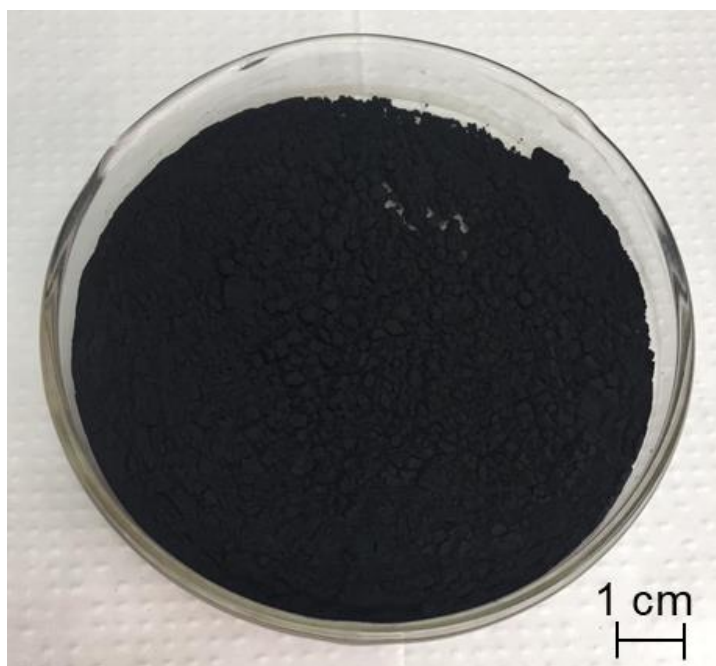


Figura 9. Catalisador exaurido de cobalto estudado nesse trabalho, em escala.

5.1.1 Perda ao fogo e análise de umidade

Na primeira etapa a 105°C, houve uma perda de 0,4% \pm 0,02% de massa, esse valor é atribuído à umidade. Na segunda etapa a 600°C, houve uma perda de massa de 0,7% \pm 0,03%, essa perda foi atribuída a decomposição da matéria orgânica.

5.1.2 Análise química

Os resultados da análise da espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis) indicaram uma concentração de 74,4 \pm 0,1% de cobalto na amostra do catalisador exaurido. Na análise de fluorescência de raios-X, o resultado obtido foi de 72,5% \pm 0,1% de cobalto. Os resultados foram próximos e o baixo desvio das amostras indica que houve reprodutibilidade nas triplicadas. Para cálculos posteriores, os valores da fluorescência de raios-X serão utilizados uma vez que essa técnica apresenta maior precisão.

A análise de ICP-OES realizada nos elementos listados no item 3.1.1 indicou a ausência dos elementos cálcio, cromo, prata, potássio, manganês, silício, magnésio, zinco e cobre. Já para os elementos alumínio (0,27 ppm), ferro (0,17 ppm), sódio (2,1 ppm) e níquel (1,3 ppm). A soma das impurezas encontradas é de 4,9 ppm e, portanto, a pureza é de 99,999%.

5.1.3 Análise mineralógica

Os difratogramas de raios-X são mostrados na Figura 10 e na Figura 11 para as amostras não calcinada e calcinada, respectivamente. Os difratogramas são semelhantes e, portanto, o processo de calcinação não alterou a fase mineral do catalisador. Através do método Rietveld (normalizado), se quantificou as fases, sendo 93% óxido de cobalto misto e 7% do óxido de cobalto (II).

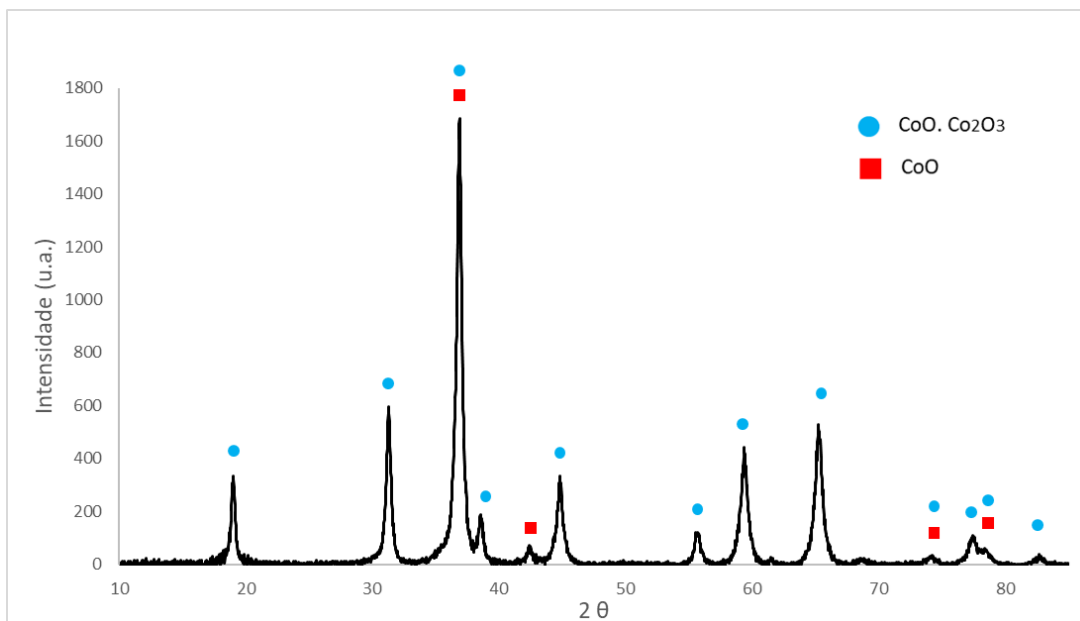


Figura 10. Difratoograma do catalisador exaurido não calcinado.

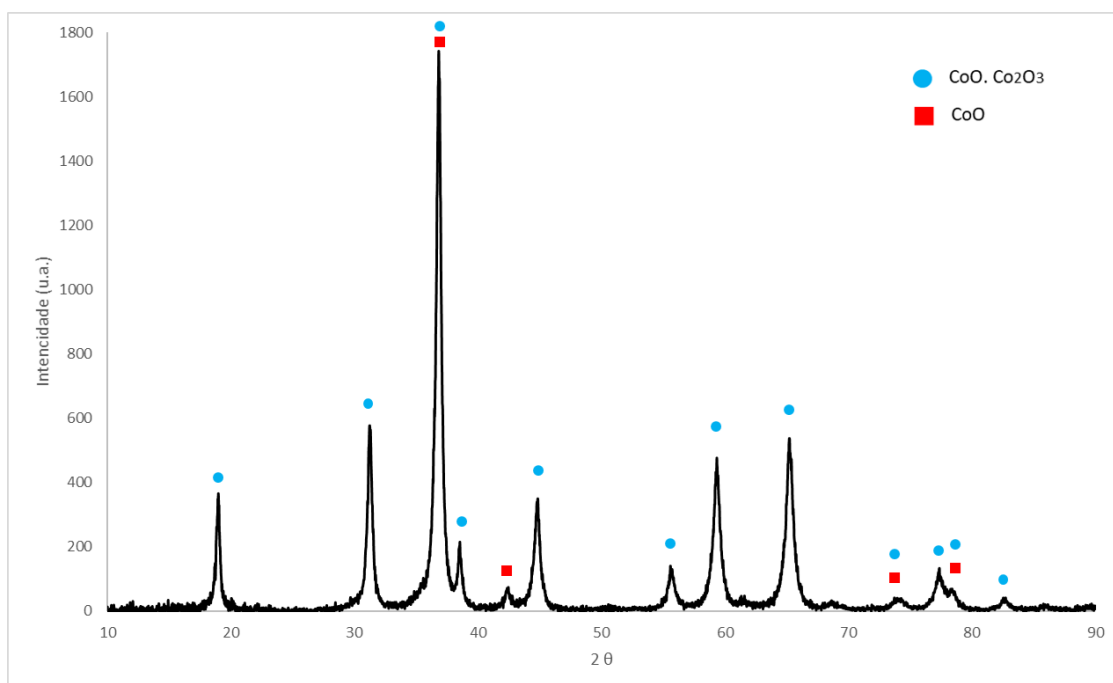


Figura 11. Difratoograma do catalisador exaurido calcinado.

5.1.4 Análise morfológica

As imagens realizadas na microscopia eletrônica de varredura mostraram os detalhes da morfologia do catalisador exaurido, conforme ilustra a Figura 12. Nessa

imagem, é possível observar que os grãos estão aglomerados e que apresentam poros em sua superfície. Como as reações são catalisadas na superfície do catalisador, é coerente encontrar poros na estrutura, uma vez que eles aumentam a área superficial. Esse tipo de morfologia porosa facilita as reações de redução tornando esse um método eficaz para recuperação do metal.

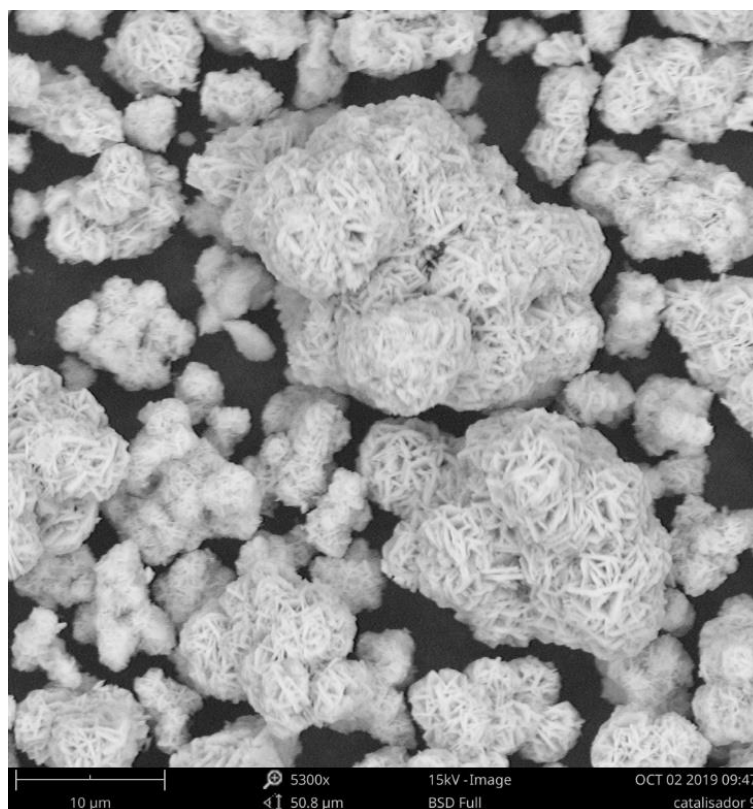


Figura 12. Imagem de elétrons retro-espalhados do catalisador calcinado, mostrando a superfície porosa com os grãos aglomerados.

A geometria encontrada é do tipo laminar “sheet”, essa morfologia é caracterizada por diversas lâminas de material nanoestruturado interlaçadas (TSAI *et al.*, 2020). Essa estrutura está entre as mais comuns comercialmente, entretanto outras como a estrutura piramidal, tem se mostrado mais eficiente na oxidação do monóxido de carbono a baixas temperaturas (TSAI *et al.*, 2020).

O analisador de energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico de varredura indicou nas imagens analisadas a presença somente de cobalto e oxigênio. A Figura 13 apresenta o espectro EDS da região mostrada na Figura 12. Isso indica que praticamente todo o catalisador é formado apenas de óxido de cobalto, esse resultado é coerente com a análise mineralógica e com a análise química mostradas nos itens 4.1.2 e 4.1.3.

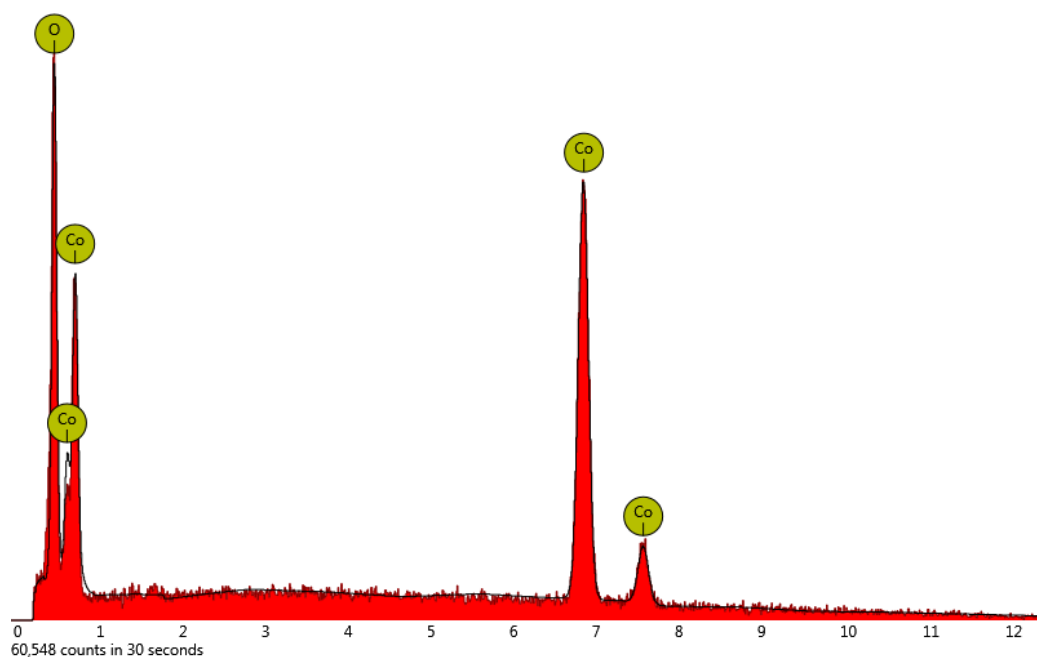


Figura 13. Espectro EDS da região mostrada na Figura 12.

5.1.5 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica do catalisador está indicada na Figura 14. A curva representada em laranja representa a distribuição granulométrica acumulada em que é possível notar um valor de $d(0.5)$ de 15,7 μm . Os aglomerados encontrados no MEV (seção 4.1.4) tem tamanhos similares, e, portanto, são coerentes com a granulometria média encontrada. Outro resultado da análise granulométrica é que o $d(0.9)$ é de 28,622 μm , isso indica que 90% das partículas na amostra são menores que esse tamanho. Por fim o $d(0.1)$ é de 7,923 μm , indicando que 10% da amostra tem

granulometria menor que esse valor. A curva em azul é a gaussiana que representa a distribuição granulométrica, seu formato fino indica que a amostra apresenta um tamanho de partícula homogêneo.

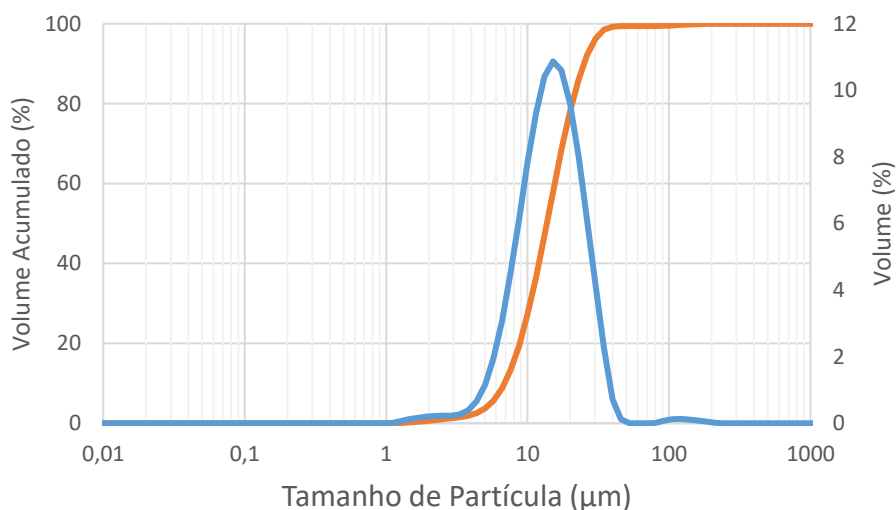


Figura 14. Distribuição granulométrica cumulativa da amostra bruta de catalisador exaurido de cobalto.

5.1.6 Análise de área superficial

Segundo os valores obtidos através das isotermas e das equações de BET, a área superficial do catalisador foi de 12,92 m²/g.

5.2 Segmentação das reações

Os ensaios em balança termogravimétrica, como exemplificado na Figura 15, mostram que a perda de massa ocorre em duas etapas.

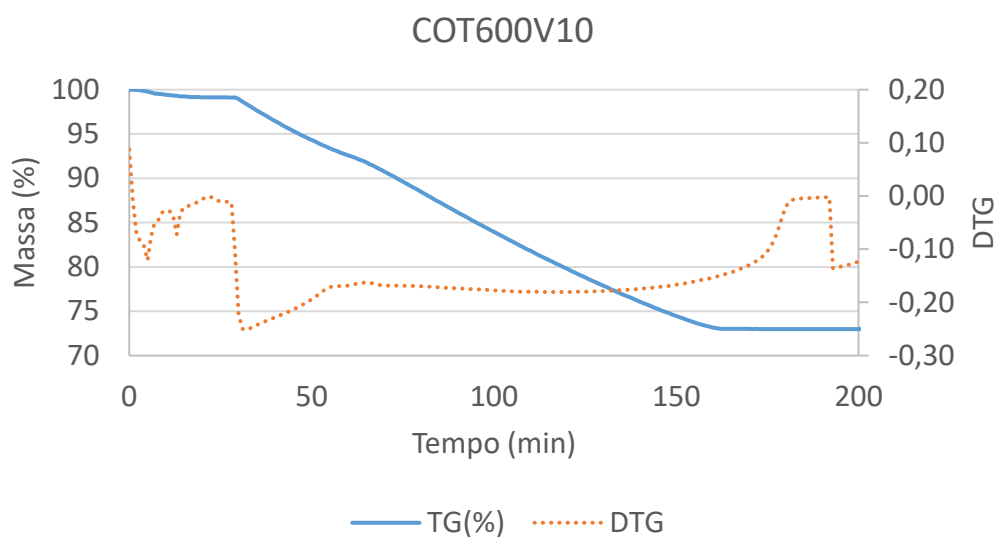


Figura 15. Ensaio de redução com hidrogênio a 300 °C, curva de perda de massa (TG) e DTG, evidenciando que o processo de redução acontece em duas etapas.

Para validar que em cada etapa está ocorrendo apenas uma das reações, foram realizados ensaios com interrupção, nos quais no meio de cada uma das etapas de redução o ensaio foi parado e o material resfriado em atmosfera de argônio, homogeneizado e analisado por difração de raios-X. Para escolher os tempos em que cada interrupção ocorreria, foi utilizada a curva termogravimétrica mostrada na Figura 145. Os tempos escolhidos foram 15 e 90 minutos após o início da isoterma. Os difratogramas da amostra bruta, do material formado após 15 e 90 minutos e do material final formado, estão mostrados na Figura 16.

Os difratogramas corroboram o sequenciamento das reações uma vez que, na interrupção de 15 min, não existe a presença de cobalto metálico e que, na interrupção de 90 min, não existe a presença de óxido de cobalto misto.

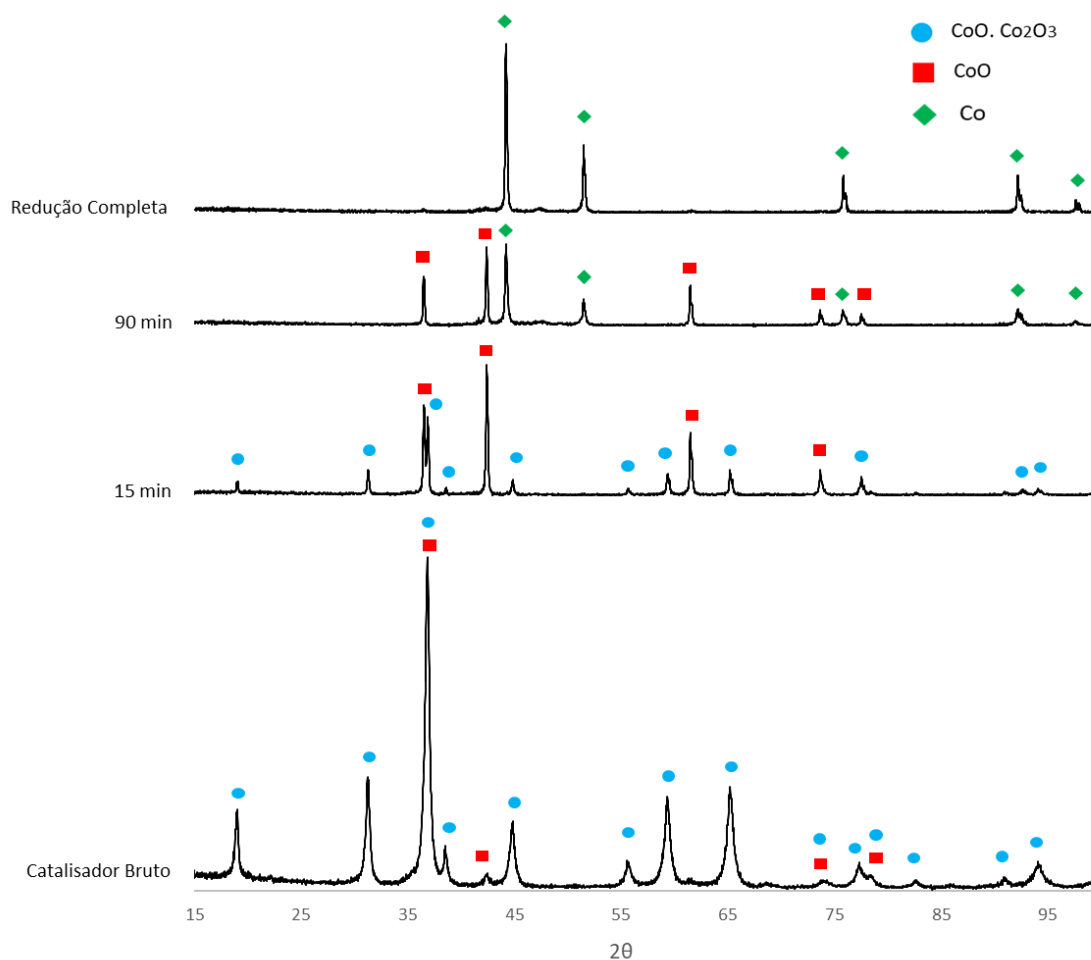


Figura 16. Difratograma do catalisador bruto e do material reduzido com monóxido de carbono a 600 °C (15min ,90min e após a redução completa).

5.3 Redução em balança termogravimétrica

5.3.1 Parâmetros para redução realizada em balança termogravimétrica

Para escolher as condições que os ensaios de redução seriam realizados, foram construídos diagramas de equilíbrio e predominância de fase. O diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 17 relaciona a energia livre de Gibbs e a temperatura, ou seja, mostra para cada temperatura quais as fases mais prováveis para o cobalto. O diagrama indica ainda a partir de quais temperaturas os redutores, hidrogênio e

monóxido de carbono, são termodinamicamente capazes de reduzir os óxidos de cobalto.

Como a curva do equilíbrio entre o hidrogênio e a água está abaixo, ou seja, possui uma maior energia de Gibbs, que ambas as curvas de óxidos de cobalto, a redução é possível em qualquer temperatura, a faixa de 300 a 600°C foi então escolhida.

Para o caso do monóxido de carbono, a curva do seu equilíbrio com o carbono apresenta energias de Gibbs inferiores aos óxidos apenas a partir de 500°C, ou seja, essa é a temperatura termodinâmica mínima para que seja realizada a redução de ambos os óxidos para cobalto metálico.

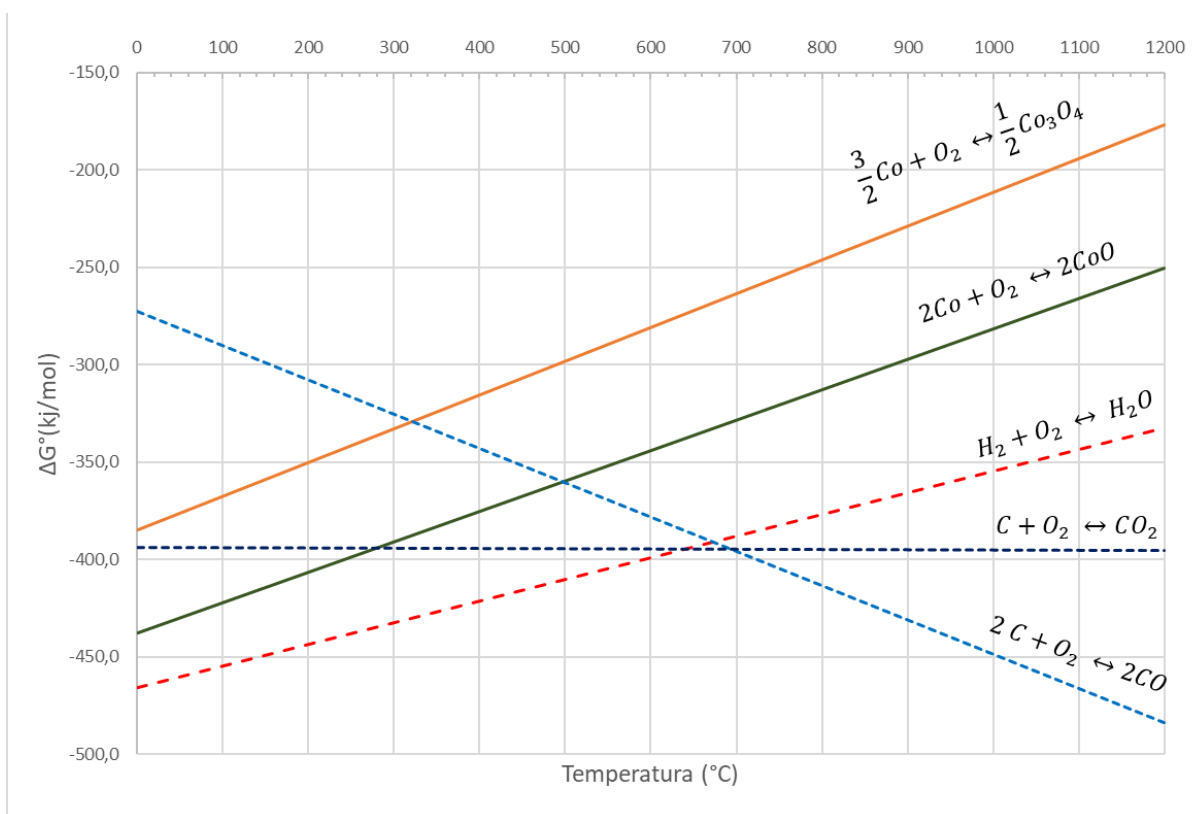


Figura 17. Diagrama de Ellingham construído para os óxidos de cobalto (II) e óxido de cobalto misto.

Outro diagrama foi construído para escolha dos parâmetros da redução com monóxido de carbono, o de predominância de fases (Figura 18). Nesse diagrama, são relacionados o logaritmo da razão das pressões de CO_2 e CO e a temperatura

recíproca. Nesse diagrama, é possível verificar qual a composição da atmosfera para que a redução dos óxidos seja possível, e ainda prever que irá existir precipitação de carbono. A curva em vermelho representa a reação de Boudouard, o equilíbrio químico entre as formas do carbono, abaixo dessa curva existe a tendência de se formar carbono sólido, ou seja, a precipitação de fuligem durante a redução. Sendo assim, a região de trabalho ideal é abaixo das curvas dos óxidos e acima da curva da reação de Boudouard. Nesse trabalho, as temperaturas avaliadas estão entre 550 e 900 °C, região marcada em azul na imagem.

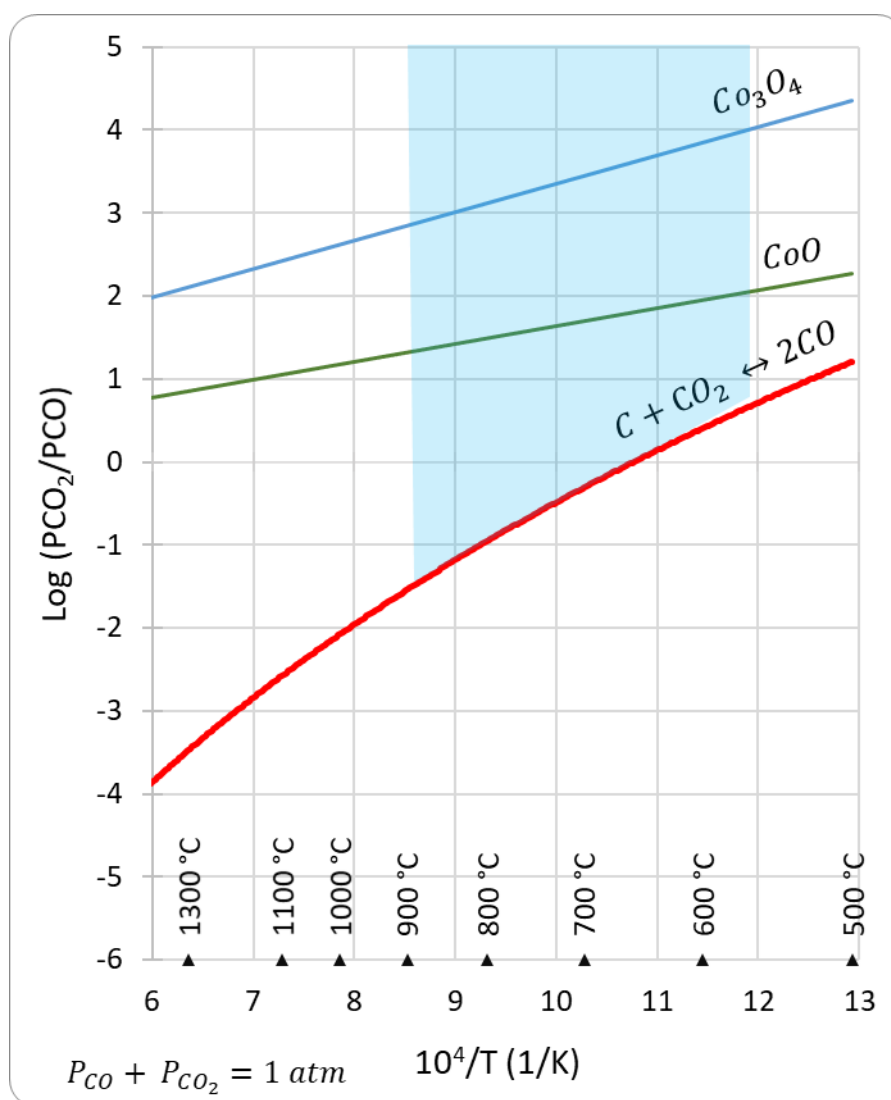


Figura 18. Diagrama de predominância de fases, representando a reação de Boudouard e os óxidos de cobalto (II) e misto.

As temperaturas escolhidas para trabalhar com o monóxido de carbono como redutor foram de 550 a 900°C. A razão de CO_2/CO também é decisiva na efetividade

da redução e na precipitação de carbono durante o processo, foi utilizada uma atmosfera de 10% de CO e 90% de CO₂, uma vez que nessa proporção o equilíbrio da reação de Boudouard favorece a formação de CO nas temperaturas estudadas.

Segundo o diagrama de Ellingham (Figura 17), para temperaturas inferiores a 500°C, o monóxido de carbono não reduz o óxido de cobalto (II) para cobalto metálico. Entretanto, ele é capaz de reduzir o óxido de cobalto misto para óxido de cobalto (II). Essa propriedade é interessante, uma vez que o óxido de cobalto (II) é um produto com usos industriais, como catalisadores e precursor para produção de nanopartículas, e que pode ser produzido em temperaturas inferiores ao cobalto metálico.

5.3.2 Reações de redução e perdas de massa teóricas

A composição do catalisador discutida no capítulo 5.1 indica que ele é composto por: 0,4% de umidade, 0,7% de matéria orgânica, 91,8% de óxido misto de cobalto e 7,1% de óxido de cobalto (II). Conhecendo esses valores e os dados de perda de massa das reduções dos óxidos de cobalto do capítulo 2.5, é possível calcular a perda de massa teórica para o catalisador exaurido durante a redução, que equivale a 27,0%.

A perda de massa é dividida em três etapas: na primeira etapa, durante o aquecimento, o catalisador perde umidade e a matéria orgânica por pirolise. A perda de massa dessa etapa deve ser de 1,1%. Já a segunda etapa é a redução do óxido de cobalto (III) presente no óxido misto para óxido de cobalto (II). Essa etapa deve ter uma perda de massa de 6,1% para a composição do catalisador. Por fim, todo o óxido (II) formado na etapa anterior e o já presente no catalisador reduzem para cobalto metálico, com uma perda de massa teórica de 19,8%. A Tabela 8 sintetiza os fenômenos térmicos e as perdas de massa esperadas para o catalisador estudado em cada uma delas.

Tabela 8. Síntese dos fenômenos térmicos e das perdas de massa para a redução do catalisador estudado.

Fenômeno térmico		Perda de massa teórica (%)
Antes da isoterma	Evaporação da água e voláteis	0,4
	Decomposição da matéria orgânica	0,7
	Total antes da isoterma	1,1
Durante a isoterma	Decomposição do óxido (III) a óxido (II)	6,1
	Decomposição do óxido (II) a metal	19,8
	Total durante a redução	25,9
Perda de massa total		27,0

5.3.3 Redução com hidrogênio

As reações de redução com hidrogênio tiveram como parâmetros avaliados a temperatura da redução e a vazão de gás. As temperaturas estudadas foram: 300, 400, 500 e 600 °C. A Figura 19 ilustra as perdas de massa (TG) e suas primeiras derivadas (DTG). É possível observar no ensaio a 300 °C, o patamar em que a primeira etapa da redução termina e a segunda se inicia, alinhado a isso está um pico na DTG. Nas demais temperaturas, não é possível observar a divisão das duas etapas na curva de perda de massa, entretanto, existe ainda o pico na DTG que evidencia o fato de as reações serem sequenciais. Em todos os casos, a perda de massa foi de aproximadamente 7,2% até esse período e 27% no total, concordando com as perdas de massa teóricas calculadas na Tabela 8. O comportamento sequencial das reduções também foi percebido no trabalho de Lin e Chen (2004), que analisaram a redução de partículas contendo óxido de cobalto misto e sílica por hidrogênio. Como as taxas de aquecimento foram iguais para todos os ensaios, 20 °C/min, para poder comparar os tempos e as perdas de massa, foi definido, para construção da Figura 20, que no tempo zero, ou tempo inicial, é o instante que cada um dos ensaios atingiu a temperatura da isoterma.

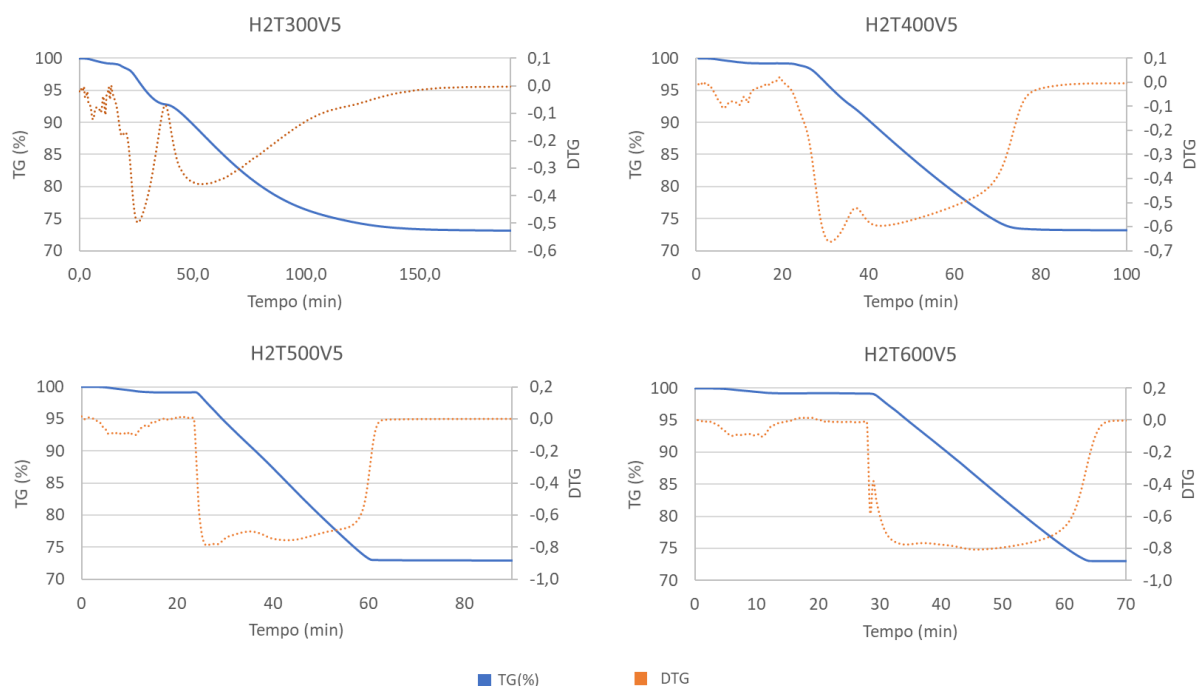


Figura 19. Ensaio de redução em balança termogravimétrica, utilizando hidrogênio (5 mL/min) como redutor, nas temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C.

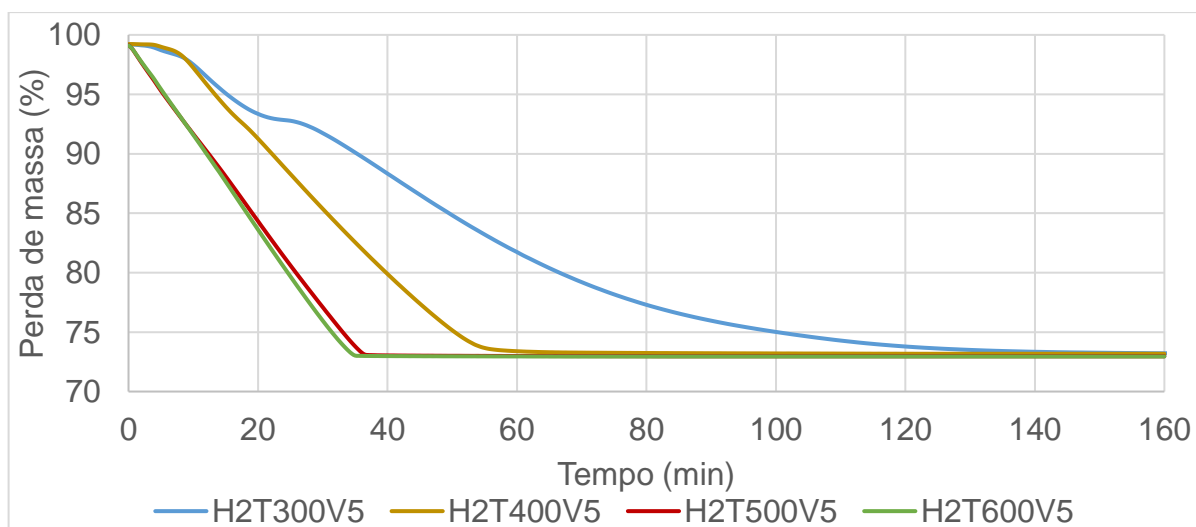


Figura 20. Resultados dos ensaios de redução em balança termogravimétrica, utilizando hidrogênio (5 mL/min) como redutor, considerando tempo zero o início da isoterma.

O tempo para redução total foi de 157, 70, 43 e 30 min para os ensaios a 300, 400, 500 e 600°C, respectivamente. O tempo foi de 55,4; 72,6 e 78,9% menor, para as temperaturas de 400, 500 e 600 °C, respectivamente, quando comparadas a

temperatura de 300°C. O efeito da temperatura no tempo de redução está indicado na Figura 21.

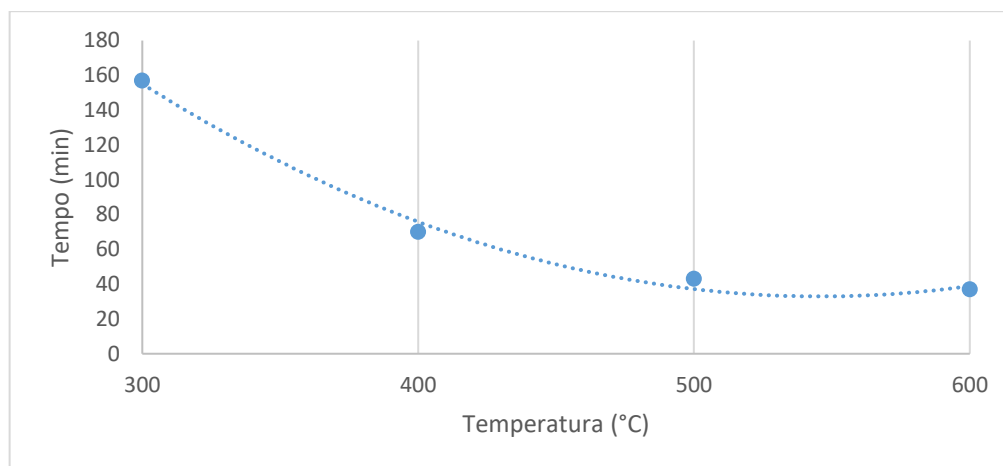


Figura 21. Efeito da temperatura no tempo de redução com hidrogênio

A tendência mostrada na Figura 21 indica que o mecanismo para a redução com hidrogênio a temperaturas mais elevadas é controlado por vazão e não por reação química. Isso se evidencia nos ensaios a 500 e 600°C uma vez que a variação da temperatura afetou muito pouco o tempo para que a reação se completasse. Um estudo cinético foi realizado a fim de se confirmar essa hipótese e está discutido no capítulo 5.3.3.2.

Definiu-se a melhor temperatura dentre as estudadas a de 500°C, uma vez que a temperatura de 600°C gerou um ganho de tempo inferior (~30%), e portanto, não justificando o trabalho na temperatura mais elevada.

Os ensaios para variar a vazão de gás redutor disponível foram realizados aumentando a vazão da mistura hidrogênio/argônio. Em todos os ensaios, a temperatura da isoterma foi mantida constante a 500°C, melhor condição encontrada nos ensaios de temperatura. Como as taxas de aquecimento foram as mesmas, é possível construir apenas uma figura com todos os resultados (Figura 22).

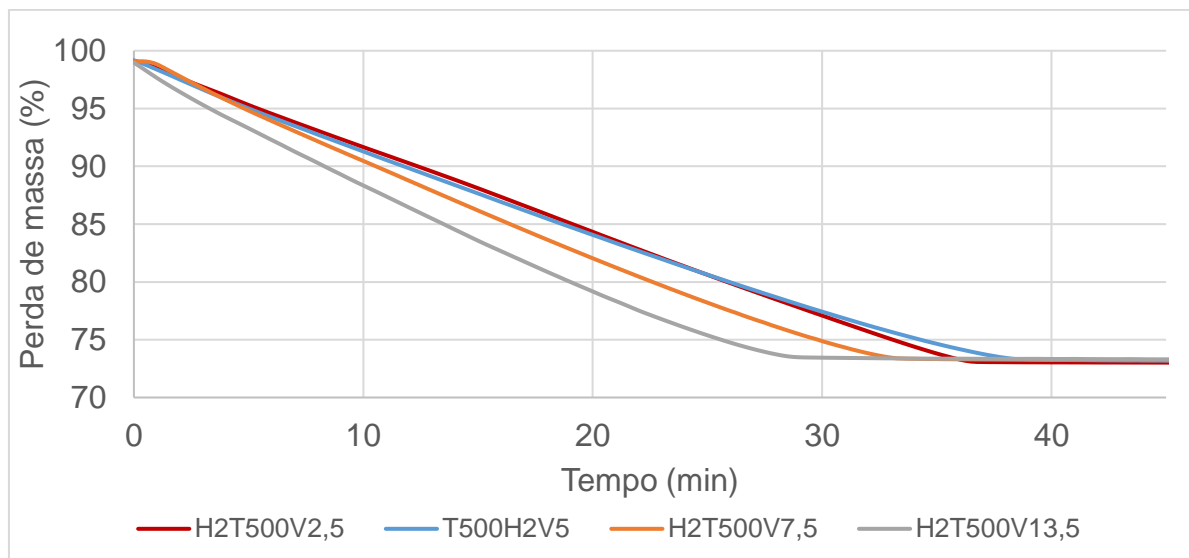


Figura 22. Resultados dos ensaios de redução em balança termogravimétrica, utilizando hidrogênio como redutor (2,5; 5 ;7,5 e 13,5 mL/ min) a 500°C.

Os ensaios com variação de vazão tiveram tempo para completar a redução de 43 min para 2,5 mL/min, 44 min para 5 mL/min ,35 min para 7,5 mL/min e 30 min para 13,5 mL/min. A vazão de 2,5 e 5 mL/min não apresentam mudança no tempo de estabilização enquanto as vazões de 7,5 e 13,5 mL/min indicam que a maior disponibilidade de gás favorece a redução. O efeito da variação a vazão de gás no tempo de redução está mostrado na Figura 23. Esse comportamento pode ser explicado pois a maior vazão favorece a difusão do gás na camada porosa formada pelo produto da reação. A eventual camada porosa não é possível de ser observada uma vez que as partículas de óxido de cobalto são nanométricas, como descritas no capítulo 5.1.4. Assim, seria necessário um microscópio com maior resolução para se verificar esse efeito.

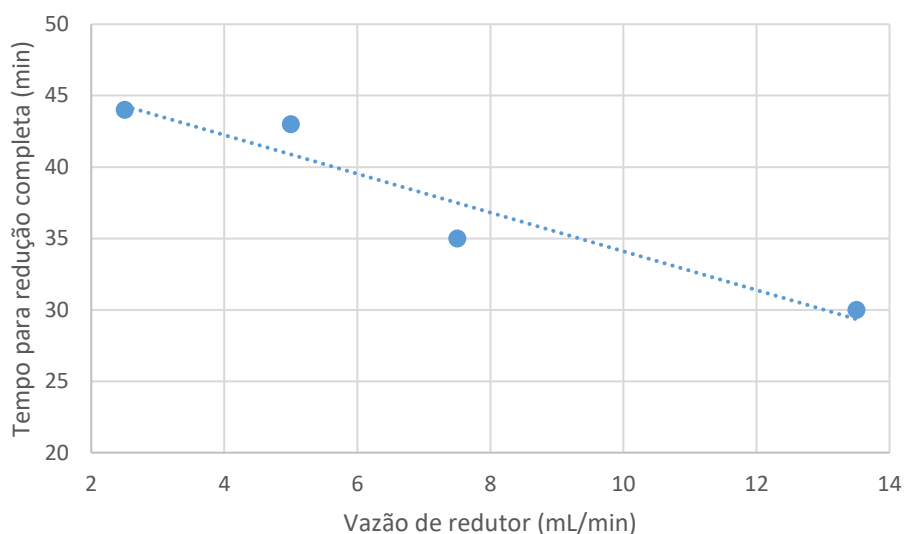


Figura 23. Efeito da vazão no tempo total de redução com hidrogênio.

A tendência mostrada na Figura 23 mostra que o sistema sofre influência direta da vazão de gás, o que indica que a difusão de gás na camada limite é o mecanismo de controle. A fim de se verificar essa hipótese, foi realizado um estudo cinético discutido no capítulo 5.3.3.2.

5.3.3.1 Caracterização do material formado na redução com hidrogênio

Para avaliar se o produto formado na reação de redução era cobalto metálico, foram realizados ensaios de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. O difratograma está representado na Figura 24 e a imagem da microscopia e seu EDS estão representados nas Figura 25 e Figura 26, respectivamente. Todas as análises mostraram que o material reduziu para cobalto metálico, não mostrando evidências de material oxidado.

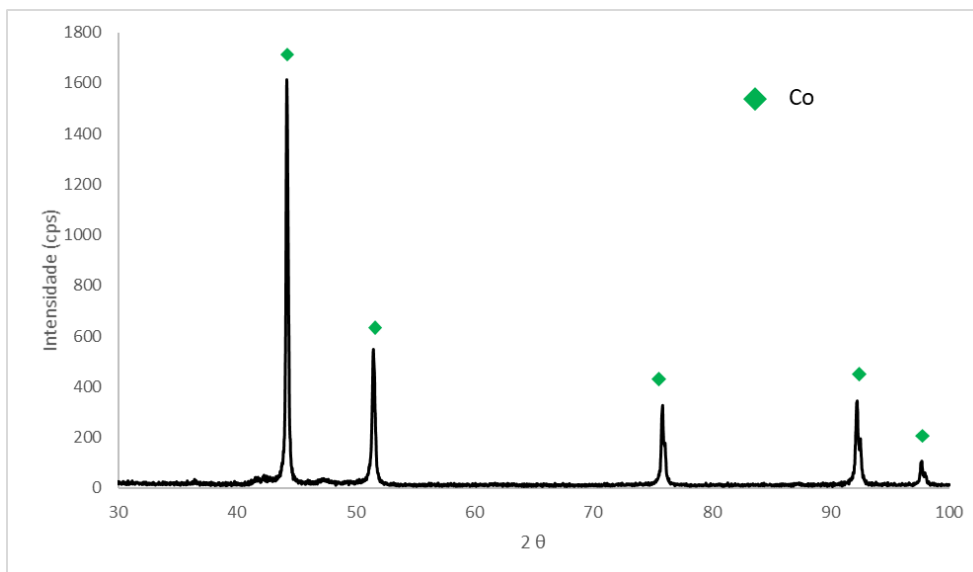


Figura 24. Difração de raios-X, do ensaio H2T500V5.

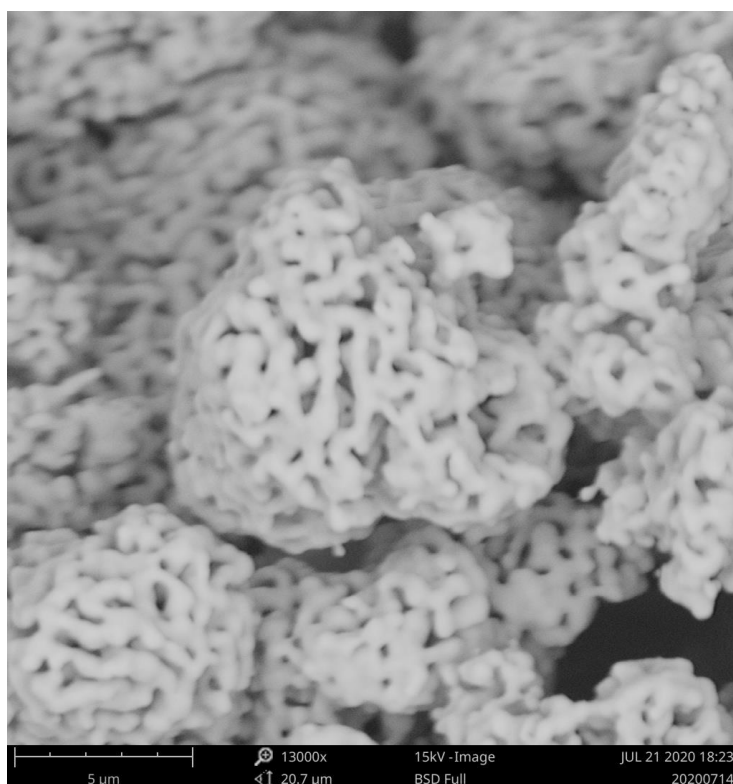


Figura 25. Imagem de elétrons retro-espalhados. Material reduzido no ensaio H2T500V5.

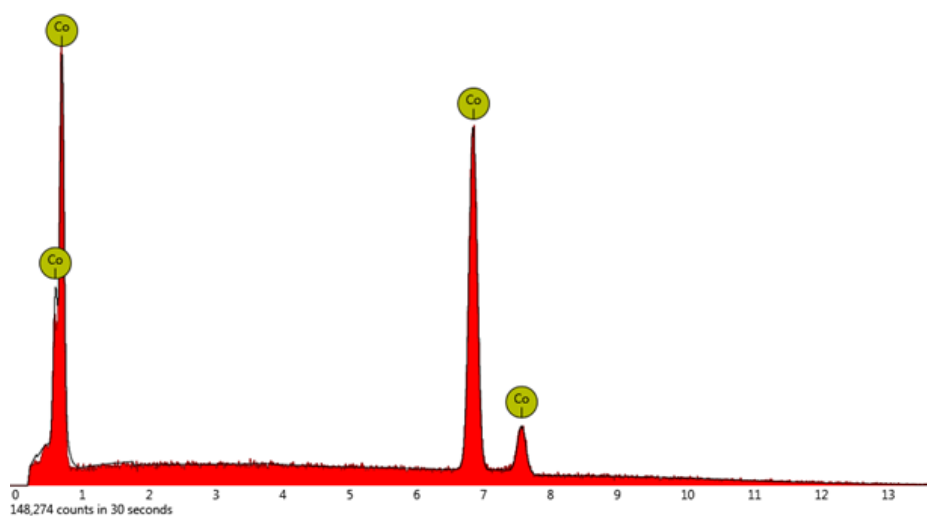


Figura 26. Espectro EDS da região mostrada na Figura 25.

As imagens de microscopia mostram que o material perdeu as lâminas características de sua geometria nanométrica, esse fenômeno pode ocorrer devido a desestruturação do catalisador devido a da mudança de porosidade resultante da redução (TSAI *et al.*, 2020).

5.3.3.2 Estudo cinético da redução com hidrogênio

O estudo cinético foi realizado utilizando a metodologia do tempo reduzido. Para isso 6 modelos de controle (Tabela 7) foram construídos juntamente com os pontos experimentais. O objetivo foi avaliar quais se ajustariam melhor ao conjunto de dados obtidos nos ensaios isotérmicos em balança termogravimétrica.

O estudo cinético foi realizado para cada uma das etapas de redução. Os pontos experimentais da primeira etapa, que consiste na redução do óxido (III) para óxido (II), está representada na Figura 27, juntamente com os modelos. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustaram para cada temperatura.

Nas temperaturas de 300 e 400 °C, os pontos experimentais se ajustaram aos modelos de Jander e no modelo de difusão da camada limite. Já os pontos experimentais para as temperaturas de 500 e 600 °C se adequaram apenas ao modelo

de difusão na camada limite. O modelo de Jander tem como mecanismo de controle a difusão na camada de produto formada e é mais bem ajustada em modelos com maior tamanho e distribuição granulométrica homogênea (MCILVRIED; MASSOTH, 1973).

O aumento da temperatura favorece ainda mais a difusão pelos poros e as reações químicas, sendo assim, em temperaturas mais altas é coerente que os mecanismos mais bem ajustado sejam os de difusão na camada limite (ROSENQVIST, 2004).

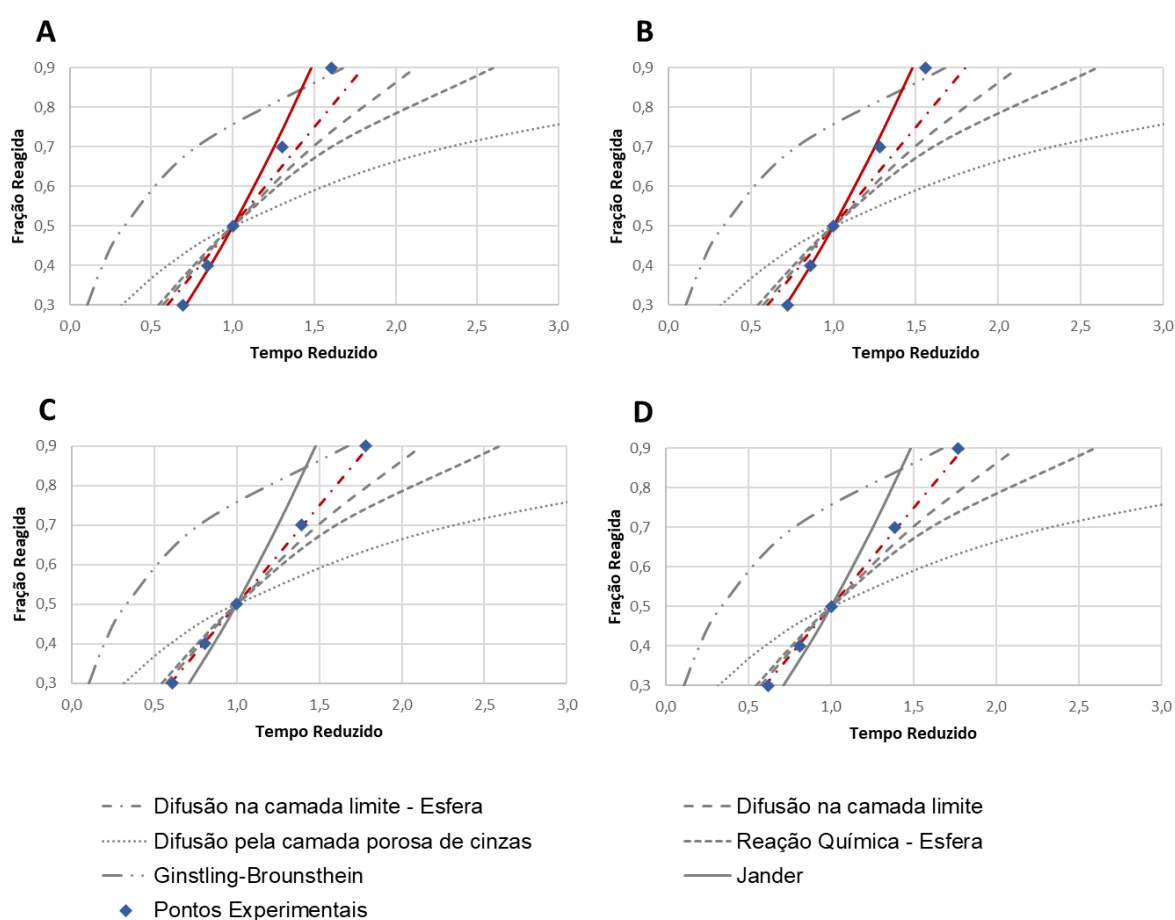


Figura 27. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 300°C, (B) 400°C, (C) 500°C, (D) 600°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para primeira etapa de redução com hidrogênio como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos com melhor ajuste.

O mecanismo de controle escolhido foi a difusão na camada limite, para geometrias esféricas, estudada por Levenspiel (1974), uma vez que teve um ajuste aceitável em todas as temperaturas. É possível, então, calcular o fator de frequência e a energia de ativação aparente. Para tanto, será necessário construir a curva da função $G(X)$ em função do tempo, Equação (11). A inclinação de cada uma das curvas é a constante cinética k . As curvas isotérmicas construídas para primeira etapa de redução, considerando o mecanismo de controle por difusão na camada limite, estão representadas na Figura 28.

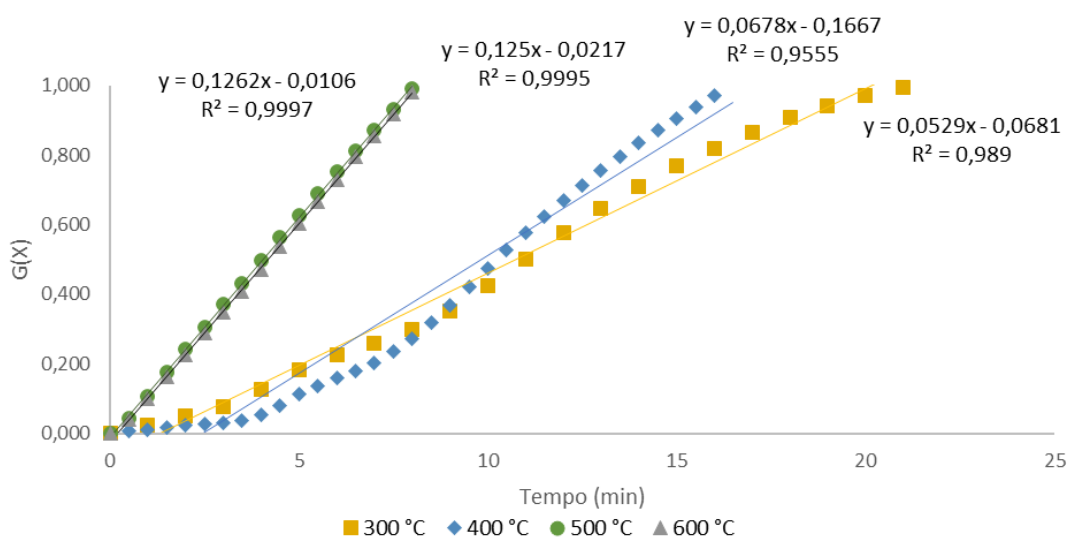


Figura 28. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para primeira etapa de redução com hidrogênio.

Com as constantes cinéticas encontradas para cada temperatura, é possível utilizar a Equação 17, para encontrar a energia de ativação aparente e o fator de frequência da reação. A Figura 29 mostra a curva de Arrhenius utilizada para calcular os parâmetros cinéticos.

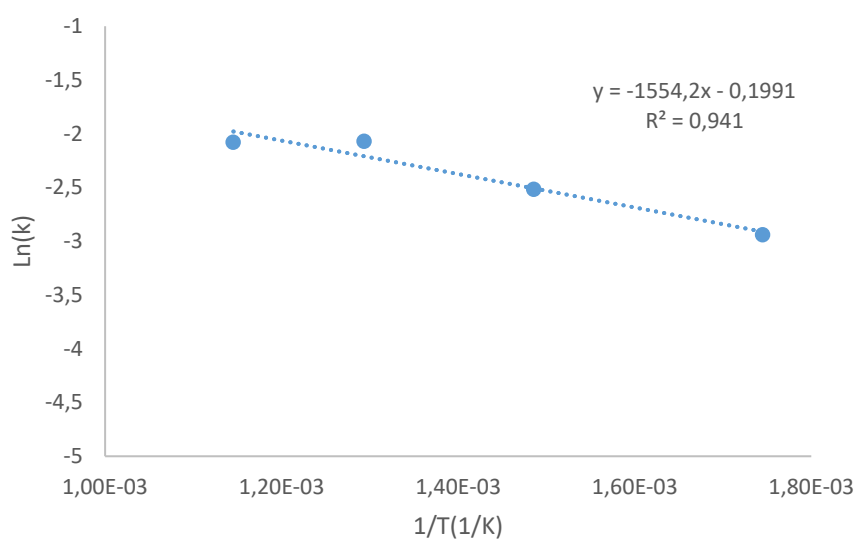


Figura 29. Curva de Arrhenius para primeira etapa de redução com gás hidrogênio.

Através do coeficiente angular foi calculada a energia de ativação aparente, 12,9 kJ/mol. Gallegos e Lopez (1988) encontraram o valor de 32,5 kJ/mol e 33,6 kJ/mol para essa reação e um mecanismo de controle por difusão, destacaram ainda a importância da superfície de contato para o processo. Destacando ainda mais a escolha do mecanismo de difusão para esse processo. Definiram ainda que a primeira etapa de redução, Co_3O_4 para CoO , como a etapa controladora de todo o processo de redução do Co_3O_4 .

Tomic-Tucakovic e colaboradores (2012) mostraram que, quando puro, o óxido de cobalto misto tem energia de ativação de 33,7 kJ/mol e quando está associado à sílica esse valor pode chegar a 120 kJ/mol. Característica típica dos catalisadores heterogêneos. Sendo possível afirmar que a reciclagem do catalisador puro é energeticamente mais barata que a de catalisadores associados a bases cerâmicas.

Os valores encontrados na literatura são maiores que os encontrados neste trabalho. Entretanto em ambos os trabalhos da literatura o material não era nanoestruturado e, portanto, assume-se que a área superficial do catalisador pode estar favorecendo a reação e, conseqüentemente, diminuindo a energia de ativação.

A segunda etapa de redução com hidrogênio foi feita de forma análoga à primeira, com a construção dos modelos cinéticos para os diferentes mecanismos de

controle e a comparação com os pontos experimentais. A Figura 30 representa essas comparações para cada um dos ensaios isotérmicos de redução com hidrogênio.

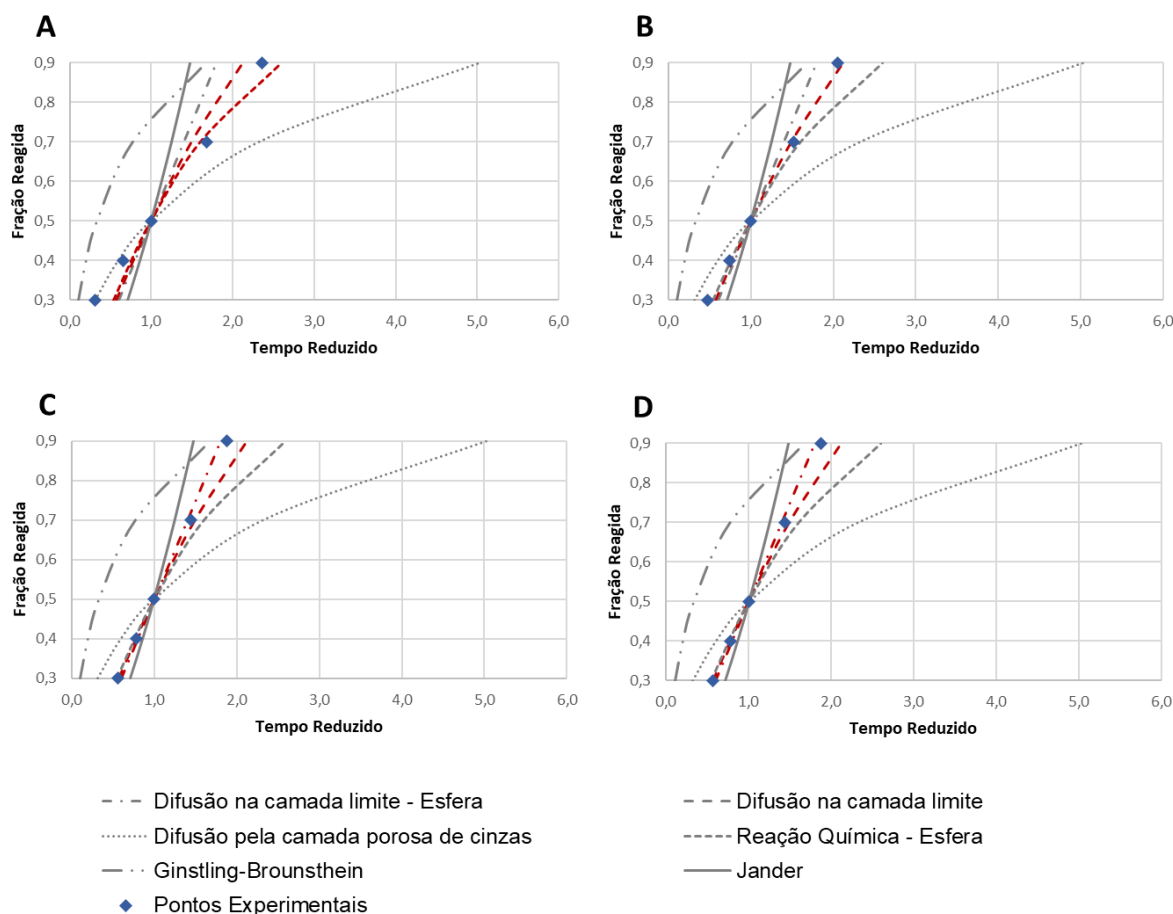


Figura 30. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 300°C, (B) 400°C, (C) 500°C, (D) 600°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para segunda etapa de redução com hidrogênio como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos com melhor ajuste.

Para a segunda etapa de redução, a temperatura de 300°C se ajustou bem a difusão na camada limite e a reação química, como mecanismos de controle, entretanto conforme a temperatura foi aumentando, os pontos experimentais tenderam aos modelos de controle apenas de difusão na camada limite. Esse comportamento é esperado, pois a cinética das reações químicas são favorecidas pela temperatura, um aumento nessa variável diminui a influência da reação como

mecanismo de controle, tornando a difusão o mecanismo limitante no sistema (ROSENQVIST, 2004).

A fim de se construir a curva de Arrhenius, o mecanismo de controle escolhido para essa etapa foi o controle por difusão, uma vez que foi o mecanismo de controle que melhor se ajustou às 4 temperaturas. A Figura 31 relaciona a função $G(X)$ para o controle por difusão pelo tempo, para cada ensaio isotérmico com hidrogênio, a fim de se obter a constante cinética k , para cada temperatura.

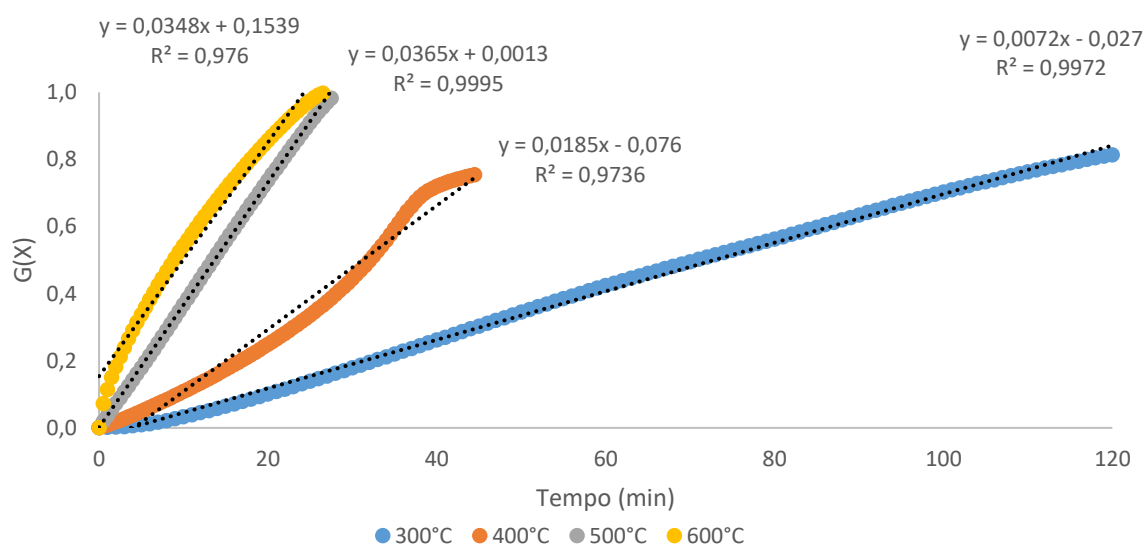


Figura 31. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para segunda etapa de redução com hidrogênio.

Com as constantes cinéticas encontradas para cada temperatura, é possível utilizar a Equação 17, para calcular a energia de ativação aparente e o fator de frequência da reação. A Figura 32 mostra a curva de Arrhenius utilizada para calcular os parâmetros cinéticos.

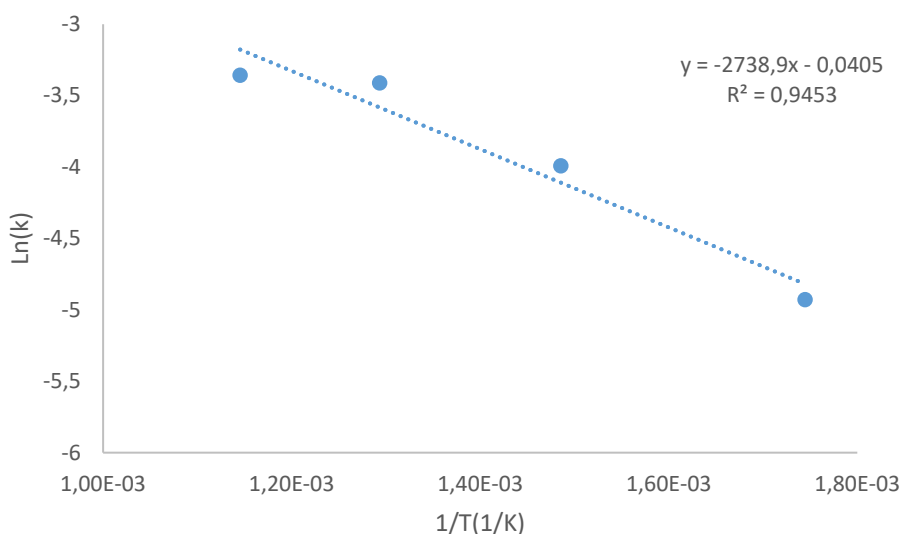


Figura 32. Curva de Arrhenius para segunda etapa de redução com gás hidrogênio.

Através do coeficiente angular, foi calculada a energia de ativação aparente, 22,7 kJ/mol. A segunda etapa de redução é a redução direta do óxido de cobalto (II) para o cobalto metálico. Bustnes, Sichen e Seetharaman (1995) encontraram o valor de 54,3 kJ/mol, Kohl e Marincek (2004) encontraram o valor de 48,9 kJ/mol e Gallegos e Lopez (1988) encontraram o valor de 34,6 kJ/mol para redução direta de uma amostra de CoO para Co. A diferença nos valores pode ser justificada no fato de que reduções de óxidos em sequência ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoO-Co}$), como as deste trabalho, formam poros na estrutura do óxido intermediário o que favorece a difusão e diminui a energia de ativação do sistema (ROSENQVIST, 2004).

Já com o coeficiente linear, em ambas as etapas, foi possível calcular o fator de frequência, 0,82 e 0,96 min^{-1} , para a primeira e segunda etapa, respectivamente. Em sistemas não monofásicos não tem significado físico e serve apenas como parâmetro de caracterização cinética do sistema (MOURÃO, 1988).

5.3.4 Redução com monóxido de carbono

Analogamente à redução com hidrogênio, as reações de redução com monóxido de carbono tiveram 2 parâmetros avaliados, a temperatura da redução e a vazão de gás disponível. As temperaturas avaliadas foram: 550, 600, 650, 700, 800 e 900°C. Os resultados das perdas de massa ao longo do tempo para todos os ensaios de temperatura estão representados na Figura 33.

Nas curvas de DTG, é possível observar que existe um pico, quando a perda de massa chega a aproximadamente 7,2%, exceto para a temperatura de 900 °C. Esse fenômeno térmico marca o fim da primeira etapa de redução, que converte o óxido (III) presente no óxido de cobalto misto a óxido de cobalto (II). Esse fenômeno não ocorre na temperatura de 900 °C, pois ocorre a decomposição desse óxido, e não sua reação com o gás redutor. Um estudo da decomposição está descrito mais a frente nesse mesmo capítulo.

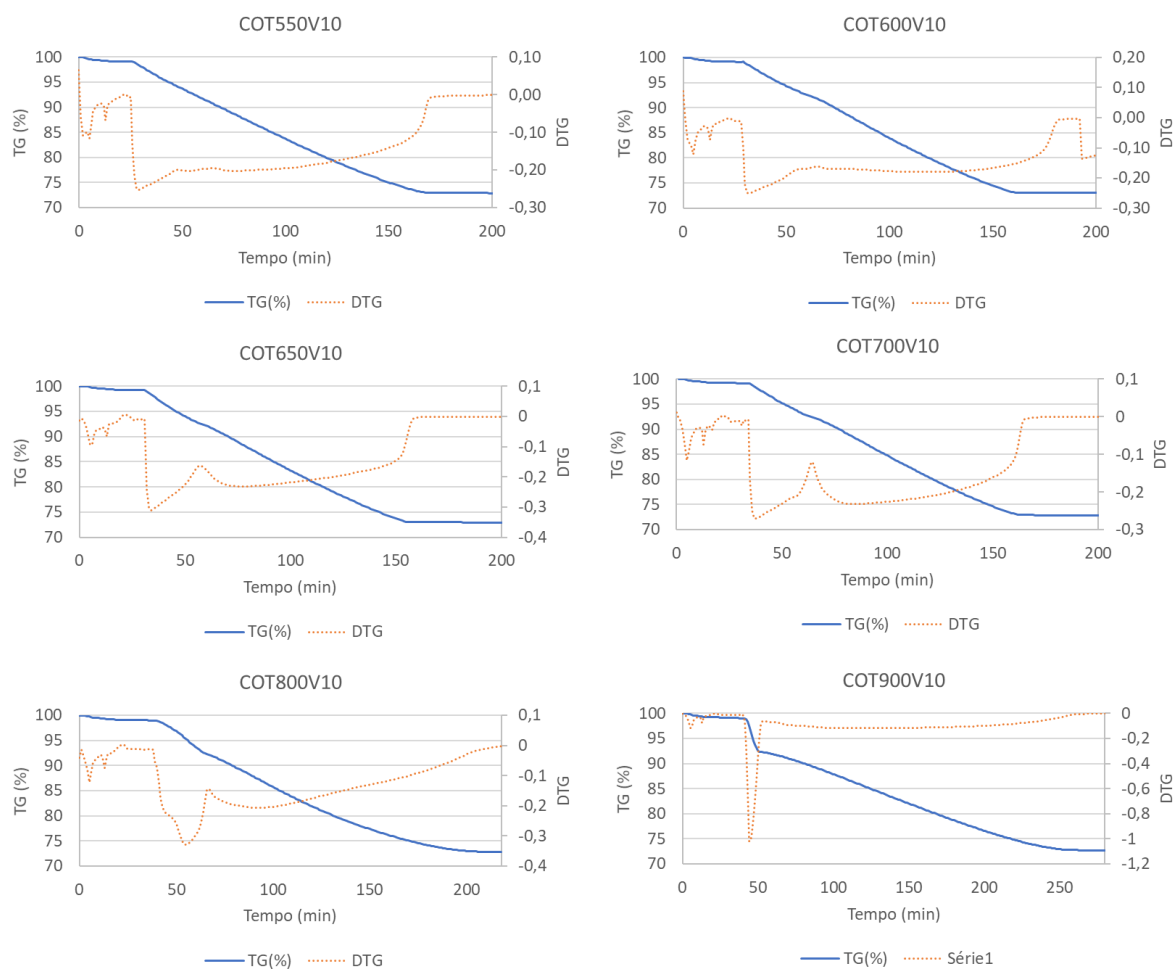


Figura 33. Ensaio de redução em balança termogravimétrica, utilizando monóxido de carbono (10 mL/min) como redutor, nas temperaturas de 550, 600, 650, 700, 800 e 900°C.

Analogamente ao que foi feito com as reduções com hidrogênio, todas as análises foram normalizadas para que o tempo zero equivallesse ao momento em que se atinge a temperatura de redução, tornando possível a comparação dos tempos de estabilização e das perdas de massa de cada ensaio. O diagrama de todas as curvas com tempo corrigido está na Figura 34.

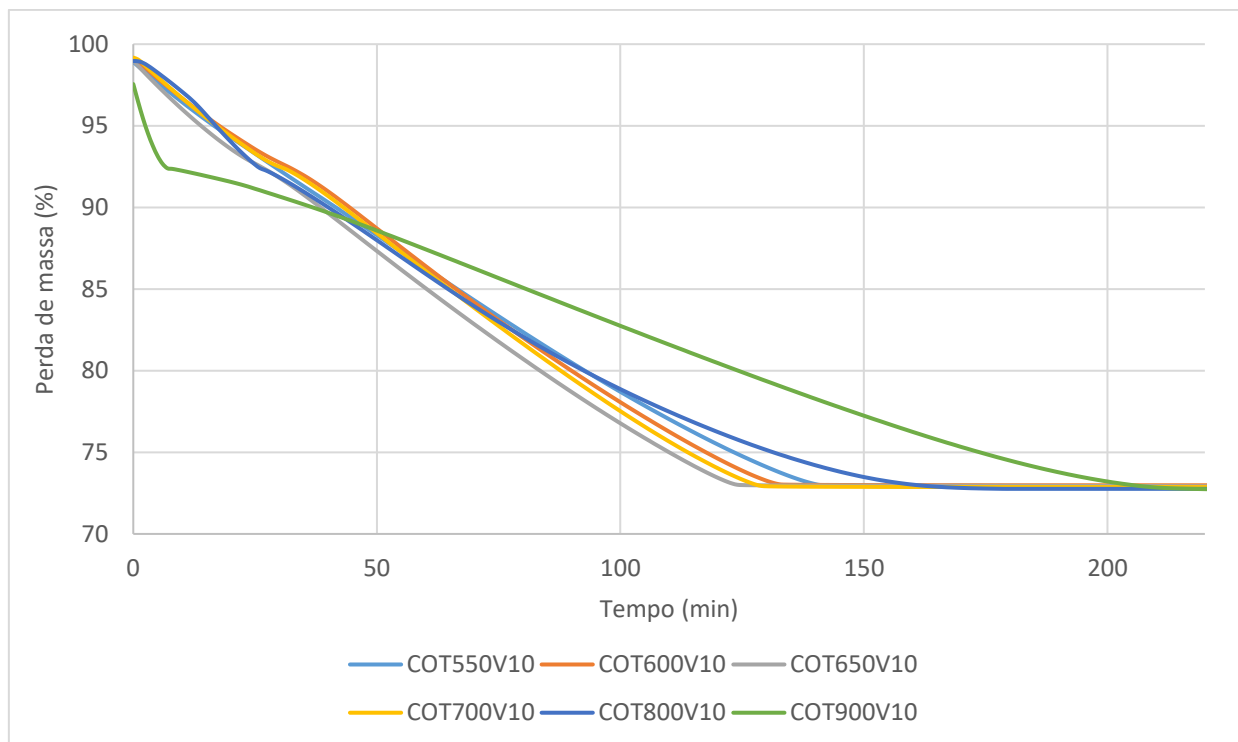


Figura 34. Síntese dos ensaios de redução em balança termogravimétrica, utilizando monóxido de carbono (10mL/min) como redutor, considerando tempo zero o início da isoterma.

Diferentemente do que ocorreu com o hidrogênio, as temperaturas mais elevadas (700-900 °C) apresentaram taxa de reação menores que as mais baixas (550-650 °C). Isso pode ser observado qualitativamente pela menor inclinação das curvas e pelas quedas bruscas que ocorrem nas temperaturas de 800 e 900 °C, o que indica que outro fenômeno deve estar ocorrendo.

Os tempos para que cessasse a perda de massa foram de 141 min para o ensaio a 550°C, 135 min para o ensaio a 600°C, 123 min para o ensaio a 650°C, 128 min para o ensaio a 700°C, 168 min para o ensaio a 700°C e 210 min para o ensaio a 900 °C. O aumento dos tempos para estabilização nas temperaturas mais elevadas reforça que a cinética foi mais lenta.

Dois efeitos estão ocorrendo para que as temperaturas mais elevadas tenham comportamentos distintos, um deles é a decomposição do óxido de cobalto misto, esse fenômeno que pode ocorrer a temperaturas maiores que 800 °C é influenciado pela temperatura (MAŁECKI, A. *et al.*, 1985), como pode ser observado no ensaio a

900 °C. A Figura 35 apresenta a decomposição realizada em balança termogravimétrica, com atmosfera inerte de argônio. Sendo possível observar a rápida decomposição do material, quando atingida uma temperatura de aproximadamente 800 °C .

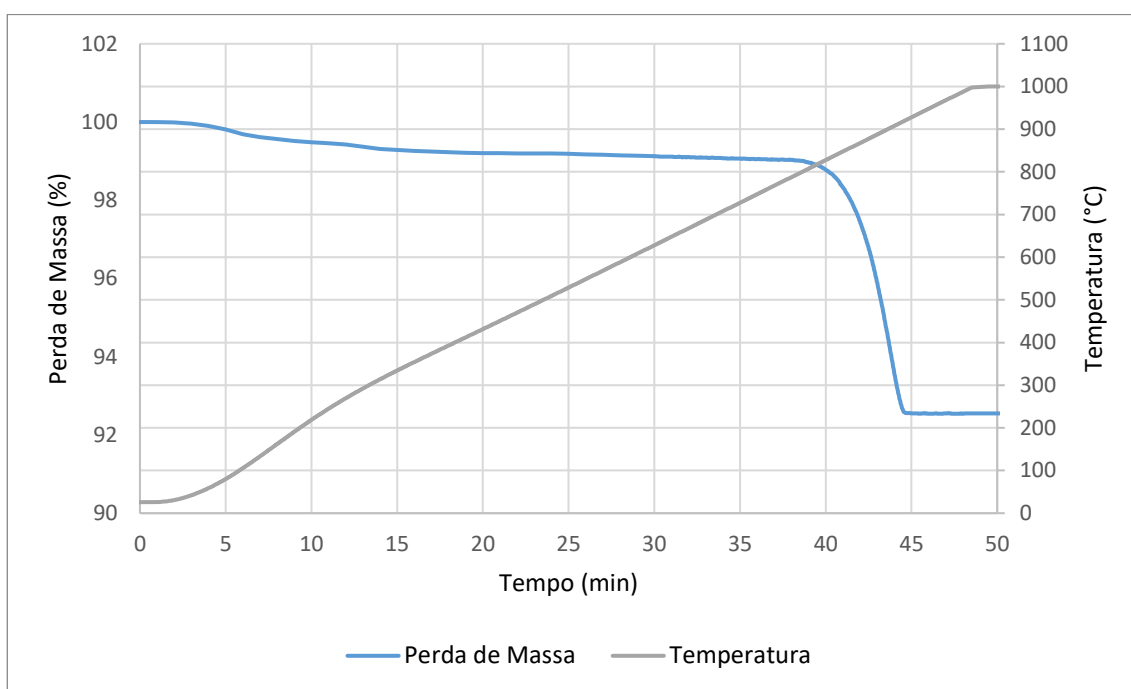


Figura 35. Decomposição térmica do catalisador em atmosfera inerte.

Quando comparada com a curva de perda de massa no ensaio de redução a 900 °C, como é mostrado na Figura 36, é possível observar que o fenômeno de decomposição compete com a redução, tornando a decomposição mais lenta. Acredita-se que esse comportamento se deve ao fato de a reação de decomposição (Equação 18) liberar oxigênio, sendo assim tem seu equilíbrio deslocado no sentido dos produtos quando em pressões maiores. No ensaio de redução, a atmosfera tem uma vazão maior de gases, sendo assim, a pressão é maior o que pode estar deslocando o equilíbrio da decomposição e tornando esse processo mais lento.

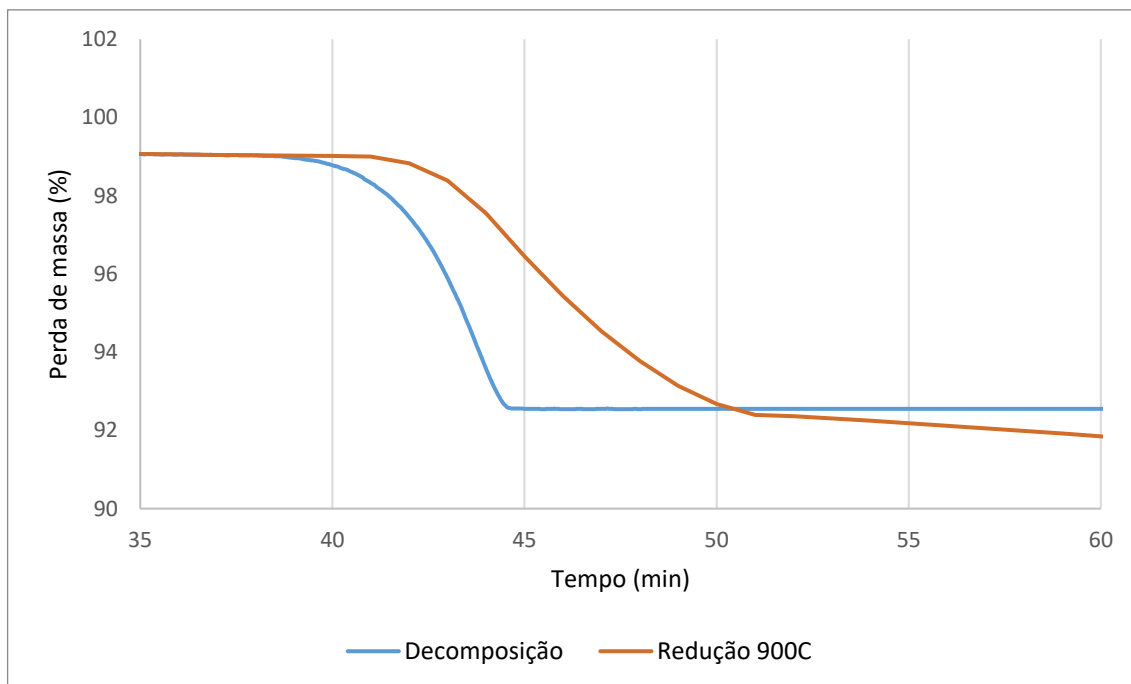


Figura 36. Decomposição em atmosfera inerte do óxido de cobalto misto, comparada a primeira etapa de redução do mesmo composto a 900°C e atmosfera de monóxido de carbono.

Ainda é possível observar que a perda de massa é exatamente a mesma, uma vez que ambas as reações convertem todo o material para óxido de cobalto (II). A decomposição ocorre através da reação representada pela Equação 18 enquanto nessa primeira etapa de redução, ocorre a transformação de todo o Co_2O_3 presente no espinélio para CoO , representada pela Equação 6 ($\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2 \text{CoO} + \text{CO}_2$).



O segundo efeito que ocorre a temperaturas elevadas é a sinterização do material. Tipicamente, catalisadores de oxidação de monóxido de carbono são projetados para trabalhar a temperaturas até 500 °C (ÁLVAREZ *et al.*, 2012). É reportado que a temperaturas mais elevadas pode ocorrer a desestruturação da nanoestrutura do catalisador e, por consequência, a perda de área superficial (MA, 2014; TSAI *et al.*, 2020).

Foram obtidas imagens de MEV e análise de BET para comprovar a sinterização do material. A imagem de MEV apresentada na Figura 37 mostra que a estrutura do catalisador mudou completamente quando comparada com a da Figura 12, que representa o mesmo processo de redução a uma temperatura inferior. A análise de BET indicou uma diminuição da área superficial para 0,05 m²/g. Ambas as análises indicam que houve a sinterização do material, nas temperaturas mais elevadas, o que explica a diminuição do tempo para completar a segunda etapa de redução.

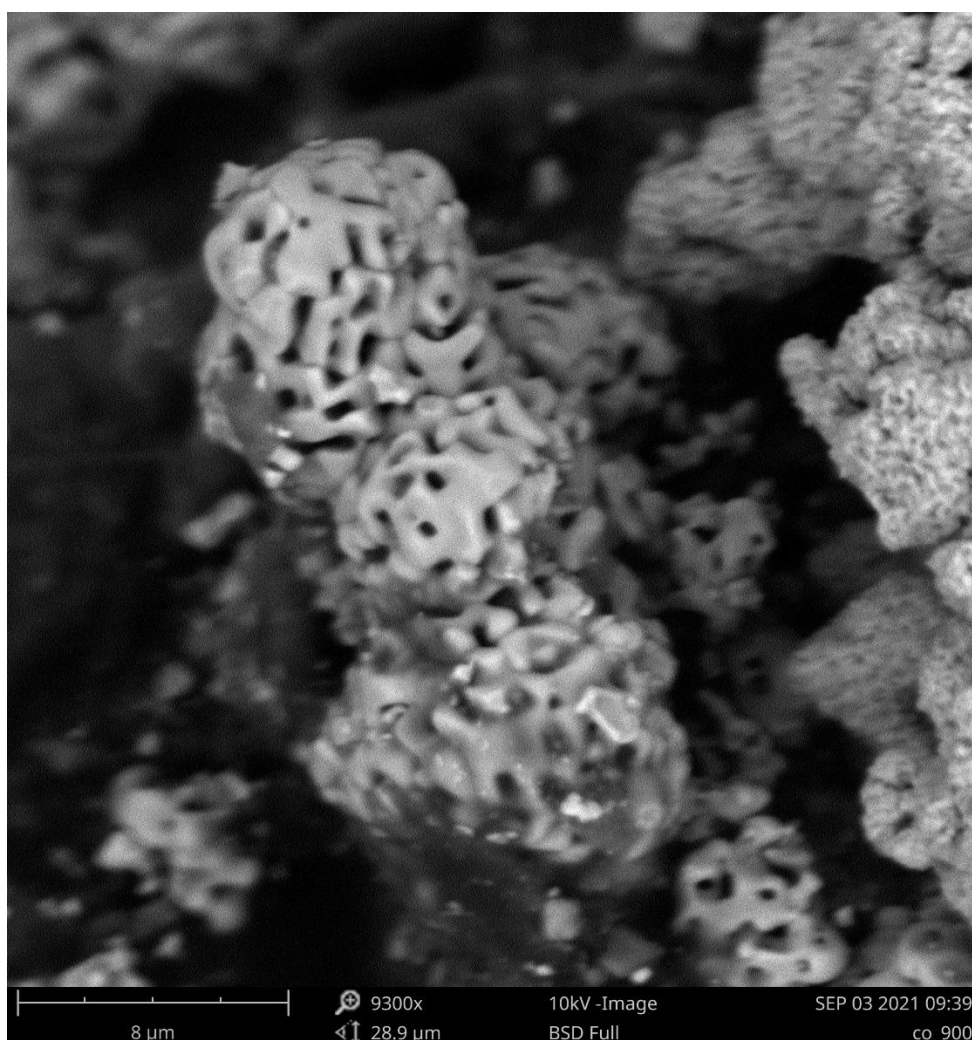


Figura 37. Imagem de elétrons retro-espalhados. Material reduzido no ensaio COT900V10, evidenciando a perda de área superficial devido a sinterização.

Tendo em vista que os ensaios com temperaturas maiores que 700 °C tiveram influência direta da sinterização, decidiu-se separar os resultados em dois grupos, 550°C – 650 °C e 700 °C – 900 °C, os efeitos das temperaturas estão representados na Figura 38.

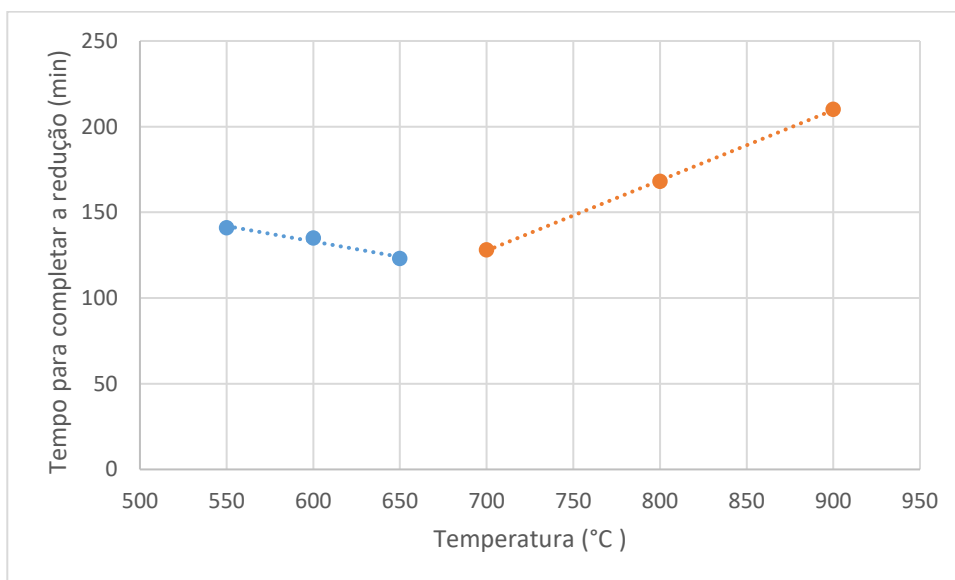


Figura 38. Efeito da temperatura no tempo de conclusão das reduções com monóxido de carbono, dividido em duas tendências devido à sinterização nas temperaturas mais elevadas.

Os ensaios para variar a vazão de gás redutor disponível foram realizados variando a vazão da mistura de monóxido de carbono e dióxido de carbono, mas sempre mantendo a proporção de 10% de CO e 90% de CO₂. Em todos os ensaios, a temperatura da isoterma foi mantida a 700°C. A Figura 39 mostra as perdas de massa para os ensaios de vazão.

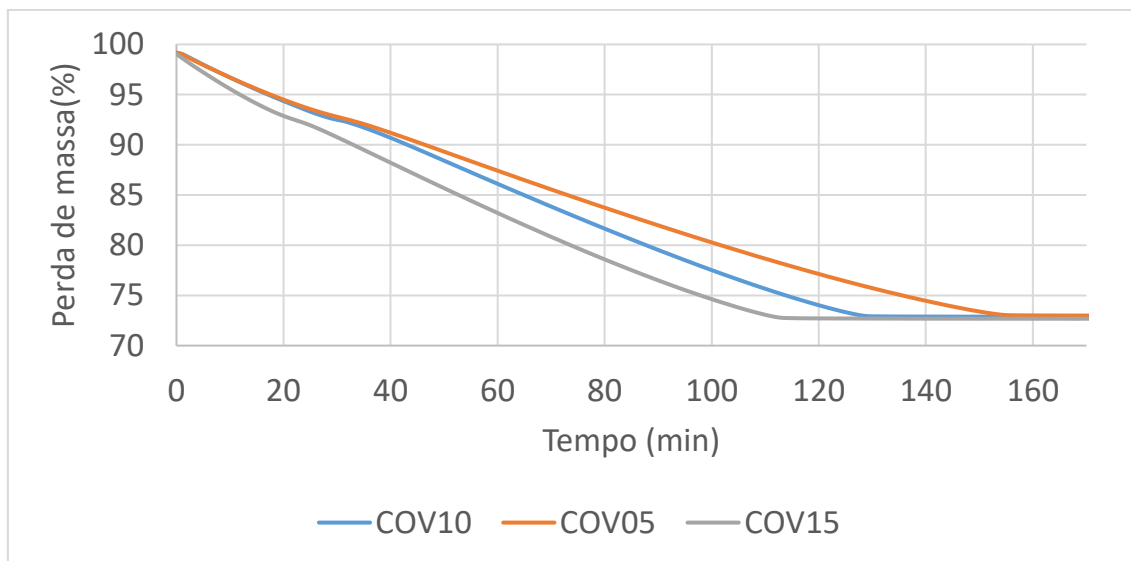


Figura 39. Síntese dos ensaios de redução em balança termogravimétrica, utilizando monóxido de carbono como redutor (5, 10 e 15 mL/min) a 700°C.

Os ensaios com variação de vazão tiveram tempo de estabilização de 159 min para 5 mL/min, 139 min para 10 mL/min e 119 min para 15 mL/min. Para todos os casos, houve um ganho de velocidade quando aumentada a vazão de gás. A Figura 40 mostra o efeito da vazão no tempo de conclusão da reação. A linearidade indica que o processo pode estar sendo controlado por difusão na camada limite.

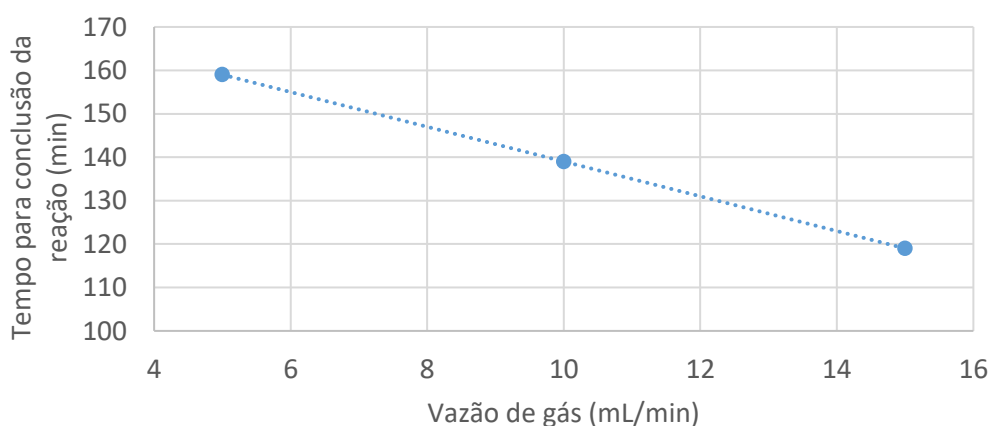


Figura 40. Efeito da vazão de monóxido de carbono no tempo de redução do catalisador.

A tendência mostrada na Figura 40 e a linearidade dos pontos indica que o sistema sofre influência direta e proporcional da vazão, indicando que o mecanismo de controle é, provavelmente, controle por difusão. O estudo cinético e a escolha do mecanismo de controle, estão realizados no capítulo 5.3.4.2.

5.3.4.1 Caracterização do material formado na redução com monóxido de carbono

Assim como nas reduções feitas com hidrogênio, os produtos das reduções realizadas com monóxido de carbono foram analisados por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. As análises não indicaram a presença de óxidos de cobalto e nem de carbono precipitado nas amostras. O difratograma está apresentado na Figura 41 e a imagem da microscopia e seu EDS são apresentados nas Figura 42 e Figura 43, respectivamente.

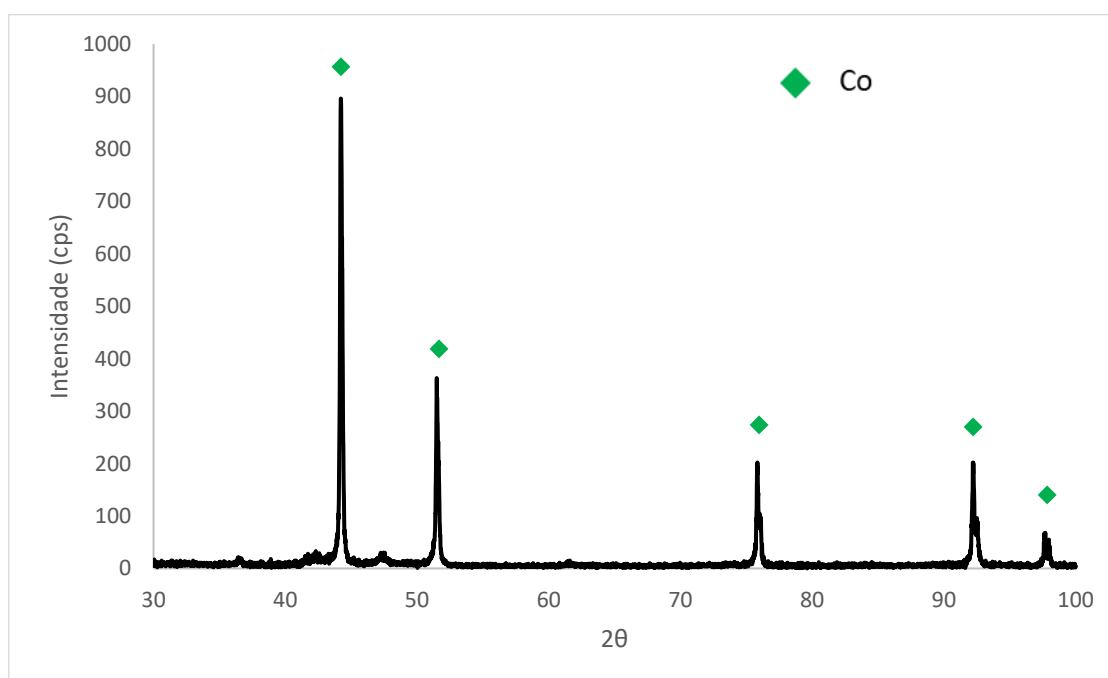


Figura 41. Difração de raios-X do ensaio COT700V10.

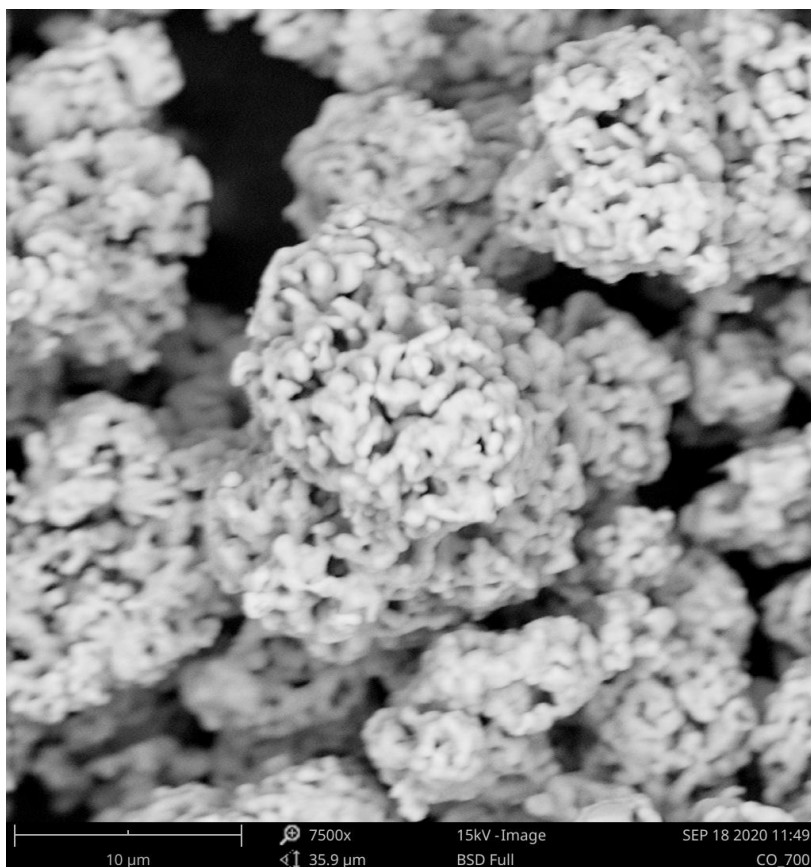


Figura 42. Imagem de microscopia eletrônica de varredura realizada no material reduzido no ensaio COT700V10.

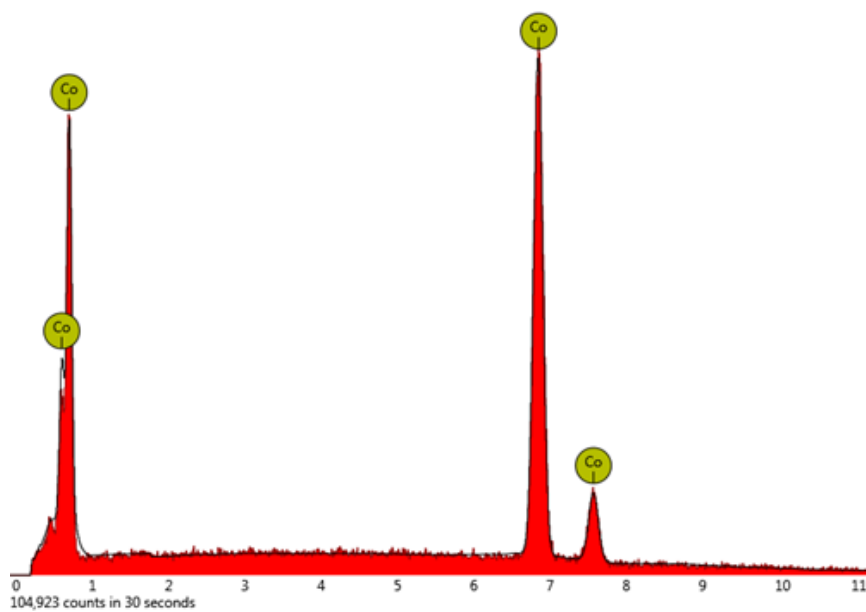


Figura 43. Espectro EDS da região mostrada na Figura 42.

5.3.4.2 Estudo cinético da redução com monóxido de carbono

As reduções com monóxido de carbono ocorreram a temperaturas superiores às com hidrogênio, causando sinterização no catalisador estudado. Sendo assim, foi necessário dividir os ensaios com monóxido de carbono em dois grupos, 550 - 650 °C e 700 - 900 °C. No grupo de temperaturas mais baixas, não existe evidência de sinterização enquanto no grupo de temperaturas mais altas existe (Figura 38). Para cada um dos grupos de temperatura, foram feitos os estudos cinéticos da primeira e da segunda etapa de redução, seguindo a metodologia do item 3.7. Para o primeiro grupo de temperaturas (550 - 650 °C), foi realizada a escolha dos modelos para a primeira etapa de redução, como mostrado na Figura 44.

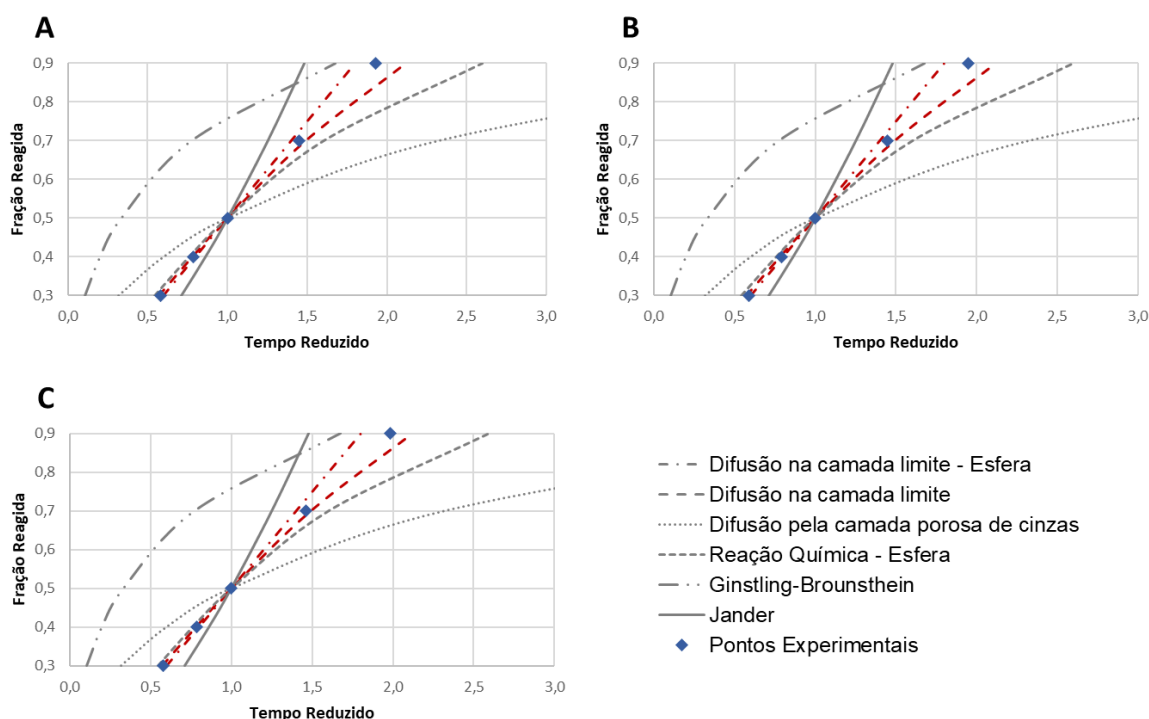


Figura 44. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 550°C, (B) 600°C, (C) 650°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para primeira etapa de redução com monóxido de carbono como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustam a cada temperatura.

Em todos os casos, os melhores ajustes foram para modelos de difusão na camada sólido-gás. O mecanismo de difusão em partículas esféricas discutido por Levenspiel (1974) foi o escolhido para realização dos cálculos subsequentes.

As curvas que relacionam a função de $G(X)$ do controle de difusão na camada limite e o tempo, a fim de se obter a constante cinética k , através da inclinação das retas para cada temperatura estão representadas na Figura 45.

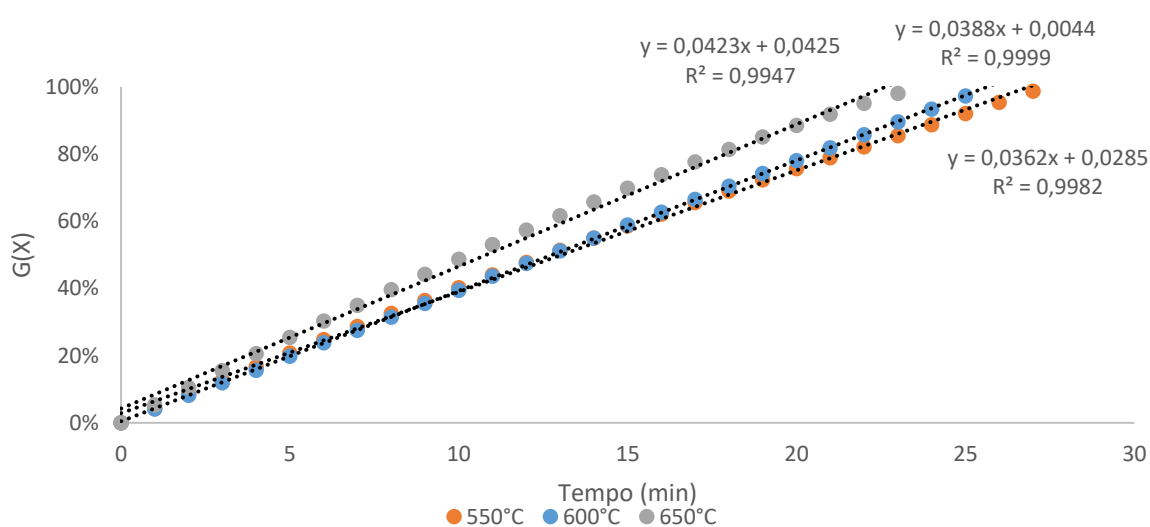


Figura 45. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para primeira etapa de redução com monóxido de carbono, na faixa de temperatura de 550 - 650°C.

Calculadas as constantes cinéticas, é possível utilizar a equação de Arrhenius linearizada para encontrar a energia de ativação aparente e o fator de frequência. A Figura 46 mostra a curva de Arrhenius linearizada para a primeira etapa de redução, para a faixa de temperatura estudada, com controle por difusão.

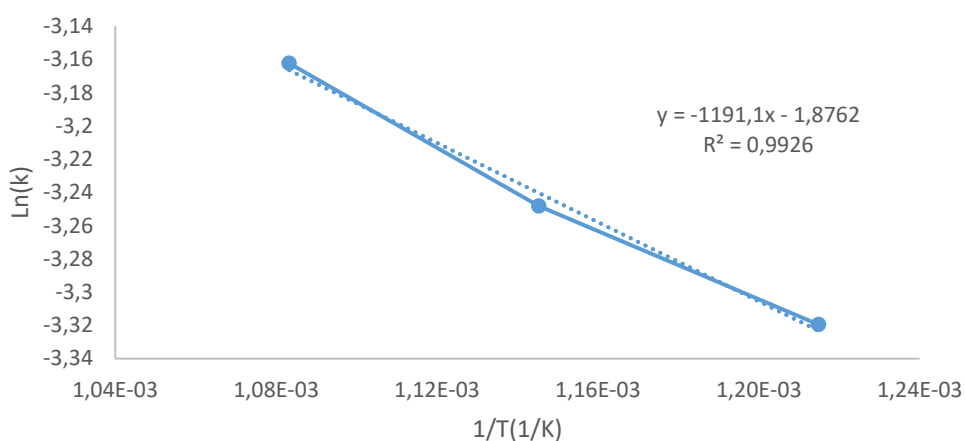


Figura 46. Curva de Arrhenius linearizada para primeira etapa de redução com monóxido de carbono, para temperaturas de 550 até 650 °C.

A energia de ativação aparente calculada foi de 9,9 kJ/mol. Os trabalhos recentes encontrados na literatura que tratam de redução de óxidos de cobalto utilizando carbono geralmente tratam de matérias mutielementares, como escórias (JONES *et al.*, 2002; PHIRI; SINGH; NIKOLOSKI, 2021), ligas (ZHANG *et al.*, 2021) e baterias (KWON; SOHN, 2020; MAKUZA *et al.*, 2021). Os que possuem estudo cinético (L'VOV, 2000) utilizam carvão como fonte de carbono, e consideram o mecanismo de controle a reação de Boudouard, para geração do CO, o que não ocorre neste trabalho, uma vez que o CO é injetado diretamente no forno e não é produzido por carvão. Não foi utilizado carvão para geração de monóxido de carbono neste trabalho pois como o catalisador exaurido possui elevada pureza, o carvão residual poderia contaminar o cobalto metálico produzido.

O fator de frequência para primeira etapa, nas temperaturas de 550-650 °C, foi de 0,15. Como foi discutido anteriormente, esse fator está relacionado com a colisão de partículas numa mesma fase e não tem significado físico em sistemas heterogêneos. Servindo apenas para caracterizar cineticamente o sistema (MOURÃO, 1988).

A mesma reação para o segundo conjunto de temperaturas (700-900 °C), nas quais ocorre sinterização, foi estudada da mesma maneira. A Figura 47 mostra os pontos experimentais e os modelos de controle testados. Os pontos experimentais obtidos nos ensaios a 700 e 800 °C, se ajustaram melhor ao modelo cinético de

Jander, um modelo que considera o crescimento da camada porosa ao longo do tempo e a difusão de gás por ela. Essa mudança de morfologia pode ser comparada ao efeito de sinterização, que também diminui a superfície de contato e dificulta a difusão.

Os pontos experimentais do ensaio realizado a 900 °C se ajustou ao modelo de difusão na camada limite. Nessa temperatura, existe a reação de decomposição do óxido de cobalto misto a óxido de cobalto (II) de maneira quase instantânea liberando oxigênio, como pode ser visto na Figura 35. Sendo assim, o mecanismo de controle é a difusão na camada sólido-gás, uma vez que a reação ocorreu de maneira instantânea e existe porosidade no material devido à saída de oxigênio.

Como não foi possível definir um mesmo mecanismo de controle para as três temperaturas, não foi possível calcular os parâmetros cinéticos para esse conjunto de ensaios. Para realizar tal procedimento, seria necessário realizar análises termogravimétricas em isotermas intermediárias, como 750°C.

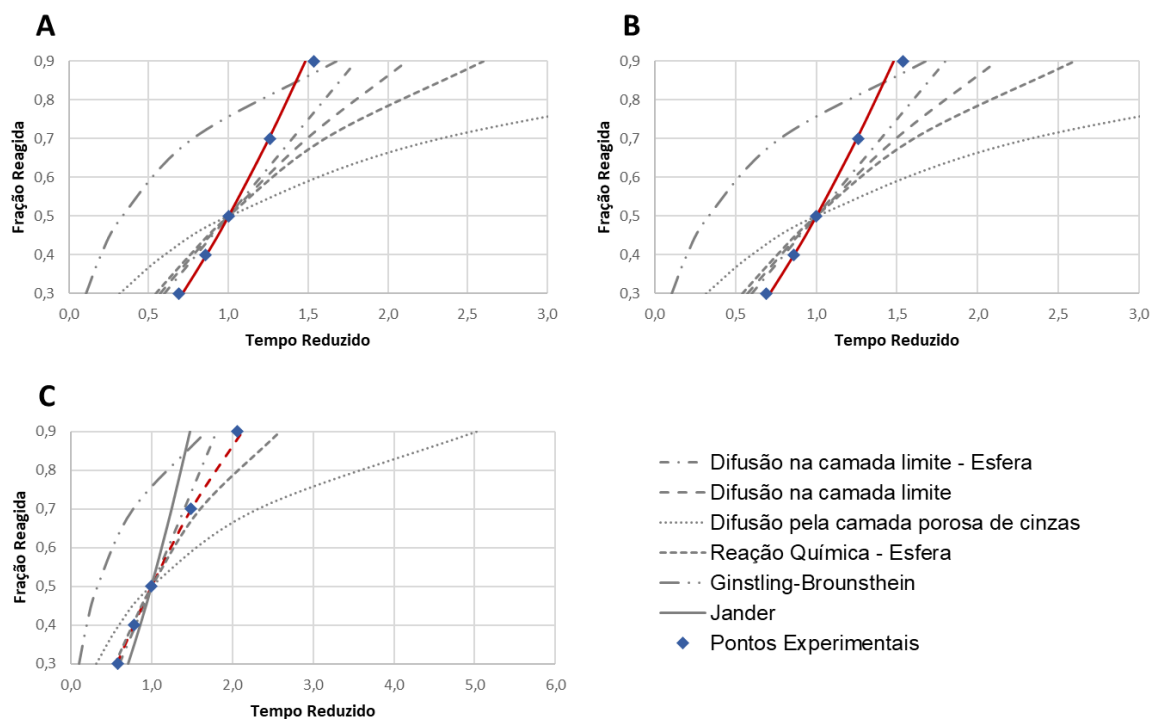


Figura 47. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 700°C, (B) 800°C, (C) 900°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para primeira etapa de redução com monóxido de carbono

como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustam a cada temperatura.

Para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, foi realizado um procedimento semelhante aos das demais reduções, construindo as curvas para cada modelo de controle cinético em função do tempo crítico e comprando com os pontos experimentais. A Figura 48 relaciona as curvas dos modelos de controle cinético com os pontos experimentais para segunda etapa de redução para as temperaturas de 550 até 650 °C.

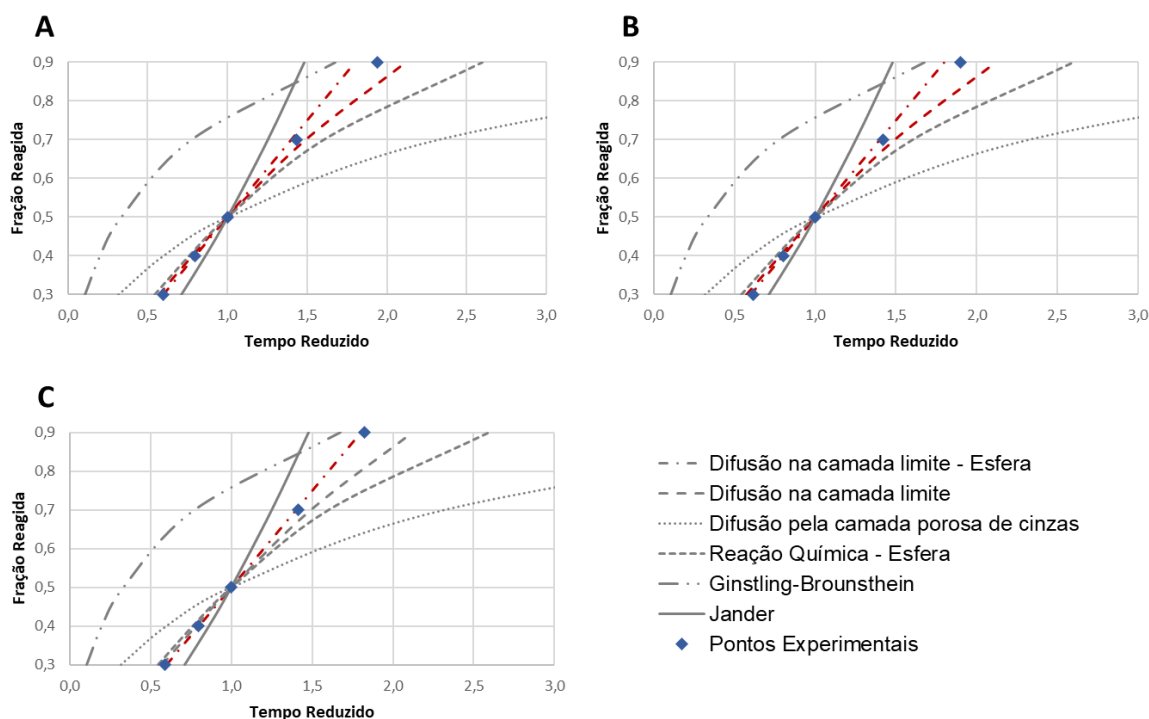


Figura 48. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 550°C, (B) 600°C, (C) 650°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para segunda etapa de redução com monóxido de carbono como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustam a cada temperatura.

Para todas as temperaturas, o modelo que melhor se adequou foi o de difusão na camada sólido-gás, sendo o melhor ajuste na maior temperatura. Esse comportamento é coerente pois o aumento da temperatura diminui a influência da reação química como mecanismo de controle. A constante cinética foi encontrada

através da relação entre a função do controle por difusão ($G(x)$) na camada sólido - gás e o tempo. A função para cada temperatura está representada na Figura 49.

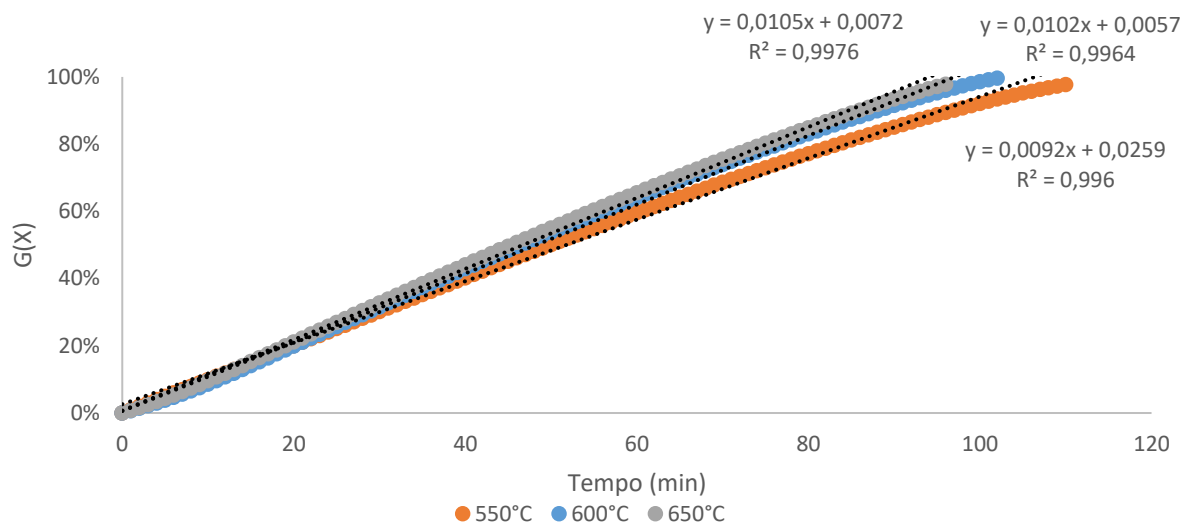


Figura 49. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, na faixa de temperatura de 550 - 650°C.

Calculadas as constantes cinéticas, é possível utilizar a equação de Arrhenius linearizada para calcular a energia de ativação aparente e o fator de frequência. A Figura 50 mostra a curva de Arrhenius linearizada para a segunda etapa de redução, para faixa de temperatura de 550 - 650°C, com controle por difusão.

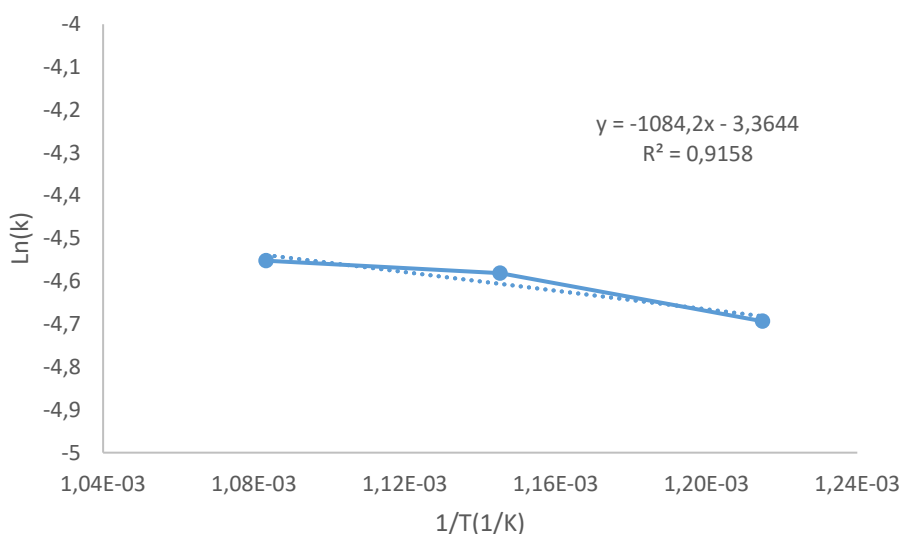


Figura 50. Curva de Arrhenius linearizada para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, para temperaturas de 550 até 650 °C.

A energia de ativação aparente encontrada foi de 9,0 kJ/mol, valor muito inferior aos encontrados na literatura para situações de redução carbotérmica (L'VOV, 2000). Entretanto, como discutido para primeira etapa, essa comparação é incorreta, uma vez que não existe o controle pela reação de Boudouard no caso deste estudo.

Por fim, a segunda etapa de redução para temperaturas de 700-900 °C, nas quais ocorre sinterização, foi modelada da mesma maneira que as demais condições. A Figura 51 relaciona as curvas dos modelos de controle cinético com os pontos experimentais para segunda etapa de redução para as temperaturas de 700 até 900 °C.

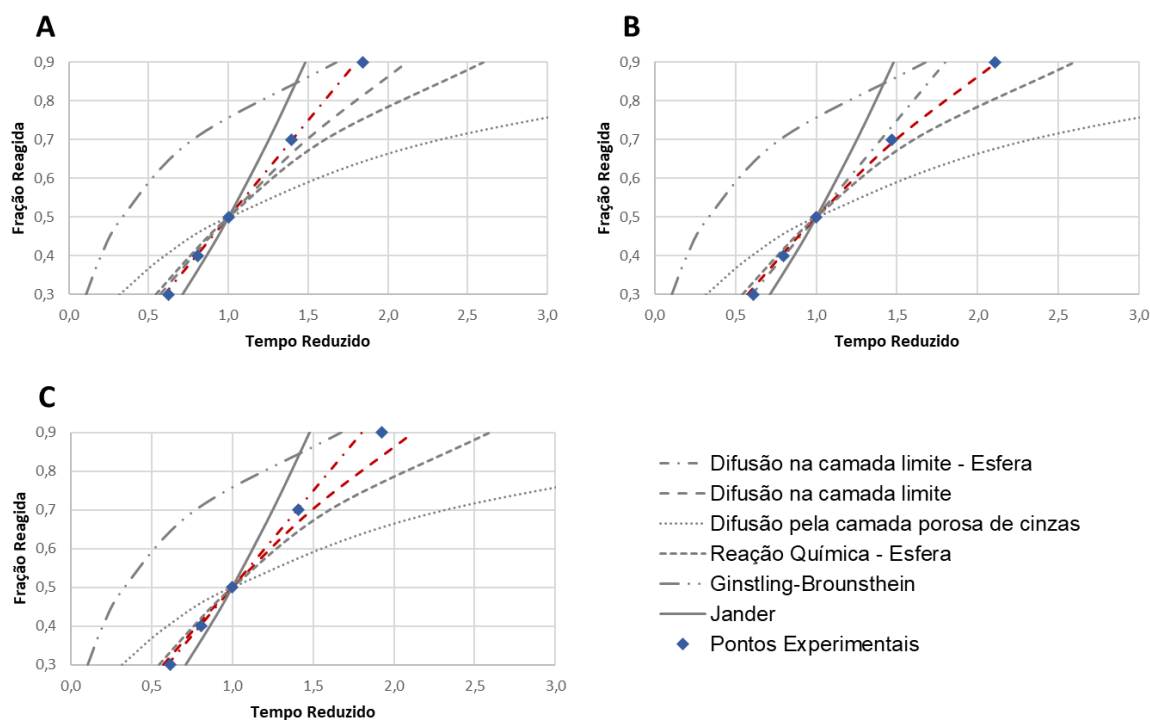


Figura 51. Pontos experimentais das reduções isotérmicas [(A) 700°C, (B) 800°C, (C) 900°C] comparados com os modelos que representam diferentes mecanismos de controle cinético, para segunda etapa de redução com monóxido de carbono como gás redutor. Estão destacados em vermelho os modelos que melhor se ajustam a cada temperatura.

Para todas as temperaturas, o modelo que melhor se adequou foi o de difusão na camada sólido-gás. A constante cinética foi encontrada através da relação entre a função do controle por difusão($G(x)$) na camada sólido - gás e o tempo. A função para cada temperatura está representada na Figura 52.

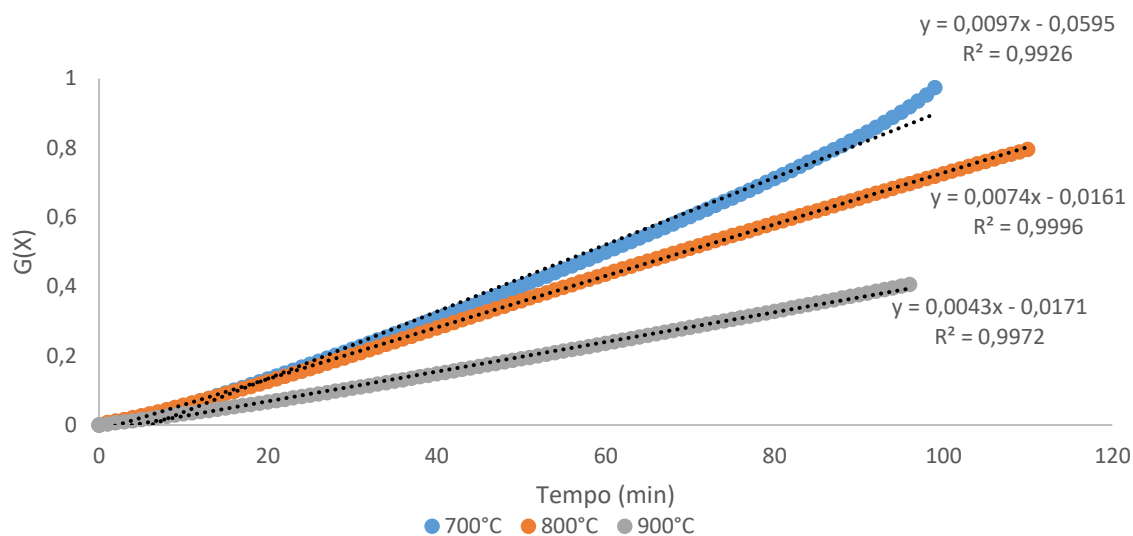


Figura 52. Curvas das funções do mecanismo de controle por difusão na camada limite em função do tempo para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, na faixa de temperatura de 700 - 900°C.

Calculadas as constantes cinéticas, é possível utilizar a equação de Arrhenius linearizada para encontrar a energia de ativação aparente e o fator de frequência. A Figura 53 mostra a curva de Arrhenius linearizada para a segunda etapa de redução, para faixa de temperatura de 700 - 900°C, com controle por difusão.

A linearização da equação de Arrhenius resultou em uma curva crescente, o que indica uma energia de ativação negativa, -44,9 kJ/mol. Esse comportamento atípico de piora da velocidade da reação com o aumento da temperatura, está associado com a sinterização da amostra que é agravada com o aumento da temperatura. A sinterização diminui a área superficial e, portanto, dificulta que as moléculas de CO colidam com as moléculas de óxido para que ocorra a redução.

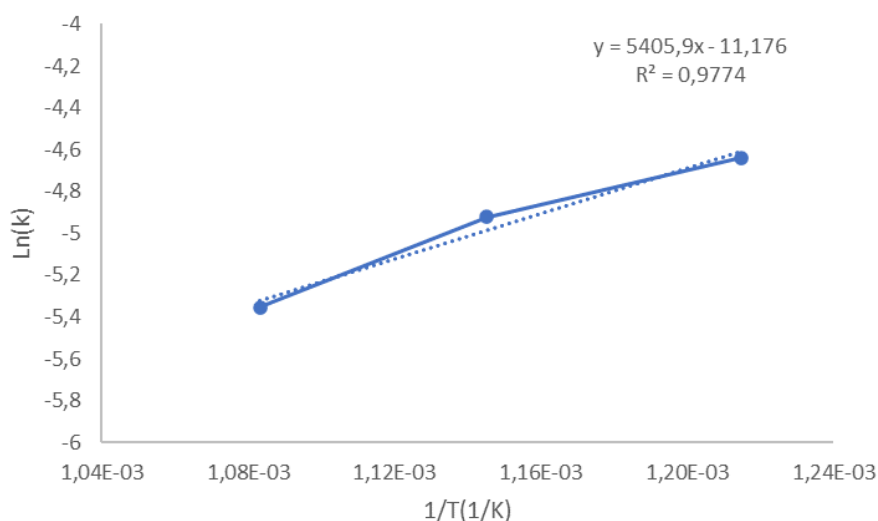


Figura 53. Curva de Arrhenius linearizada para segunda etapa de redução com monóxido de carbono, para temperaturas de 700 até 900 °C

Os fatores de frequência para segunda etapa de redução foram de $3,4 \cdot 10^{-2}$ e $1,4 \cdot 10^{-5}$, nas temperaturas de 550-600 °C e 700 - 900°C, respectivamente. Embora este fator seja apenas calculado para caracterização cinética de sistemas multifásicos, a ordem de grandeza menor para as temperaturas maiores indica que caso fossem um sistema monofásico, a quantidade de choques seria menor, o que é condizente com a diminuição da superfície de contato devido a sinterização do catalisador.

5.3.5 Estudo da estabilidade do cobalto reduzido

Após o ensaio de redução, o cobalto metálico está na forma de pó e está sujeito à reoxidação quando em contato com o ar. Após o fim do ensaio, o material foi resfriado ao ar e sua massa foi acompanhada durante 48 horas na balança termogravimétrica. O ensaio mostrou que o material está sujeito a oxidação apenas a temperaturas maiores que 100°C, e que, em temperaturas mais baixas, o material se mantém estável. Para evitar a reoxidação do material foi então realizado o resfriamento em atmosfera inerte ou redutora até a temperatura ambiente em todos os ensaios. A Figura 54 mostra que nas 48 horas, após o ensaio, a massa se manteve constante, variação de 0,005%.

Para se verificar a estabilidade do cobalto a longo prazo poderiam ter sido realizados ensaios com períodos de exposição mais longos ao ar atmosférico e ainda ensaios de umidade ao longo desse período, uma vez que a elevada porosidade do material favorece a adsorção de água.

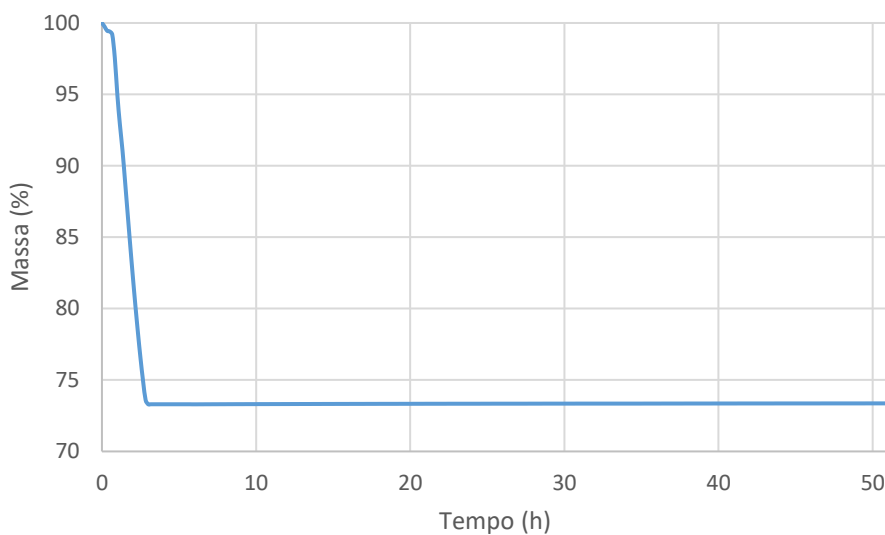


Figura 54. Variação da massa do cobalto reduzido ao longo de 48 horas após o ensaio, a fim de verificar a estabilidade do óxido.

6. Conclusões

1. A caracterização do catalisador exaurido estudado indicou que é um pó de $d(0.5)$ igual a $15,743 \mu\text{m}$ com 74% de cobalto em sua composição, distribuído 7% nas formas de óxido de cobalto (II) e 93% óxido de cobalto misto. Além dos óxidos de cobalto, a amostra apresenta 0,7% de matéria orgânica residual do processo e 0,4% de umidade. A área superficial do catalisador exaurido bruto é de $12,92 \text{ m}^2/\text{g}$.

2. As melhores condições experimentais avaliadas para redução dos catalisadores utilizando gás hidrogênio, foram 500°C com vazão de $13,5 \text{ mL}/\text{min}$ da mistura hidrogênio (5%) e argônio (95%) Nessas condições, o tempo para o fim da reação foi de 30 minutos.

3. Nos ensaios de redução com hidrogênio, a temperatura teve um efeito reduzido na taxa de reação para o ensaio realizado acima de 600°C , enquanto a vazão teve um ganho praticamente linear, o que indica um mecanismo de controle de difusão de gás na camada limite.

4. O estudo cinético para a redução com hidrogênio foi realizado separadamente para cada uma das etapas de redução, na primeira etapa a energia de ativação aparente encontrada foi de $12,9 \text{ kJ}/\text{mol}$ e o fator de frequência foi de 0,82, já a segunda etapa de redução tem uma energia de ativação aparente de $22,7 \text{ kJ}/\text{mol}$ e um fator de frequência de 0,96 em ambos os casos o mecanismo de controle foi a difusão na camada sólido-gás.

5. Para as reduções a temperaturas superiores a 700°C , a velocidade da redução diminui.

6. O estudo cinético com monóxido de carbono como redutor, foi dividido em duas etapas, $550\text{-}650^\circ\text{C}$, onde não ocorre sinterização e $700\text{-}900^\circ\text{C}$, onde ocorre. Para primeira faixa de temperatura, a primeira etapa de redução tem energia de ativação aparente de $9,9 \text{ kJ}/\text{mol}$ e fator de frequência de $0,15 \text{ min}^{-1}$. Na segunda faixa de temperatura, não foi possível calcular os parâmetros cinéticos uma vez que nenhum dos modelos estudados foi capaz de ajustar os pontos experimentais da decomposição que ocorre a 900°C .

7. Na segunda etapa de redução para com o monóxido de carbono como redutor, o primeiro conjunto de temperaturas tem uma energia de ativação aparente de 9 kJ/mol e fator de frequência de $3,4 \cdot 10^{-2}$, já no segundo conjunto de temperaturas a energia de ativação aparente foi de -44,9 kJ/mol e o fator de frequência. $1,4 \cdot 10^{-5}$. Para todos os casos, os mecanismos de controle foram difusão na camada sólido-gás.

8. Para ambos os redutores, as análises do material formado não indicaram a presença de óxidos e nem de carbono precipitado e o estudo de estabilidade do cobalto metálico formado, não indicou reoxidação se o metal for resfriado a temperatura ambiente em atmosfera redutora ou inerte.

9. A rota de redução direta, utilizando ambas as misturas gasosas, se mostrou efetiva para reciclagem do catalisador exaurido de óxido de cobalto misto. Sendo em ambos os casos possível reduzir 100% do óxido presente no catalisador.

Referências Bibliográficas

AKCIL, Ata *et al.* A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Management**, v. 45, p. 420–433, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>

ALSHAMMARI, Jadea S. *et al.* **Solid waste management in petroleum refineries.**: Science Publications, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.3844/ajessp.2008.353.361>

ÁLVAREZ, Andrea *et al.* Sub-ambient CO oxidation over mesoporous Co₃O₄: Effect of morphology on its reduction behavior and catalytic performance. **Applied Catalysis A General**, v. 431–432, p. 9–17, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.006>

ARAI, Yasuo. **Chemistry of powder production.** London; New York: Chapman & Hall, 1996.

BAMFORD, C H; TIPPER, C F H B T - Comprehensive Chemical Kinetics (org.). Chapter 3 - Theory of Solid State Reaction Kinetics. *In: Reactions in the Solid State.*: Elsevier, 1980. v. 22, p. 41–113. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0069-8040\(08\)70384-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0069-8040(08)70384-4)

BARCELOUX, Donald G.; BARCELOUX, Donald. Vanadium. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 265–278, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/CLT-100102425>

BARTUNEK, V *et al.* CoO and Co₃O₄ nanoparticles with a tunable particle size. **CERAMICS INTERNATIONAL**, v. 40, n. 8, p. 12591–12595, 2014.

BARTŮŇEK, Vilém *et al.* CoO and Co₃O₄ nanoparticles with a tunable particle size. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 12591–12595, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2014.04.082>. Acesso em: 14 abr. 2020.

BERNARDO-GUSMÃO, Katia *et al.* Um panorama da Catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova**, v. 40, n. 6, p. 650–655, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170083>

BISWAS, R K; WAKIHARA, M; TANIGUCHI, M. Characterization and leaching of the heavy oil desulphurization waste catalyst. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 21, p. 228–237, 1986.

BUSNARDO, Roberto Giovanini *et al.* Processing of spent NiMo and CoMo/Al₂O₃ catalysts via fusion with KHSO₄. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 391–398, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.015>

BUSTNES, J A; SICHEN, Du; SEETHARAMAN, S. Kinetic studies of reduction of CoO and CoWO₄ by hydrogen. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 26, n. 3, p. 547–552, 1995.

CARRETTE, Linda; FRIEDRICH, K; STIMMING, Ulrich. Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. **ChemPhysChem**, v. 1, p. 162–193, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20001215\)1:4<162::AID-CPHC162>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20001215)1:4<162::AID-CPHC162>3.0.CO;2-Z)

CASCI, John L.; LOK, C. Martin; SHANNON, Mervyn D. Fischer–Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20th Century. **Catalysis Today**, v. 145, n. 1–2, p. 38–44, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2008.08.032>. Acesso em: 14 abr. 2020.

CHEN, L *et al.* Synthesis and surface activity of single-crystalline Co₃O₄ (111) holey nanosheets. **Nanoscale**, v. 2, n. 9, p. 1657–1660, 2010.

CHOI, Jeong-Gil. Reduction of supported cobalt catalysts by hydrogen. **Catalysis Letters**, v. 35, n. 3–4, p. 291–296, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00807185>

CLAEYS, Michael. Cobalt gets in shape. **Nature**, v. 538, n. 7623, p. 44–45, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/538044a>

COSTA, Ruth Isabel Tomaz Morais da. **Utilização de catalisadores de cracking catalítico na despolimerização do poli(metacrilato de metilo)**. 2009. - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2009.

COUGHLIN, James P. **Contributions to the data on theoretical metallurgy. [Part] 12 : heats and free energies of formation of inorganic oxides**. Washington: Bureau of Mines, 1954a.

COUGHLIN, James P. **Heats and free energies of formation of inorganic oxides**.

Washington: U.S. Govt. Print. Off., 1954b. Disponível em: http://books.google.com/books?id=4b8_AQAIAAJ

DEV, Atul; SRIVASTAVA, Anup Kumar; KARMAKAR, Surajit. Chapter 12 - New Generation Hybrid Nanobiocatalysts: The Catalysis Redefined. *In*: MUSTANSAR HUSSAIN, Chaudhery B T - Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications (org.). **Micro and Nano Technologies**.: Elsevier, 2018. p. 217–231. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00013-4>

DONALDSON, John Dallas; BEYERSMANN, Detmar. **Cobalt and Cobalt Compounds**. 2005. Disponível em: https://doi.org/doi:10.1002/14356007.a07_281.pub2

DUDDY JE, ABRAMS LM, HILDEBRAND, SJ. **Catalytic multi-stage hydrodesulfurization of metals-containing petroleum residua with cascading of rejuvenated catalyst**. Concessão: 1999.

DUFRESNE, Pierre. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. **Applied Catalysis A: General**, v. 322, p. 67–75, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2007.01.013>. Acesso em: 14 abr. 2020.

DUNGAN, T. A. Production of Magnesium by the Carbothermic Process at Permanente. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, , p. 308–314, 1944.

ELLINGHAM, H.J.T. Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 63, n. 5, p. 125–160, 1944a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.5000630501>

EUROPEAN COMMISSION, 2017b. **Study on the review of the list of critical raw materials: critical raw materials factsheets**. 2017. Disponível em: <http://dx.publications.europa.eu/10.2873/398823>

EVANS, J W; SONG, S; LEON-SUCRE, C E. The kinetics of nickel oxide reduction by hydrogen; measurements in a fluidized bed and in a gravimetric apparatus. **Metallurgical and Materials Transactions B**, , v. 7, n. 1, p. 55–65, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02652820>

FĂTU, D. Kinetic models for solid-solid reactions. **Thermochimica Acta**, v. 131, p. 65–

71, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)80058-3](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)80058-3)

FEDERAL REGISTER. **Identification and history of hazardous waste; petroleum refining process waste. Hazard. Waste Manage.** , 1998.

FENG, Yingjun *et al.* Controlled synthesis of highly active mesoporous Co₃O₄ polycrystals for low temperature CO oxidation. **Applied Catalysis B-environmental - APPL CATAL B-ENVIRON**, v. 111, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.035>

GABALLAH, I. *et al.* Valuable metals recovery from spent catalysts by selective chlorination. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 10, n. 1–2, p. 87–96, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90041-8](https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90041-8)

GALLEGOS, N.G.; LOPEZ, J.M.Porto. Kinetic study of cobalt oxides reduction by hydrogen. **Materials Chemistry and Physics**, v. 19, n. 5, p. 431–446, 1988a. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(88\)90036-3](https://doi.org/10.1016/0254-0584(88)90036-3)

GAO, Shan *et al.* Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel. **Nature**, v. 529, n. 7584, p. 68–71, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature16455>

GODOY LEÓN, María Fernanda; DEWULF, Jo. Data quality assessment framework for critical raw materials. The case of cobalt. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 157, p. 104564, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2019.104564>.

GORBACHEV, V. M. Remarks on the application of the combined Kolmogorov — Erofeev — Kazeev — Avrami — Mampel equation in the kinetics of non-isothermal transformations. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, n. 3, p. 509–514, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF01912390>

HAPKE, Marko; HILT, Gerhard. **Cobalt catalysis in organic synthesis : methods and reactions.**, 2020.

HO, E. M. *et al.* Recovery of vanadium from spent catalysts and alumina residues. *In*: HYDROMETALLURGY '94. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994. p. 1105–1121. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-011-1214-7_76

HOTZA, DACHAMIR. **Produção de pó de cobalto via redução de Co₃O₄ por**

hidrogenio em leito fluidizado. 1991. - Universidade Federal de Santa Catarina, 1991.

JADHAV, U U; HOCHENG, H. A review of recovery of metals from industrial waste. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 54, n. 2, p. 159–167, 2012.

JAIN, Ruchi; GNANAKUMAR, Edwin S; GOPINATH, Chinnakonda S. Mechanistic Aspects of Wet and Dry CO Oxidation on Co₃O₄ Nanorod Surfaces: A NAP-UPS Study. **ACS Omega**, v. 2, n. 3, p. 828–834, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00471>

JONES, Rodney *et al.* Recovery of cobalt from slag in a DC arc furnace at Chambishi, Zambia. **Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 102, p. 5–9, 2002.

KAR, B.B. Carbothermic reduction of hydro-refining spent catalyst to extract molybdenum. **International Journal of Mineral Processing**, v. 75, n. 3–4, p. 249–253, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.08.018>

KAR, B.B.; MURTHY, B.V.R.; MISRA, V.N. Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting. **International Journal of Mineral Processing**, v. 76, n. 3, p. 143–147, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2004.08.017>

KHAWAM, Ammar; FLANAGAN, Douglas R. Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp062746a>

KLAR, E. Chemical methods of powder production. *In*: METALS HANDBOOK. 9 ed.ed. Ohio: American Society For Metals, 1983.

KOGA, Nobuyoshi; CRIADO, Jose M. Kinetic Analyses of Solid-State Reactions with a Particle-Size Distribution. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 2901–2909, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02712.x>

KOHL, Herbert; MARINCEK, Borut. Über die Kinetik der Reduktion von Kobalt(II)-oxid mit Wasserstoff. **Helvetica Chimica Acta**, v. 49, p. 1229–1237, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/hlca.19660490402>

KWON, Oh-sung; SOHN, Il. Fundamental thermokinetic study of a sustainable lithium-ion battery pyrometallurgical recycling process. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 158, p. 104809, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104809>

L'VOV, Boris V. Mechanism of carbothermal reduction of iron, cobalt, nickel and copper oxides. **Thermochimica Acta**, v. 360, n. 2, p. 109–120, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00540-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00540-2)

LANZAFAME, P *et al.* Grand challenges for catalysis in the Science and Technology Roadmap on Catalysis for Europe: moving ahead for a sustainable future. **CY Catalysis Science & Technology**, , v. 7, n. 22, p. 5182–5194, 2017.

LEBUKHOVA, N. V.; KARPOVICH, N. F. Carbothermic reduction of copper, nickel, and cobalt oxides and molybdates. **Inorganic Materials**, v. 44, n. 8, p. 890–893, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1134/S0020168508080207>

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reacoes quimicas**. Sao Paulo: Edgard Blucher, 1974.

LI, Chao'en *et al.* Kinetic modelling of temperature-programmed reduction of cobalt oxide by hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 537, p. 1–11, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.022>

LILES AW, Schwartz RD. **Method of treating waste water**. Concessão: 1976.

LIN, Hsin-Yu; CHEN, Yu-Wen. The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, n. 1, p. 171–175, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.12.028>

LIU, Changxiang *et al.* Structure and catalytic performances of nanocrystalline Co₃O₄ catalysts for low temperature CO oxidation prepared by dry and wet synthetic routes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 370, p. 1–6, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.12.003>

MA, Zhen. Cobalt Oxide Catalysts for Environmental Remediation. **Current Catalysis**, , v. 3, p. 15–26, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/22115447113029990017>

MAJED AL-SALEM, Sultan *et al.* A review of the valorization and management of industrial spent catalyst waste in the context of sustainable practice: The case of the

State of Kuwait in parallel to European industry. **Waste Management & Research**, [s. l.], v. 37, n. 11, p. 1127–1141, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0734242X19876689>

MAKUZA, Brian *et al.* Pyrometallurgical options for recycling spent lithium-ion batteries: A comprehensive review. **Journal of Power Sources**, v. 491, p. 229622, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229622>

MAŁECKI, Andrzej *et al.* Kinetics of thermal decomposition of Co₃O₄ powder and single crystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 56, n. 1, p. 49–57, 1985. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90251-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90251-8)

MAŁECKI, Stanisław; GARGUL, Krzysztof. Low-waste recycling of spent CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts. **Metals**, v. 8, n. 3, p. 177, 2018.

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, 2008a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2008.02.004>. Acesso em: 8 out. 2019.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. Spent hydroprocessing catalyst management: A review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, n. 1–2, p. 1–26, 2008b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2008.08.005>. Acesso em: 14 abr. 2020.

MARAFI, Meena; STANISLAUS, Antony. Studies on recycling and utilization of spent catalysts: Preparation of active hydrodemetallization catalyst compositions from spent residue hydroprocessing catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 71, n. 3–4, p. 199–206, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2006.09.005>. Acesso em: 7 out. 2019.

MCILVRIED, H. G.; MASSOTH, F. E. Effect of Particle Size Distribution on Gas-Solid Reaction Kinetics for Spherical Particles. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 12, n. 2, p. 225–229, 1973. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i160046a014>

MELLOR, J.W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. **COBALT MONOGRAPH**, [s. l.], v. v.14, p. 419–859, 1935.

MENDES, Marcio W D *et al.* Aluminothermic Reduction of Niobium Pentoxide in a Hydrogen Plasma Furnace. *In:* , 2006. **Advanced Materials Forum III**. Trans Tech Publications Ltd, 2006. p. 599–603. Disponível em: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.599>

MESHARAM, Pratima; ABHILASH. Recovery and Recycling of Cerium from Primary and Secondary Resources- a Critical Review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 41, n. 4, p. 279–310, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1677647>

MOGHADDAM, Abdolsamad Z.; REES, Gwilym J. Thermal decomposition of potassium permanganate. **Fuel**, v. 63, n. 5, p. 653–656, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(84\)90161-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(84)90161-3)

MOURÃO, Marcelo Breda. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**. 103 f. 1988. - USP: Escola Politécnica, 1988.

NDOLOMINGO, Matumuene Joe; BINGWA, Ndzondelelo; MEIJBOOM, Reinout. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 15, p. 6195–6241, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04415-x>

OJEDA, M.W.; PERINO, E.; RUIZ, M. del C. Gold extraction by chlorination using a pyrometallurgical process. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 4, p. 409–411, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.09.002>

PEHLKE, Robert D. **Unit processes of extractive metallurgy**. New York: American Elsevier, 1975.

PHIRI, Tina Chanda; SINGH, Pritam; NIKOLOSKI, Aleksandar N. The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review – Part II. **Minerals Engineering**, v. 172, p. 107150, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107150>

PRADO, U. S. *et al.* CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS DE CATALISADOR GERADOS NO BRASIL E AS POTENCIALIDADES DO SEU REUSO. **57º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Natal, 2013. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2013/eventos/19857.pdf>

QUISENBERRY, Keith T; HANUSA, Timothy P. **Cobalt: Organometallic Chemistry Based in part on the article Cobalt: Organometallic Chemistry by Ulrich Koelle which appeared in the Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition.**, 2011.

Disponível em: <https://doi.org/doi:10.1002/9781119951438.eibc0045>

RAMUNNO, Franco Alves Lavacchini. **Estudo cinético da lixiviação de metais de placas de circuito impresso obsoletas.** 2015. - USP,, 2015.

RAO, Y. K. The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon. **Metallurgical Transactions**, v. 2, p. 1439–1447, 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11663-015-0345-7>

REN, Yu *et al.* Ordered Crystalline Mesoporous Oxides as Catalysts for CO Oxidation. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 1, p. 146–154, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9931-0>

ROSENQVIST, Terkel. **Principles of extractive metallurgy.** Trondheim: Tapir Academic Press, 2004.

ROYER, Sebastien; DUPREZ, Daniel. ChemInform Abstract: Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. **Weinheim ChemCatChem**, v. 3, p. 24–65, 2011a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201000378>

SABAT, Kali *et al.* Reduction of Cobalt Oxide (Co₃O₄) by Low Temperature Hydrogen Plasma. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 35, p. 387–399, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11090-014-9602-9>

SANTHIYA, Deenan; TING, Yen-Peng. Use of adapted *Aspergillus niger* in the bioleaching of spent refinery processing catalyst. **Journal of Biotechnology**, v. 121, n. 1, p. 62–74, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.07.002>

SHIRCHI, S; KHOSHANDAM, B; HORMOZI, Famarz. Reduction kinetics of cobalt oxide powder by methane in a fluidized bed reactor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 51, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.030>

SINGH, Satyapaul A; MADRAS, Giridhar. Detailed mechanism and kinetic study of CO oxidation on cobalt oxide surfaces. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 463–475, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.024>

SONG, Yulai *et al.* Research Progress on the Extractive Metallurgy of Titanium and Its Alloys. **MINERAL PROCESSING AND EXTRACTIVE METALLURGY REVIEW**, 530 WALNUT STREET, STE 850, PHILADELPHIA, PA 19106 USA, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1793145>

SU, Nan *et al.* Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1773–1783, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00401-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00401-4)

SVEHLA, G. **Vogel's qualitative inorganic analysis**. New Delhi: Pearson, 2011.

TENG, Yonghong *et al.* Morphology effects of Co₃O₄ nanocrystals catalyzing CO oxidation in a dry reactant gas stream. **Catal. Sci. Technol.**, v. 1, p. 920–922, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C1CY00113B>

THORSTEN B, ALEXANDRE N, Diehl F. **Process for desulfurization, denitrating and/or dearomatization of a hydrocarbon feedstock by adsorption on a spent solid adsorbent**. Concessão: 2005.

TOMIĆ-TUCAKOVIĆ, Biljana *et al.* Thermogravimetric study of the kinetics of Co₃O₄ reduction by hydrogen. **Thermochimica Acta**, v. 541, p. 15–24, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.018>

TRIMM, D.L. The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 153–160, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00852-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00852-8). Acesso em: 8 out. 2019.

TSAI, Yu-Chih *et al.* Catalytic soot oxidation using hierarchical cobalt oxide microspheres with various nanostructures: Insights into relationships of morphology, property and reactivity. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 124939, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124939>

USEPA. **Hazardous waste management system**, 2003. p. 59935–59940.

WANG, Jiahai *et al.* Recent Progress in Cobalt-Based Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Water Splitting. **Advanced Materials**, v. 28, n. 2, p. 215–230, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.201502696>

WANG, Y. *et al.* Focus on the Chinese revolution of catalysis based on catalytic

solutions for the vital demands of society and economy | 聚焦变革中的催化——始终基

于解决重大经济社会需求的催化工程问题. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of**

Catalysis, v. 39, n. 7, p. 1147–1156, 2018. Disponível em:
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63051-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63051-7)

XIE, Xiaowei *et al.* Synthesis of Nanorod-Shaped Cobalt Hydroxycarbonate and Oxide with the Mediation of Ethylene Glycol. **Journal of Physical Chemistry C - J PHYS CHEM C**,], v. 114, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp911011g>

XU, Xiang Lan; LI, Jun Qian. DFT studies on H₂O adsorption and its effect on CO oxidation over spinel Co₃O₄ (110) surface. **Surface Science**, , v. 605, n. 23, p. 1962–1967, 2011. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.07.013>

YAGI, Sakae; KUNII, Daizo. Studies on Fluidized-Solids Reactors for Particles with Decreasing Diameters. **Chemical engineering**, v. 19, n. 10, p. 500–506, 1955. Disponível em: <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu1953.19.500>

ZEIRINGER, Hans. **Preparation of abrasive material from spent catalysts**. Concessão: 1977.

ZHANG, Chunxi *et al.* Treatment of copper-cobalt alloy with molten magnesium for metal extraction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 874, p. 159933, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159933>