

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MICHELE MAIDEL

**RECUPERAÇÃO DE TERRAS RARAS PROVENIENTES DE CATALISADOR DE
EQUILÍBRIO DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO ATRAVÉS DE
PRECIPITAÇÃO SELETIVA**



CURITIBA

2016

Michele Maidel

**RECUPERAÇÃO DE TERRAS RARAS PROVENIENTES DE CATALISADOR
DESATIVADO DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO ATRAVÉS DE
PRECIPITAÇÃO SELETIVA**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, na área de concentração Fenômenos de Transporte, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Maria José Jerônimo de Santana Ponte

CURITIBA

2016

Maidel, Michele

Recuperação de terras raras provenientes de catalisador desativado de unidades de craqueamento catalítico através de precipitação seletiva / Michele Maidel. – Curitiba, 2016.

67 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Bibliografia: p. 61-63

1. Terras raras. 2. Lantânio. 3. Catalisadores. I. Ponte, Maria José de Santana. II. Título.

CDD 660.2995





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor TECNOLOGIA
Programa de Pós Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA
Código CAPES: 40001016040P5


TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MICHELE MAIDEL**, intitulada: "**RECUPERAÇÃO DE TERRAS RARAS PROVENIENTES DE CATALISADOR DESATIVADO DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO SELETIVA**", após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação.

Curitiba, 16 de Setembro de 2016.


MARIA JOSE JERONIMO DE SANTANA PONTE
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Avaliador Externo (UFPR)


RENATA BACHMANN GUIMARAES VALT
Avaliador Externo (UFPR)


FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA
Avaliador Externo (UFRJ)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pelas oportunidades;

Aos meus pais: Eliane e Mario (*in memoriam*), por sempre acreditarem em minha capacidade e confiarem em minhas decisões;

Aos meus irmãos: Thiago e Matheus, pelo apoio e pelos bons momentos;

Aos professores Maria José e Haroldo, pelo auxílio e confiança em meu trabalho;

À equipe do GEA, pelo auxílio e amizade. Principalmente à Renata , Raquel e Luciana, que acompanharam o trabalho;

Às minhas queridas amigas, Dieli e Maiza, pelos momentos bons e pelo ombro amigo sempre disponível;

Ao professor Marco Grassi e à Loana, do Grupo de Química Ambiental - UFPR, pela disponibilidade de realizar as análises quando precisei;

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR – UFPR), pelo serviço prestado, sempre com qualidade;

À CAPES, pelo apoio financeiro;

Ao PgMec - UFPR, pela oportunidade;

“Não importa quanto a vida possa ser ruim, sempre existe algo que você pode fazer e triunfar. Enquanto há vida, há esperança.”

Stephen Hawking

RESUMO

O processo de craqueamento catalítico fluidizado de uma refinaria de petróleo utiliza catalisadores que contém metais de alto valor agregado em sua estrutura, como os elementos de terras raras. Devido às severas condições de processo e contaminação da carga, estes catalisadores perdem sua atividade para o craqueamento ao longo do tempo e são descartados ou encaminhados para coprocessamento em fornos de cimento. A recuperação dos metais presentes nestes catalisadores desativados reduz a toxicidade do resíduo e apresenta nova fonte de matéria-prima. Estudos anteriores recuperaram 100 % dos metais terras raras, com pureza de até 80 % via precipitação seletiva sobre efluente de lixiviação ácida a quente de catalisador FCC contendo La, Ce e Ni. Este trabalho teve como objetivo realizar a recuperação de Lantânio via precipitação seletiva sobre efluente líquido da remediação eletrocinética de catalisador desativado utilizado em unidades brasileiras contendo La, Ni e V. Os resultados mostraram ser possível recuperar 99 % do Lantânio contido na solução efluente na forma de sais de duplo sulfato, com pureza de até 95 %, através da elevação da temperatura da solução. Este processo envolve baixo custo de remoção de metais além de manter preservada a estrutura do catalisador (reaproveitável em outro processo).

Palavras chave: Terras raras. Lantânio. Catalisador FCC. Remediação eletrocinética. Precipitação seletiva.

ABSTRACT

The fluid catalytic cracking process, from a petroleum refinery, request catalysts which have high-value metals inside of their framework, the rare earth elements, for example. Due to the severe FCC process conditions and the oil load contaminants, this catalysts lose their activity over the time and are discarded or used for co-processing in cement kilns. The metal recovery from the deactivated catalysts decreases its waste toxicity and presents a new source of raw material. Former researches recovered 100 % of the rare earth metals, with purity up to 80 %, by selective precipitation of an effluent derived from a heated acid leaching of a FCC deactivated catalyst containing La, Ce and Ni. This study aimed to recover Lanthanum by selective precipitation of an effluent solution derived from electrokinetic remediation of a deactivated catalyst used by Brazilian refineries, which contains La, Ni and V. The results revealed to be possible to remove 99 % of the La from the solution as double sulfate salts, with purity up to 95 %, by increasing the solution temperature. This process has low operational costs and preserve the catalyst structure (what allow it to be used in another process).

Key words: Rare earth elements. Lanthanum. FCC catalyst. Electrokinetic remediation. Selective precipitation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DE PROCESSO BÁSICO DO FCC.....	16
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA PARTÍCULA DE CATALISADOR DE FCC	17
FIGURA 3 – PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE TR VIA PRECIPITAÇÃO SELETIVA.	26
FIGURA 4 – PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE TR VIA EXTRAÇÃO COM SOLVENTE.....	27
FIGURA 5 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA A SÍLICA EM ÁGUA A 25°C.....	30
FIGURA 6 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O ALUMÍNIO EM ÁGUA A 25°C..	30
FIGURA 7 – DIAGRAMAS DE POURBAIX PARA (a) CÉRIO e (b) LANTÂNIO EM ÁGUA A 25°C.....	31
FIGURA 8 – DIAGRAMAS DE POURBAIX PARA NÍQUEL EM ÁGUA A 25°C.....	32
FIGURA 9 – DIAGRAMAS DE POURBAIX PARA TITÂNIO EM ÁGUA A 25°C.....	32
FIGURA 10 – DIAGRAMAS DE POURBAIX PARA O VANÁDIO EM ÁGUA A 25°C.	33
FIGURA 11– DIAGRAMAS DE POURBAIX PARA O FERRO EM ÁGUA A 25°C.....	33
FONTE: Pourbaix (1974).....	33
FIGURA 12 – ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA	35
FIGURA 13 – FOTO DO EXPERIMENTO DE REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.	35
FIGURA 14 – LIXIVIAÇÃO EXPERIMENTAL ATRAVÉS DO MÉTODO I.....	36
FIGURA 15 – LIXIVIAÇÃO EXPERIMENTAL ATRAVÉS DO MÉTODO II.....	37
FIGURA 16 – EXPERIMENTO DE PRECIPITAÇÃO SELETIVA SOBRE EFLUENTE DE REMEDIAÇÃO.....	38
FIGURA 17 – DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO EM ICP-OES.....	40
FIGURA 18 – CURVA ANALÍTICA PARA ANÁLISE DE LANTÂNIO EM ICP-OES ..	41
FIGURA 19 – SOLUÇÕES OBTIDAS APÓS LIXIVIAÇÃO.....	49
FIGURA 20 – PRECIPITADO FORMADO NO EXPERIMENTO DE PRECIPITAÇÃO VIA LIXIVIAÇÃO.....	53
FIGURA 21 – CONSUMO DE REAGENTE VERSUS CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO.....	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PREÇOS DAS EXPORTAÇÕES DOS ÓXIDOS DE TR EM US\$/kg. .	22
TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO.....	44
TABELA 3 – ANÁLISE QUÍMICA DOS CATALISADORES DE EQUILÍBRIO, FRX..	47
TABELA 4 – % DE REMOÇÃO DOS ELEMENTOS NA REMEDIAÇÃO, ECAT – LOTE 2, FRX.....	48
TABELA 5 – RESULTADOS DA LIXIVIAÇÃO SOBRE ECAT – LOTE 1, CROMATOGRAFIA IÔNICA.....	50
TABELA 6 – % DE REMOÇÃO DOS ELEMENTOS NA LIXIVIAÇÃO, ECAT – LOTE 2, FRX.....	50
TABELA 7 – COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS DE REMOÇÃO, ECAT – LOTE 2.....	51
TABELA 8 - COMPOSIÇÃO DO PRECIPITADO VIA REMEDIAÇÃO.....	54
TABELA 9 - COMPOSIÇÃO DO PRECIPITADO VIA LIXIVIAÇÃO.....	54
TABELA 10 – RECUPERAÇÃO DE LANTÂNIO NA PRECIPITAÇÃO VIA LIXIVIAÇÃO.....	57
TABELA 11 – RECUPERAÇÃO DE LANTÂNIO NA PRECIPITAÇÃO VIA REMEDIAÇÃO.....	57
TABELA 12 – CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO VIA REMEDIAÇÃO.....	58
TABELA 13 – CONSUMO ENERGÉTICO DA PROCESSO VIA LIXIVIAÇÃO.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTX	Mistura formada pelos hidrocarbonetos benzeno, tolueno e xileno
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
Ecat	Catalisador de equilíbrio proveniente do processo de FCC
EPA	Agência Americana de Proteção Ambiental
FCC	Craqueamento catalítico fluidizado
FRX	Fluorescência de Raio-x
GLP	Gás liquefeito de petróleo
ICP-OES	Espectrômetria de emissão óptica por plasma acoplado
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LCO	Óleo leve de craqueamento
QAV	Querosene para aviação
TR	Elementos de terras raras

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1 OBJETIVOS.....	13
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	14
2.1 REFINO DE PETRÓLEO.....	14
2.1.1 Craqueamento Catalítico.....	15
2.1.2 Os catalisadores de FCC.....	17
2.1.3 Desativação dos catalisadores de FCC.....	18
2.2 ELEMENTOS DE TERRAS RARAS.....	20
2.2.1 Mineração e Produção de Terras Raras.....	20
2.2.2 Aplicações dos Elementos de Terras Raras.....	23
2.2.3 Terras raras nas Zeólitas.....	24
2.3 RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS.....	24
2.4 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.....	28
2.5 PRECIPITAÇÃO SELETIVA.....	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 MATERIAIS.....	34
3.2 MÉTODOS.....	34
3.2.1 Remediação eletrocínética.....	34
3.2.2 Lixiviação ácida.....	35
3.2.3 Precipitação seletiva.....	37
3.2.4 Concentração de Lantânio nas soluções.....	39
3.2.5 Caracterização química do catalisador e dos precipitados.....	41
3.2.6 Remoção e recuperação de Lantânio.....	42
3.2.7 Cálculo do Consumo energético.....	43
3.2.7.1 Perda de carga no leito de remediação.....	44
3.2.7.2 Energia para aplicação do potencial.....	45
3.2.7.3 Energia para aquecimento das soluções.....	46
3.2.7.4 Energia para agitação.....	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO.....	47
4.3 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA.....	47
4.4 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA.....	48
4.5 PRECIPITAÇÃO SELETIVA.....	52

4.6 CONSUMO ENERGÉTICO.....	58
5 CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS.....	61
APÊNDICE I – CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA.....	64
ANEXO I – DADOS TÉCNICOS DO AGITADOR C-MAG HS7 (IKA® LABORATORY EQUIPMENT).....	67

1 INTRODUÇÃO

O processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC – Fluid Catalytic Cracking) é amplamente utilizado em refinarias de petróleo em todo o mundo, devido à sua capacidade de quebrar moléculas grandes provenientes de outras unidades em moléculas menores e de maior demanda (como GLP e gasolina), utilizando para isso pressão, temperatura e catalisadores como agentes de fracionamento. Devido à sua alta flexibilidade, unidades de FCC costumam operar em sua máxima capacidade (ALMEIDA; SECCHI, 2011; SZKLO; ULLER, 2008).

Os catalisadores utilizados nas unidades de FCC contém metais de alto valor agregado em sua estrutura, como elementos de terras raras. Devido às condições severas do craqueamento e à presença de contaminantes na carga de alimentação, estes catalisadores têm sua atividade reduzida com o tempo de processo, sendo necessária constante retirada de catalisador usado e adição de catalisador fresco. A demanda por estes catalisadores está cada vez maior devido ao aumento contínuo no processamento de matérias-primas mais pesadas nas refinarias e na demanda crescente por combustíveis menos poluentes. O catalisador descartado é denominado catalisador de equilíbrio (Ecat) e tem como principal destino o coprocessamento em indústrias cimenteiras ou o descarte de acordo com sua toxicidade (BUSCA *et al.*, 2014; GUISET, 2004; SZKLO; ULLER, 2008; VALT, 2012).

O principal elemento responsável pela atividade do catalisador é a zeólita, que possui, em muitos casos, metais de terras raras em sua estrutura. Estes metais oferecem maior estabilidade estrutural à zeólita, aumentando seu tempo de vida útil e incrementando sua acidez, conferindo-lhe maior atividade. Os elementos de terras raras mais comumente usados para este fim, no Brasil, são Lantânio e Cério (BUSCA *et al.*, 2014; GUISET, 2004; SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013).

O mercado mundial de terras raras é liderado pela China, tanto em termos de produção quanto em quantidade de reservas lavráveis. Os preços destes elementos costumam sofrer grandes flutuações em decorrência da geopolítica e economia dos países fornecedores (ANDRADE, 2015; JHA *et al.*, 2016). O interesse

em recuperar os metais do catalisador de equilíbrio é reduzir o passivo ambiental deste resíduo além de obter outra fonte de matéria-prima para estes metais, reduzindo custos e dependência de oferta internacional.

Inocenzi *et al.* (2014) estudou a recuperação de elementos de terras raras de catalisador usado de FCC da seguinte forma: lixiviação a quente com ácido sulfúrico, com remoção de mais de 80 % destes metais, seguida de precipitação seletiva com hidróxido de sódio sobre a solução obtida na lixiviação, recuperando-se 100 % dos metais terras raras presentes na solução, com grau de pureza de até 80 %.

Valt (2012) estudou a remediação eletrocinética para remoção de metais de catalisadores de equilíbrio, utilizados por refinarias brasileiras, e obteve bons resultados na remoção de elementos contaminantes como níquel e vanádio. A técnica também apresentou nível de até 88 % de remoção de elementos de terras raras do catalisador, sem gerar grandes mudanças em sua estrutura (o que pode torná-lo reaproveitável para outros processos de conversão).

1.1 OBJETIVOS

Como a remediação eletrocinética obteve níveis de remoção de Lantânio tão elevados quanto a lixiviação ácida realizada por Inocenzi *et al.* (2014), este trabalho teve como objetivos:

- Realizar precipitação seletiva em efluentes de lixiviação e remediação eletrocinética sobre o mesmo Ecat para comparação entre os métodos.
- Verificação do potencial de recuperação de terras raras provenientes de Ecat através da remediação
- Análise da influência da temperatura na precipitação de terras raras.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 REFINO DE PETRÓLEO

O petróleo tem origem da decomposição da matéria orgânica resultante de restos de animais e plantas juntamente com rochas sedimentares, que após longo tempo submetidos a ações bacterianas e químicas, ativadas pelo aumento de pressão e temperatura, acabam por se transformar em hidrocarbonetos (CARDOSO, 2005).

O refino de petróleo constitui da separação deste insumo, via processos físico-químicos, em frações de derivados, que são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais, que dividem-se em três categorias (SZKLO; ULLER, 2008):

1. Combustíveis (gasolina, diesel, óleo combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), querosene de aviação (QAV), querosene, coque de petróleo, óleos residuais): cerca de 90 % dos produtos de refino do mundo.

2. Produtos acabados não-combustíveis (solventes, lubrificantes, graxas, asfalto e coque)

3. Intermediários da indústria química (nafta, etano, propano, butano, etileno, propileno, butilenos, butadieno, mistura de aromáticos (BTX)).

A composição da carga na refinaria pode variar significativamente. Assim, refinarias de petróleo são sistemas complexos com múltiplas operações que dependem das propriedades do insumo (ou mix de insumos) e dos produtos desejados. Por esta razão, “não existem duas refinarias iguais no mundo” (SZKLO; ULLER, 2008).

Em princípio, as operações de uma refinaria incluem cinco categorias (SZKLO; ULLER, 2008):

1. Operações de *topping* (ou separação de hidrocarbonetos): trata-se da separação da carga (petróleo cru) em diferentes grupos e/ou frações de hidrocarbonetos. A unidade *topping* mais comum é a destilação.

2. Craqueamento térmico ou catalítico de hidrocarbonetos: envolve a quebra de moléculas grandes (pesadas) de hidrocarbonetos em moléculas menores. O

craqueamento pode ser atingido através do aporte de calor e/ou uso de catalisadores. As operações de craqueamento incluem os coqueamentos retardado, *flexi* e fluido, a visco-redução, o craqueamento catalítico, o hidrocraqueamento catalítico e o termo-craqueamento.

3. Combinação de hidrocarbonetos: envolve a combinação de duas ou mais moléculas de hidrocarbonetos para formar uma molécula maior, por exemplo, convertendo um combustível gasoso em um combustível líquido. As operações de combinação incluem as unidades de alquilação, eterificação e polimerização, que combinam moléculas pequenas para produzir componentes da gasolina de alta octanagem.

4. Rearranjo de hidrocarbonetos: altera a estrutura original da molécula, produzindo uma nova molécula com diferentes propriedades físico-químicas, mas o mesmo número de átomos de carbono. Neste caso, podem ser citadas as unidades de reforma catalítica e as de isomerização.

5. Tratamento e *blending*: envolvem o processamento de derivados do petróleo para remoção de enxofre, nitrogênio, metais pesados e outras impurezas. O *blending* (ou a mistura, a formulação do produto) é a última fase do processo de refino que é usada para obtenção do produto final. Entre as unidades de tratamento, destacam-se as unidades de recuperação de enxofre e as unidades de hidrotratamento.

2.1.1 Craqueamento Catalítico

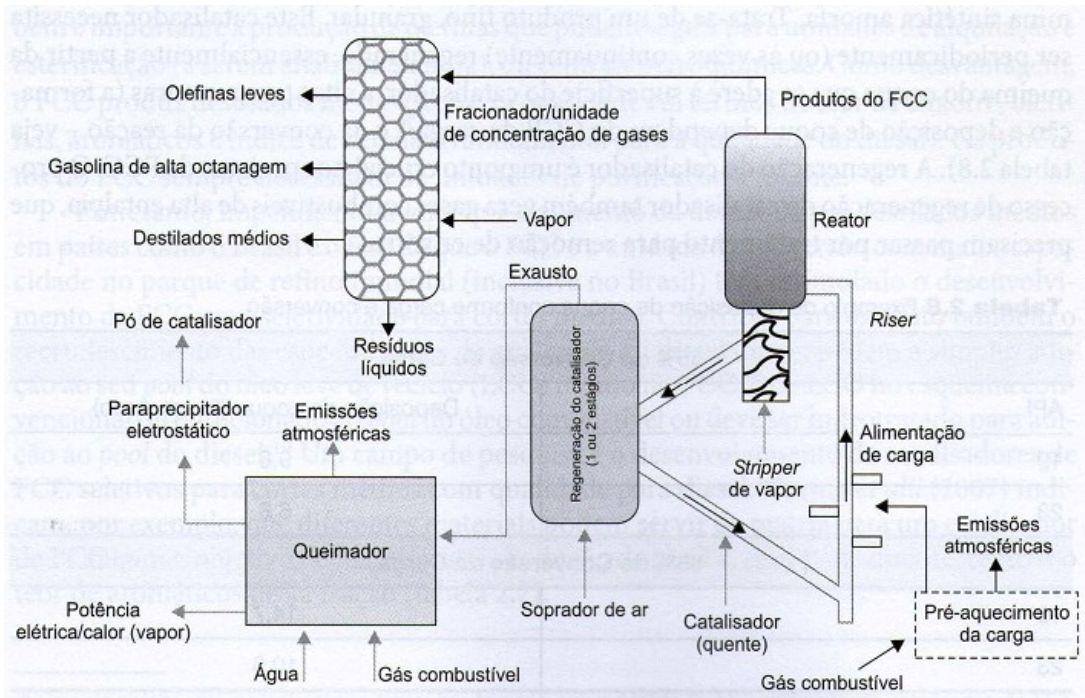
O craqueamento catalítico em leito fluidizado, FCC, é o sistema mais empregado entre os vários tipos de craqueamento existentes. Ele utiliza calor, pressão e catalisadores como agentes no fracionamento da mistura de hidrocarbonetos (SZKLO; ULLER, 2008).

A seção de reação do FCC, conhecida como conversor, é um equipamento flexível e pode gerar grandes quantidades de GLP, se adequadas condições operacionais forem utilizadas. Por outro lado, também é capaz de maximizar o rendimento de produção de nafta craqueada ou óleo leve (LCO) quando os preços da gasolina e do diesel estão favoráveis no mercado. Devido à sua alta flexibilidade,

unidades de FCC costumam operar em sua máxima capacidade (ALMEIDA; SECCHI, 2011).

A FIGURA 1 apresenta um fluxograma básico do processo de FCC. A carga da unidade é, normalmente, constituída de gasóleos leves e pesados da unidade de destilação atmosférica (ou de destilação a vácuo), da unidade de coqueamento e das operações de desasfaltação. Unidades de FCC iniciam a sua operação através do pré-aquecimento da carga a 250-425 °C. Esta carga, em seguida, entra em contato com o catalisador aquecido a cerca de 700 °C. Para aumentar a vaporização e o craqueamento subsequente, a carga é atomizada com o vapor. O craqueamento ocorre a 500-540 °C e 1,5-2,0 bar. Quase todas as reações ocorrem no *riser*, quando o catalisador e a carga entram em contato e ascendem ao reator. No topo do reator, as reações estão completas (SZKLO; ULLER, 2008).

FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DE PROCESSO BÁSICO DO FCC



FONTE: SZKLO; ULLER (2008)

O catalisador fluidizado e os produtos da reação são separados mecanicamente (através de ciclones) e qualquer produto (óleo) sobre a superfície do catalisador é removido através da passagem de vapor. Os produtos da reação seguem para uma torre de fracionamento onde as frações desejadas são coletadas, após separação. O resíduo do FCC é retirado no fundo da coluna e pré-aquece a

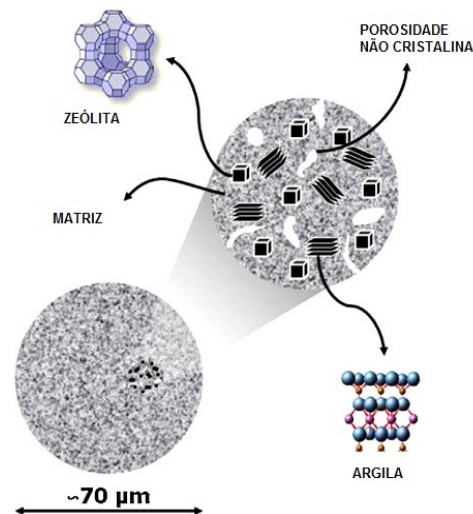
carga do FCC. O catalisador, por sua vez, vai para um reator de regeneração (SZKLO; ULLER, 2008).

O catalisador, transportado do *stripper* (reator) para o regenerador por simples gravidade, tem um teor de coque de cerca de 1 % (kg de coque por kg de catalisador) e uma razão atômica Hidrogênio/Carbono $\leq 0,4$. A combustão do coque em ar inicia-se pelos átomos de hidrogênio, formando-se vapor de água enquanto que o carbono pode ser transformado em CO ou CO₂. As condições típicas de funcionamento de um regenerador são: temperatura compreendida entre 680-760 °C e tempo de residência do catalisador de 5 a 10 minutos (GUINET; RIBEIRO, 2004).

2.1.2 Os catalisadores de FCC

Os atuais catalisadores de FCC são constituídos de partículas esféricas de 70 a 80 μm de diâmetro médio (variando de 20 a 120 μm), apropriado para ser utilizado no reator fluidizado. A análise das partículas evidencia a complexidade do catalisador, que é composto por cristais de zeólita Y dispersas em uma matriz ativa de alumina ou sílica-alumina junto com partículas de argila (GUINET; RIBEIRO, 2004). A FIGURA 2 mostra a representação esquemática de uma partícula de catalisador.

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DA PARTÍCULA DE CATALISADOR DE FCC



FONTE: Adaptado de BUSCA *et al*, 2014.

Estruturalmente as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos baseados num arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados pelos seus átomos de oxigênio para formar subunidades e, finalmente, enormes redes constituídas por blocos idênticos (as malhas elementares). A fórmula estrutural das zeólitas, ou seja, a composição das malhas elementares é: $\text{M}_{x/n}\text{O}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$, onde n é a valência do cátion M , $x+y$ é o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar e y/x a razão atômica Si/Al (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

Considerando a carga trivalente do alumínio em especial, os tetraedros AlO_4^- induzem cargas negativas na estrutura da zeólita, que são neutralizadas pelos cátions de compensação passíveis de troca (M). As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (AFONSO *et al.*, 2004).

Os fabricantes de catalisadores desenvolveram uma série de aditivos que permitem: aumentar o índice de octano na gasolina e a formação de olefinas leves (zeólita MFI), craquear seletivamente os hidrocarbonetos pesados, passivar os venenos metálicos (Ni e V) presentes nas cargas, obter uma combustão total do coque (em CO_2) e reduzir as emissões de SO_2 . Estes aditivos são introduzidos no catalisador durante a preparação ou disponibilizados separadamente sob a forma de microesferas compatíveis com o catalisador (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Os metais de terras raras incluem-se neste grupo e suas características serão discutidas no item 2.2.3.

2.1.3 Desativação dos catalisadores de FCC

Durante seu ciclo de vida, um catalisador sólido pode ser desativado por diversas causas. Um fenômeno típico que causa essa desativação é a deposição de produtos orgânicos, que torna os sítios ativos progressivamente inacessíveis. Nestes casos, a funcionalidade é restaurada por calcinação do catalisador desativado através de condições apropriadas. Em outros casos, a desativação ocorre por envenenamento dos sítios ativos por elementos presentes em traços na corrente de

alimentação ou pela modificação da estrutura local dos sítios em si, induzida pelas condições de reação e/ou regeneração (BUSCA *et al.*, 2014).

O vanádio, enquanto contaminante do catalisador de FCC, além de causar promoção de reações indesejadas, pode ter efeitos dramáticos na estabilidade dos componentes da zeólita devido à volatilidade do H_3VO_4 formado no regenerador. Já o níquel tende a reduzir-se para o estado metálico no *riser* e piorar as propriedades catalíticas: Ni metálico é um catalisador de desidrogrenação efetivo, promovendo a formação de H_2 e coque quando presente no catalisador de FCC, reduzindo a produção de gasolina (BUSCA *et al.*, 2014)

As condições severas de reação e de regeneração e os contaminantes da carga processada provocam a redução contínua da atividade catalítica dos catalisadores de FCC. Além disso, os choques entre grãos e contra as paredes do *riser*, do *stripper* e do regenerador levam à degradação mecânica do catalisador, produzindo-se finos que são arrastados com os produtos ou com os gases de combustão. Estes fatores exigem retirada frequente de parte do catalisador e adição de catalisador fresco, formando uma mistura de catalisadores com várias idades dentro do processo, mantendo assim uma performance catalítica constante (GUINET; RIBEIRO, 2004; BUSCA *et al.*, 2014).

Após serem usados nas unidades petroquímicas, tais catalisadores tornam-se poluentes em potencial (de fato, um dos piores contaminantes oriundos de refinaria de petróleo) devido a três fatores básicos: o teor normalmente considerável de metais pesados; a presença de compostos altamente cancerígenos presentes nos inevitáveis depósitos carbonáceos (coque); a elevada acidez desses materiais, muito superior à dos solos. No ano de 2002, a Agência Norte Americana de Proteção ao Meio Ambiente (EPA) caracterizou os catalisadores usados das unidades de hidrotreatamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e craqueamento como resíduos perigosos (AFONSO *et al.*, 2004). No Brasil, o descarte de catalisadores FCC atinge 120 t/mês por refinaria e os principais destinos são aterros classificados, co-processamento em fornos de cimento e incorporação a cerâmicas/concreto (VALT, 2012).

2.2 ELEMENTOS DE TERRAS RARAS

Os elementos de terras raras (TR) correspondem aos elementos do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), entre os quais se incluem o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21). Mas, segundo recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), usam-se os termos lantanídeos (Ln) para designar os elementos do La ao Lu e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y (MARTINS; ISOLANI, 2005). O termo “terras raras” refere-se ao fato de que estes metais encontram-se, geralmente, em concentrações mais baixas do que outros metais, embora eles seja relativamente frequentes na crosta terrestre (HERRMANN *et al.*, 2016).

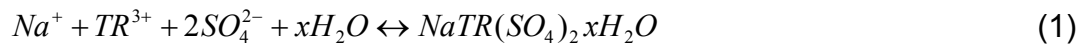
Quanto à toxicidade dos elementos de terras raras, há poucas informações disponíveis na literatura. Herrmann *et al.* (2016), revisou os efeitos do Lantânio em termos de bioacumulação e toxicidade para espécies aquáticas. A exposição a níveis abaixo de 1 mg/L de La, nas formas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, LaCl_3 e La_2O_3 , pode interferir no crescimento, reprodução e ocasionar mortalidade de várias espécies em ambientes aquáticos marinhos e de água doce.

2.2.1 Mineração e Produção de Terras Raras

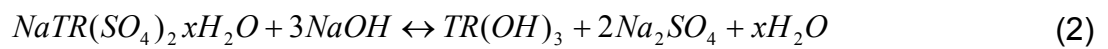
Os elementos de terras raras encontrados na crosta terrestre não são suficientemente concentrados para torna-los facilmente exploráveis. Isto se deve à similaridade de seus raios iônicos, o que os torna intercambiáveis na maioria dos minerais e muito difíceis de separar. Os terras raras são sempre encontrados em vários minerais como, silicatos, halogenetos, carbonatos, fosfatos, etc, mas nunca encontrados na forma de metal puro (JHA *et al.*, 2016).

Os minerais de maior interesse comercial são como a Bastnasita ($(\text{Ce},\text{La})\text{CO}_3\text{F}$), a Monazita ($(\text{Ce},\text{La})\text{PO}_4$), a Allanita (silicato hidratado de Ce, La e Y), a Gadolinita (silicato de Ce, La, Nd e Y) e a Xenotima (fosfato de Y ou Yb). A monazita é um dos mais abundantes minerais de terras raras encontrados na natureza. O tratamento químico da monazita pode ser feito via rota alcalina através de adição de hidróxido de sódio ou rota ácida através de digestão com ácido

sulfúrico. O licor de terras raras produzido através da digestão com ácido sulfúrico também contém outros elementos com U, Th e Fe (ABREU; MORAIS, 2010; IBRAHIM; EL-HUSSAINI, 2007). Para purificar o licor, os TR são geralmente precipitados na forma de duplos sulfatos de sódio e terras raras, através da adição de sulfato de sódio, Equação 1 (ABREU; MORAIS, 2010).



Como o duplo sulfato Na-TR é muito pouco solúvel em soluções ácidas, para atingir a dissolução desejada na separação dos TR individualmente, o duplo sulfato é convertido em um composto altamente solúvel, como um hidróxido de TR, feito através da adição de NaOH pela reação de dupla troca, Equação 2 (ABREU; MORAIS, 2010).



A China possui cerca de 44 % das reservas mundiais lavráveis de TR (55.000 kt), seguida pelo Brasil (17 %, 22.000 kt), e Austrália (2,5 %, 3.200 kt). A China também é a líder da produção mundial, com 85,2 %, 95 kt/ano, dos óxidos de terras raras produzidos em 2014 (86,6 % em 2013) e consome cerca de 64 % da produção mundial, de 112 kt/ano, seguida pelo Japão (15 %), EUA (10 %) e União Europeia (7 %) (ANDRADE, 2015).

No Brasil, as reservas lavráveis atuais localizam-se em Poços de Caldas - MG (com 3 Mt de minério lavrável, teor de 1,15 % de óxido de TR, pertencente à Mineração Terras Raras), em São Francisco do Itabapoana – RJ (com 438 t de monazita, pertencente à Indústrias Nucleares do Brasil) e no Vale do Sapucaí - MG (com 3,56 kt de monazita, pertencente à Vale S/A). Em 2012, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) aprovou novas reservas lavráveis, em duas áreas de Araxá – MG, pertencentes às empresas CBMM e CODEMIG, com 14,2 Mt e 7,7 Mt de óxidos de TR contidos, teores de 3,0 % e 2,3 % respectivamente, e uma área em Itapirapuã Paulista - SP, com 97,96 kt de óxidos de TR contidos, teor de 4,89 %, de titularidade da Vale Fertilizantes. Sabe-se, também, que o país dispõe de

reservas minerais significativas ainda não exploradas, localizadas nos municípios de Presidente Figueiredo - AM e de Catalão - GO. A exportação brasileira em 2014 foi de 500 t de produtos manufaturados e 3 t de compostos químicos de TR e a importação foi de 1244 t de compostos químicos e 529 t de produtos manufaturados de TR. Estes dados demonstram a dependência do mercado brasileiro da importação destes produtos com maior valor agregado além da baixa exploração do potencial mineral lavrável no país (ANDRADE, 2015).

De acordo com o Sumário de Commodities Minerais Americana de 2015, a produção global de terras raras é 110 kt/ano enquanto as reservas totais são de 130 Mt (JHA *et al.*, 2016). Estes elementos são vendidos a teores de 99% de pureza, na forma de óxidos ou em ligas de teores variados. Por essa razão, os preços podem variar em função da qualidade e da quantidade requeridas nas aplicações (ROCIO *et al.*, 2012).

A TABELA 1 exemplifica as flutuações observadas nos preços destes minérios (óxidos com pureza acima de 99,5 %) ao longo dos anos e a atual estabilização.

TABELA 1 – PREÇOS DAS EXPORTAÇÕES DOS ÓXIDOS DE TR EM US\$/kg.

Óxido de	2007 ¹	2008 ¹	2009 ¹	4T/2010 ¹	2T/2011 ¹	Dez/2014 ²	Dez/2015 ³
Lantânio	3,44	8,71	4,88	52,49	140,10	4,80	4,80
Cério	3,04	4,56	3,88	52,62	150,60	4,40	4,40
Neodímio	30,24	31,90	19,12	81,38	330,00	59,00	59,00
Praseodímio	29,05	29,48	18,03	78,62	235,50	105,00	105,00
Samário	3,60	5,20	3,40	36,58	135,60	ND	ND
Disprósio	89,10	118,49	115,67	287,85	1470,00	340,00	340,00
Európio	323,90	481,92	492,92	611,54	3400,00	680,00	680,00
Térbio	590,40	720,77	361,67	620,38	2800,00	600,00	600,00

¹China (ROCIO *et al.*, 2012, p. 396)

²Disponível em: <http://mineralprices.com>. Acesso em: 15 ago. 2015.

³Disponível em: <http://mineralprices.com>. Acesso em: 03 ago. 2016.

ND: Não disponível.

2.2.2 Aplicações dos Elementos de Terras Raras

As inúmeras aplicações dos TR são devidas às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores. Os íons Ln^{3+} são paramagnéticos com exceção dos íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A industrialização das terras raras teve início com a fabricação de camisas de lampiões no século XIX, devido à luminosidade apresentada pelos óxidos de Tório (Th, Z=90) e Cério (Ce, Z=58) sob aquecimento. Com o passar do tempo suas propriedades foram tornando-se mais conhecidas e seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais como na produção de ligas para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Com o desenvolvimento tecnológico os terras raras passaram a ganhar novos usos e, hoje em dia, o universo de suas aplicações é muito abrangente, sendo utilizadas em catalisadores como, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, como corantes na indústria do vidro, na fabricação de ímãs permanentes, *lasers* e como materiais luminescentes, na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão (MARTINS; ISOLANI, 2005).

O interesse em aplicar os terras raras na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas tem aumentado. Os terras raras são usados principalmente como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, por exemplo, em traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais; como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios) e também como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (MARTINS; ISOLANI, 2005).

2.2.3 Terras raras nas Zeólitas

A faujasita, ou zeólita Y, é sintetizada na forma química Na-Y, não ativa. O processo tradicional de ativação é através de troca iônica com sais de amônia e/ou soluções de TR, seguido de calcinação, tornando a zeólita na forma H-Y ou TR(H-Y) (SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013).

A introdução de terras raras no catalisador reduz a desaluminização da estrutura da zeólita sob condições hidrotérmicas e, conseqüentemente, aumenta sua atividade e taxa de transferência de hidrogênio. Podem atuar como armadilha para os compostos contendo vanádio, ou “*v-trap*”, formando compostos tipo TR(VO₄), que passiva os efeitos contaminantes deste metal. Estes elementos também reduzem o processo de desidratação e o colapso da estrutura devido às altas temperaturas existentes no processo de FCC (SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013). Isso confere maior estabilidade estrutural à zeólita, aumentando seu tempo de vida útil.

Para garantir o equilíbrio eletrônico da estrutura da zeólita, são requeridos cátions de compensação para assim respeitar o balanço de cargas entre os átomos de sílica e alumínio da rede. A atividade catalítica é fortemente influenciada pela natureza deste cátion. Para a maioria das reações envolvendo hidrocarbonetos, as formas básicas da zeólita (Na-Y) tem pouca atividade e é necessária uma troca iônica para aumentar a atividade catalítica ácida, que é comumente feita com elementos de TR. Zeólitas com TR mais leves são mais ácidas do que as zeólitas com TR pesados (SOUZA-AGUIAR; TRIGUEIRO; ZOTIN, 2013).

2.3 RECUPERAÇÃO DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS

A redução de fontes de metais pesados devido à extensiva mineração mudou o foco das indústrias metalúrgicas para o uso de fontes secundárias de metais, que incluem baterias usadas, resíduos eletrônicos, cinzas volantes e catalisadores de petróleo usados. Elas ajudam a suprir a demanda atual pelos metais de uma maneira mais eficiente e de melhor custo (MOTAGHED *et al.*, 2014).

Há duas tecnologias principais de remoção de metais de resíduos sólidos: hidrometalúrgica e pirometalúrgica. Na hidrometalúrgica, metais são dissolvidos por

lixiviação do material com ácido ou base; na pirometalúrgica, um tratamento térmico, como calcinação ou fundição é utilizado para extrair os metais (SHAHRABI-FARAHANI *et al.*, 2014).

Afonso *et al.* (2004), realizou reciclagem química de um catalisador comercial de craqueamento, isolando os diversos metais contidos neste, através de uma sequencia de fusão com KHSO_4 , precipitação seletiva em meio alcalino, dissolução do precipitado em ácido clorídrico e precipitação dos lantanídeos com oxalato de amônio. Obteve precipitados na forma de hidróxido de ferro, oxalato de lantanídeos e hidróxido de alumínio com purezas acima de 99 %.

Bertuol, Bernardes e Tenório (2009) obtiveram recuperação de 98 % de elementos de terras raras (Nd, La, Ce e Pr) de baterias gastas de hidreto metálico de níquel (Ni-MH) através de lixiviação com ácido sulfúrico, seguida de precipitação do efluente com gotejamento de solução de NaOH, avaliando a influência do pH de 0,8 a 1,6. Resultou-se um precipitado na forma de pó fino e branco com concentração de 76 a 85 % de terras raras, com melhores resultados em pH de 1,2. A análise do precipitado através de Difratometria de Raio-X estabeleceu que este é composto principalmente por sulfatos de terras raras, na forma de $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2$ ou $\text{TR}_2(\text{SO}_4)_3$.

Abreu e Morais (2010) investigaram, entre outros, o efeito da temperatura, variando de 25 a 70 °C, na precipitação de $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2$ com solução de NaOH. O $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2$ proveio do licor produzido na digestão do minério monazita com ácido sulfúrico e sua solubilidade decresceu com o aumento de temperatura, utilizando quantidade de reagente suficiente, concluindo-se que a melhor temperatura para a precipitação nesta solução foi de 70 °C.

Provazi *et al.* (2011) comparou as técnicas de precipitação seletiva com hidróxido de sódio e separação líquido-líquido com solvente Cyanex 272 para recuperar metais de uma mistura de baterias domésticas. A separação líquido-líquido mostrou-se mais eficiente, conseguindo recuperar 99 % de Zn a pH 2,5, 95 % de Fe e 90 % de Ce a pH 7,0 e mais de 80 % de Cd e La a pH 3,5.

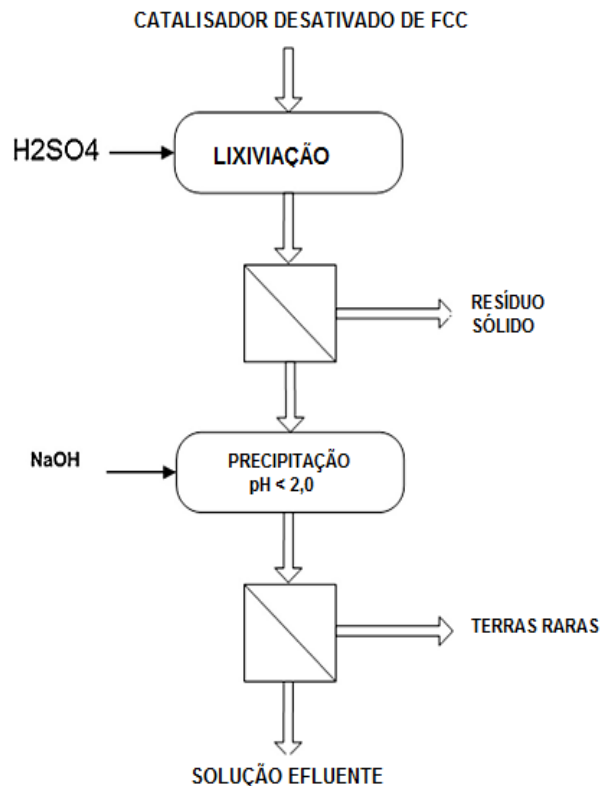
Innocenzi e Vegliò (2012) descrevem um processo hidrometalúrgico para recuperação de terras raras de baterias de hidreto metálico de níquel. Foram testadas lixiviações com ácido sulfúrico e ácido cítrico, obtendo recuperação de

99 % do La e Ce após precipitação seletiva com hidróxido de sódio a pH abaixo de 2,0.

Innocenzi *et al.* (2014) estudou a remoção de TR, especialmente Lantânio e Cério, de catalisadores FCC usados da refinaria ORIM Spa (Macerata, Italia), através de dois processos: precipitação seletiva e extração com solvente.

No primeiro processo, o catalisador foi lixiviado com solução de ácido sulfúrico 2 mol/L sob agitação a 80 °C durante 3h (FIGURA 3). Esta etapa removeu mais de 80 % dos elementos de terras raras presentes no catalisador. Em seguida, a solução filtrada foi submetida à precipitação seletiva, que consiste no gotejamento controlado de solução de hidróxido de sódio (35 % m/v) até pH 2,0, ocorrendo formação de precipitado na forma $\text{NaTR}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, separado da solução. A pureza obtida ficou entre 75 e 80 % e os principais contaminantes encontrados no produto foram Si (12 %) e S (10 %) (INNOCENZZI *et al.*, 2014).

FIGURA 3 – PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE TR VIA PRECIPITAÇÃO SELETIVA.

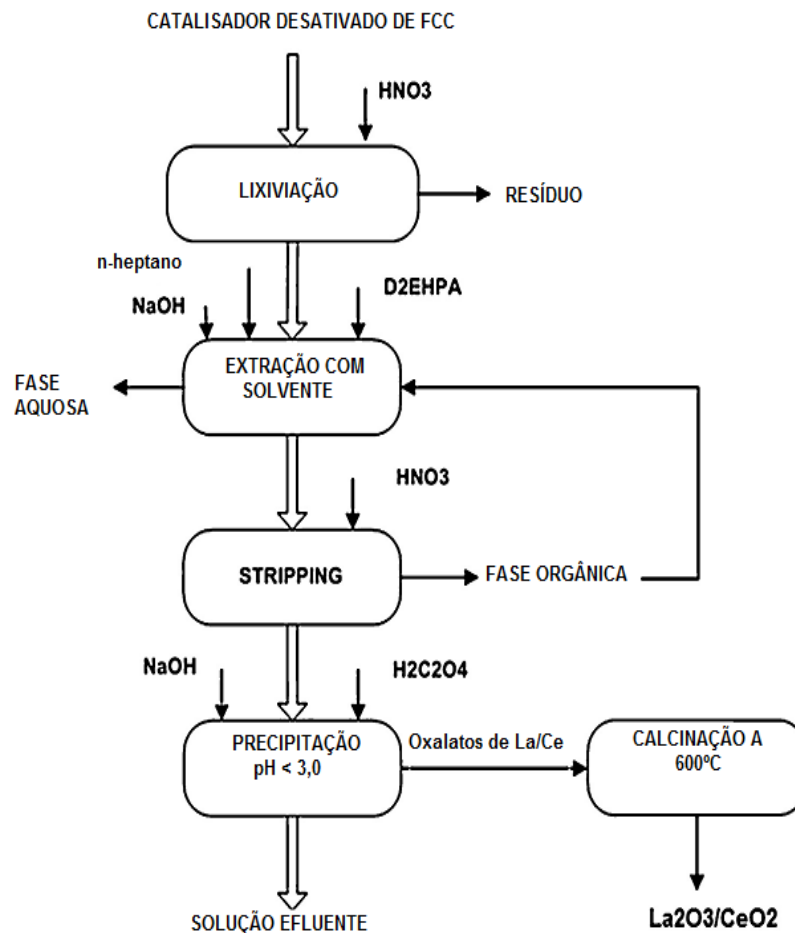


FONTE: Adaptado de INNOCENZZI *et al.* (2014)

Na extração com solvente usou-se solução de 20 % v/v D2EHPA (ou ácido bis-2-etil-hexil-fosfórico) em n-heptano, seguido de um *Stripping* e precipitação das

TR com ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). O catalisador foi previamente lixiviado com solução de ácido nítrico (FIGURA 4). A extração com solvente apresentou recuperação de 76 a 82 % dos TR. Seguido de precipitação total dos mesmos em pH de 0,5 até 3, apresentando como impurezas principais Al, Si e Mn na faixa de 1 % cada. A vantagem deste processo em relação à precipitação seletiva é que o precipitado final é um oxalato de terras raras; desta forma a parte orgânica pode ser calcinada, obtendo um produto com alta pureza e valor comercial (INNOCENZZI *et al.*, 2014).

FIGURA 4 – PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE TR VIA EXTRAÇÃO COM SOLVENTE



Fonte: Adaptado de INNOCENZZI *et al.* (2014).

2.4 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

A remediação eletrocínética é uma tecnologia que tem recebido atenção como uma prática de remediação *in-situ* e *ex-situ* para solos argilosos de baixa permeabilidade ou sedimentos finos. Quando um gradiente de baixa voltagem é aplicado no sedimento via eletrodos embutidos, poluentes eletricamente carregados sofrem eletromigração em direção ao eletrodo de carga oposta. O campo elétrico induz um fluxo eletro-osmótico e poluentes solubilizados de carga neutra também podem ser transportados com o fluido. Então, os contaminantes podem ser removidos do sedimento através da extração da solução eletrolítica da câmara dos eletrodos ou por eletrodeposição nos eletrodos (CAMESELLE; REDDY, 2012; OTTOSEN, 2014; RYU *et al.*, 2011).

A remediação eletrocínética é baseada em três mecanismos principais: eletromigração de espécies iônicas, eletro-osmose e eletroforese. Eletromigração é a migração de espécies eletricamente carregadas (íons) presentes no sólido através da água sob a força de um campo elétrico. Cátions se movem na direção do catodo, enquanto ânions movem-se na direção do anodo. Eletro-osmose ocorre nos poros devido à interação de arraste entre o seio do líquido no poro e uma fina camada de líquido carregado próxima à superfície sólida, ou dupla camada elétrica, em que o líquido move-se sob a ação do campo elétrico, como um íon. A eletro-osmose produz um fluxo rápido de água em materiais de baixa permeabilidade e provavelmente contribui significativamente para processos de descontaminação em materiais argilosos. Eletroforese é a migração de partículas sólidas ou colóides eletricamente carregados em uma mistura sólido-líquido. Em alguns casos, eletroforese pode desempenhar um papel de descontaminação se os colóides migrantes tem contaminantes adsorvidos (ELICKER; SANCHES; CASTAGNO, 2014).

O Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da Universidade Federal do Paraná tem estudado a técnica de remediação eletrocínética com o intuito de reduzir o passivo ambiental causado pelos catalisadores de equilíbrio de FCC através da remoção de metais de sua estrutura e superfície, assim como investigar a possível recuperação de atividade catalítica do catalisador, tornando possível sua reutilização

em outro processo. Os trabalhos de Valt (2012) e Valt *et al.* (2015) testaram a remoção de metais sobre Ecat utilizado em refinaria contendo cerca de 2,6 % em massa de La_2O_3 , usando remediação eletrocinética com solução de H_2SO_4 1 mol/L, potencial de 11 V, durante 48 h e obtiveram remoção de cerca de 88 % dos elementos de terras raras presentes no catalisador, sem comprometer sua estrutura e com indícios de aumento de sua atividade catalítica.

2.5 PRECIPITAÇÃO SELETIVA

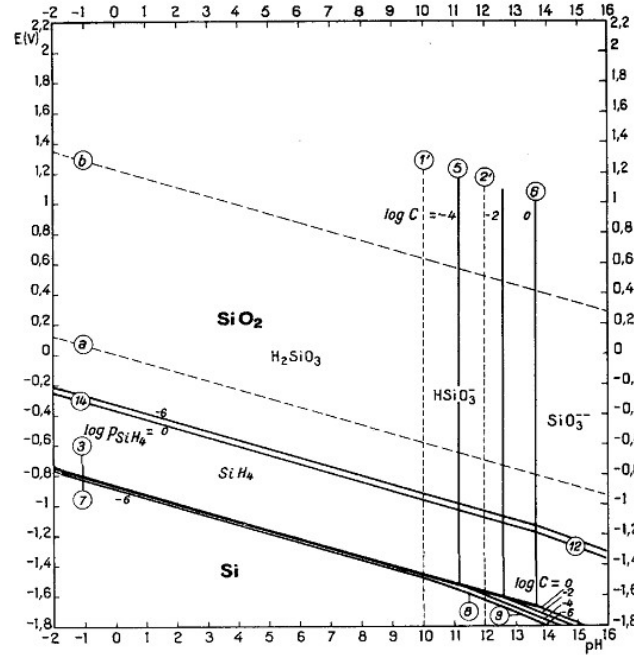
Um precipitado é uma substância cristalina ou coloidal formada quando a solução se torna supersaturada com a substância em particular, formando uma fase sólida que pode ser separada por filtração ou centrifugação. Na precipitação seletiva ocorre a separação de elementos (em geral, cátions) presentes em uma solução, utilizando para isso as diferenças de solubilidade dos sais dos mesmos. A separação é feita através da adição de um composto solúvel que contém substâncias que reagem e formam precipitado insolúvel com o cátion que deseja-se separar (VOGEL, 1981).

Para obter indícios do comportamento de cátions em solução, pode-se utilizar os diagramas de Pourbaix. Este tipo de diagrama mostra os produtos de reação que se farão presentes quando é alcançado o equilíbrio do elemento em água pura, de acordo com as condições de potencial de oxidação e pH do sistema. As linhas contínuas e paralelas correspondem ao valor de $\log C$ indicado em sua proximidade, onde C é a atividade do elemento em solução (JONES, 1996). As FIGURAS 5 a 11 exemplificam estes diagramas para alguns dos principais elementos encontrados em catalisadores de equilíbrio. Desconsiderando a presença de ações de oxirredução no sistema de precipitação, observa-se a região entre as linhas diagonais tracejadas (zona de equilíbrio eletroquímico da água) na faixa de pH de interesse.

As FIGURAS 5 e 6 apresentam os diagramas para os dois elementos em maior proporção no catalisador FCC: sílica e alumínio (BUSCA *et al.*, 2014), e mostra que a sílica possui baixa solubilidade em água no intervalo de pH de 0 a 10, tendendo à formação de precipitado, enquanto o alumínio permanece em estado

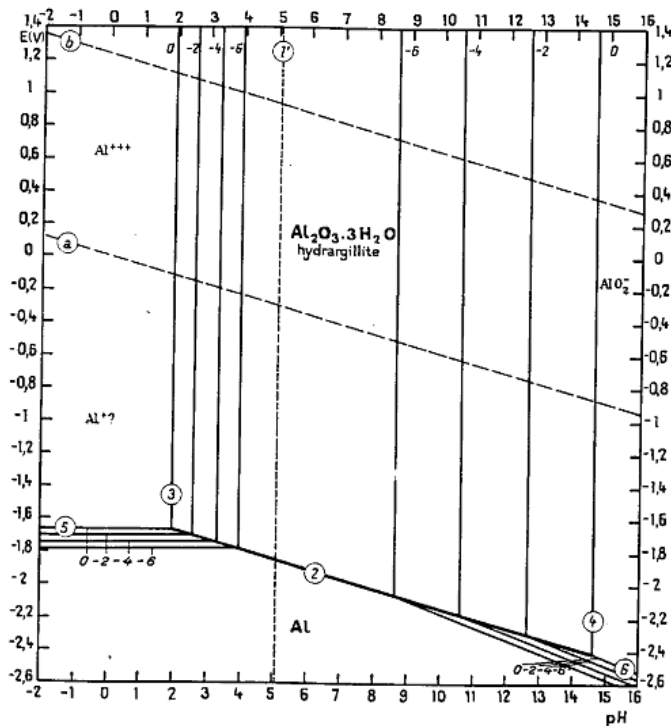
iônico até o pH próximo a 2 e a partir deste valor pode ocorrer precipitação, dependendo de sua concentração.

FIGURA 5 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA A SÍLICA EM ÁGUA A 25°C.



FONTE: Pourbaix (1974).

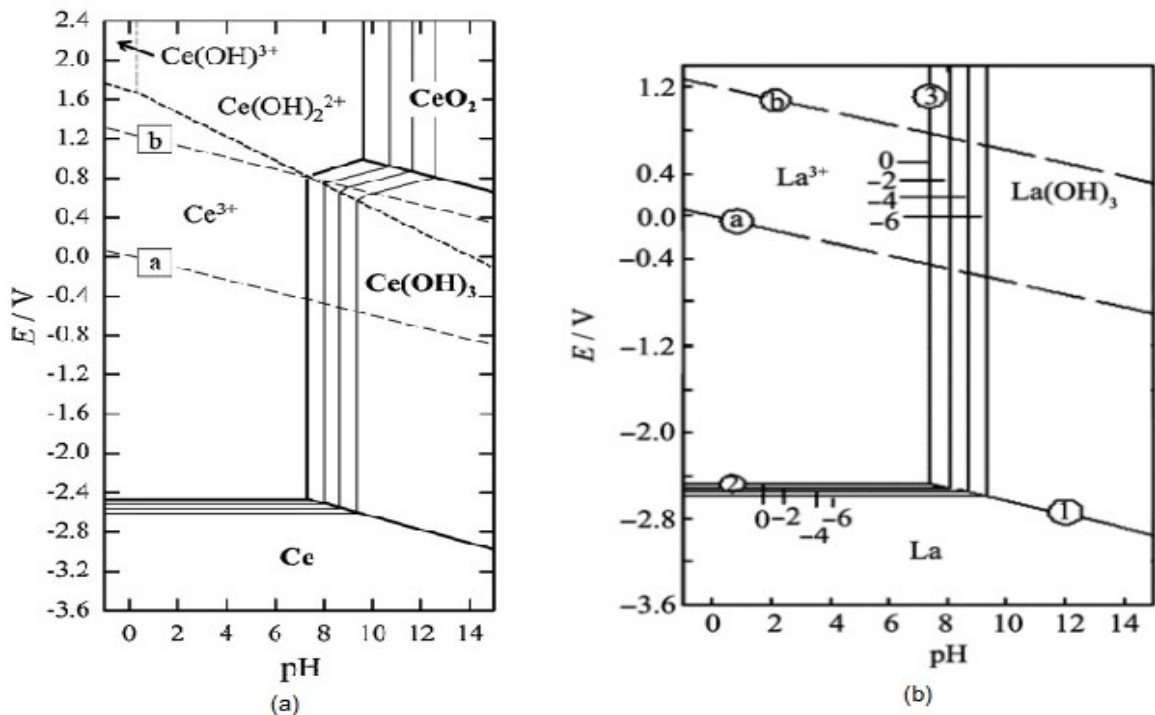
FIGURA 6 – DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O ALUMÍNIO EM ÁGUA A 25°C.



FONTE: Pourbaix (1974).

O comportamento dos elementos de terras raras mais encontrados em catalisadores de FCC, lantânio e cério (JHA *et al.*, 2016), é descrito pela FIGURA 7. Para ambos, o hidróxido do metal inicia precipitação em pH próximo a 7. Antes disso, a forma mais estável do elemento é o cátion em estado de oxidação +3, garantindo que seu hidróxido não seja formado.

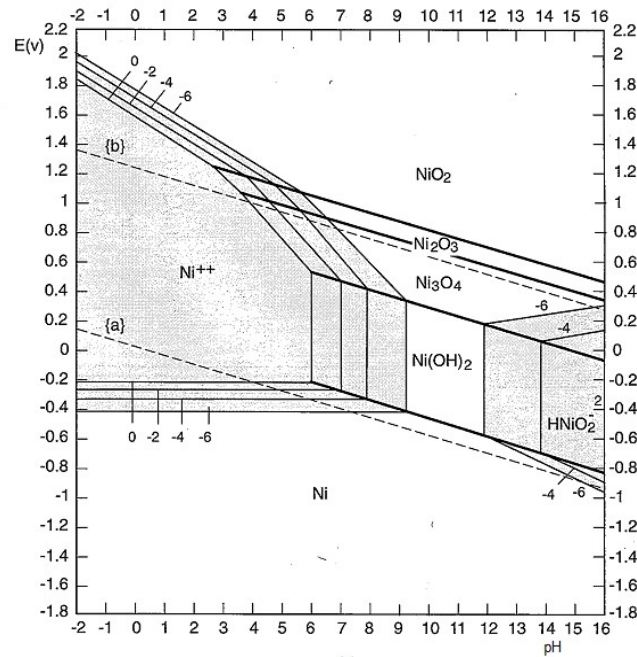
FIGURA 7 – DIAGRAMAS DE POURBAIX PARA (a) CÉRIO e (b) LANTÂNIO EM ÁGUA A 25°C.



FONTE: Pourbaix (1974).

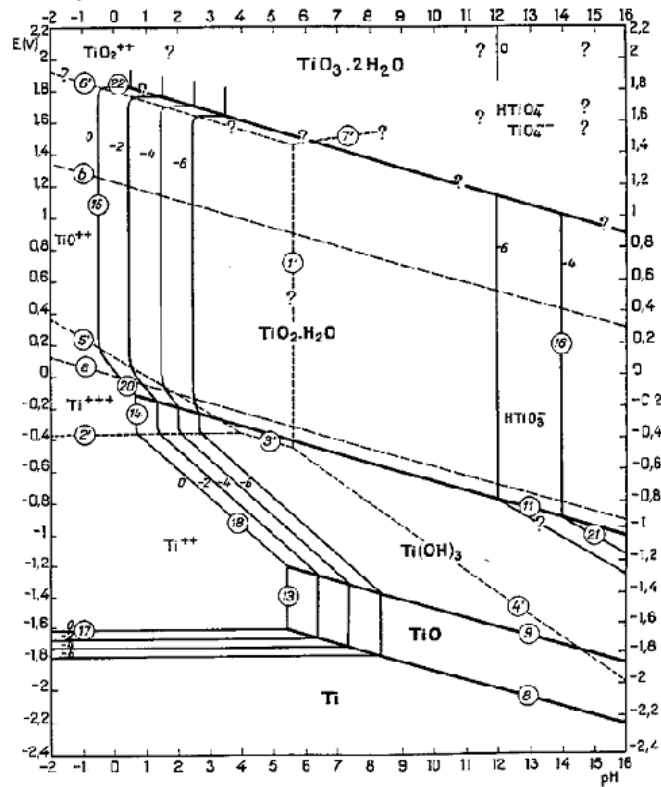
O níquel permanece dissolvido em forma de cátion em pH ácido e pode iniciar sua precipitação em pH de 4 a 6, dependendo do potencial de oxidação do sistema (FIGURA 8). O titânio apresenta solubilidade em pH abaixo de 0 e a partir deste valor pode precipitar na forma de óxido (FIGURA 9). Para ambos os casos, o aumento do pH causa aumento da solubilidade seguida de queda, com a solubilização do metal na forma de ânions.

FIGURA 8 – DIAGRAMAS DE POURBAIX PARA NÍQUEL EM ÁGUA A 25°C.



FONTE: Pourbaix (1974).

FIGURA 9 – DIAGRAMAS DE POURBAIX PARA TITÂNIO EM ÁGUA A 25°C.



FONTE: Pourbaix (1974).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O catalisador de equilíbrio (Ecat) utilizado na lixiviação ácida e na remediação eletrocinética é proveniente de unidades FCC de refinarias da Petrobras. Os experimentos foram realizados utilizando dois lotes de catalisador.

A precipitação seletiva utilizou dois tipos de solução: solução efluente da lixiviação ácida e solução efluente de remediação eletrocinética;

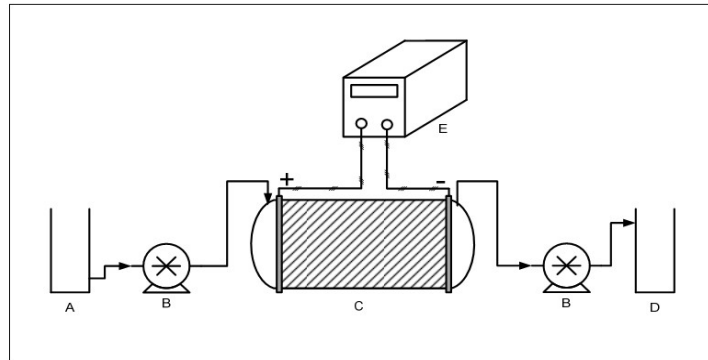
O H_2SO_4 (1 mol/L e 2 mol/L) e o NaOH (35 %m/v) foram utilizados na forma de solução. Ambos preparados a partir de reagentes de grau analítico para análise (P.A.) e água destilada.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Remediação eletrocinética

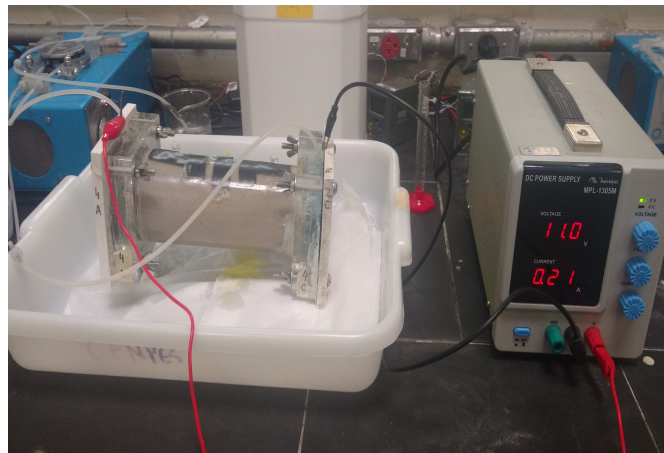
Os experimentos foram realizados seguindo o procedimento descrito por Valt (2012), que apresentou maior remoção de Lantânio. O catalisador desativado foi impregnado com solução de 1 mol/L de ácido sulfúrico e inserido em reator cilíndrico de acrílico de 9,5 cm de diâmetro e 22 cm de comprimento. Nas extremidades do cilindro foram acoplados duas câmaras para inserção e coleta de solução e eletrodos de chumbo, como catodo (polo negativo), e de liga Ti/Ru-Ir, como anodo (polo positivo). Após repouso do catalisador, impregnado com solução ácida, por 24 h dentro do reator, foi iniciado bombeamento de solução de H_2SO_4 1 mol/L na câmara anódica e retirada de solução efluente pela câmara catódica, com auxílio de duas bombas dosadoras peristálticas (MILAN[®]), na vazão de cerca de 30,5 mL/h e aplicado uma diferença de potencial elétrico, através de uma fonte de alimentação MPL-1305M (Minipa[®]), de 11 V nos eletrodos, condições mantidas durante 48 h. A FIGURA 12 apresenta esquema da instalação do sistema e a FIGURA 13 ilustra a instalação do sistema no laboratório.

FIGURA 12 – ESQUEMA DA INSTALAÇÃO DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA



(A: Reservatório de solução ácida; B: Bomba peristáltica; C: Reator eletrocinético; D: Reservatório de solução efluente; E: fonte de potencial.)
 FONTE: VALT (2012).

FIGURA 13 – FOTO DO EXPERIMENTO DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA



FONTE: O autor.

A solução efluente foi reservada para precipitação seletiva e o catalisador foi lavado com cerca de 7 vezes sua massa em água destilada, em ciclos de 0,5 litro, seco em banho de areia (QUIMIS®) a 80 °C por 48 h, homogeneizado manualmente e amostrado para análise química. Um dos experimentos teve o efluente do primeiro ciclo de lavagem do catalisador amostrado para análise química de lantânio.

3.2.2 Lixiviação ácida

A lixiviação foi baseada nos experimentos de Innocenzi *et al.* (2014), que resultaram em maior remoção de elementos de terras raras.

Foi utilizada mistura de 15 % em massa de catalisador desativado adicionado à uma solução de 2 mol/L de ácido sulfúrico.

Os estudos iniciais, conduziram os experimentos através de dois métodos:

Método I: A mistura foi inserida em Becker sobre agitador magnético MQAMA 301 (Microquímica Ind. E Com. Ltda.) ou C-MAG HS 7 (IKA® Laboratory Equipment), este último possuindo graduação numérica da velocidade de agitação e temperatura da chapa. A agitação foi mantida durante todo o experimento no nível mínimo que garantia visual homogêneo da mistura Ecat – solução ácida, 1250 rpm. A FIGURA 14 apresenta um experimento de lixiviação realizado sobre agitador MQAMA 301.

FIGURA 14 – LIXIVIAÇÃO EXPERIMENTAL ATRAVÉS DO MÉTODO I



FONTE: O autor.

Método II: A mistura foi inserida em Becker e acoplada em Banho Maria TE-056 (TECNAL®) que possui controle de temperatura, sem agitação, porém com sistema de condensação de vapores acoplado, de forma a evitar perda de solução por evaporação. A FIGURA 15 apresenta um experimento de lixiviação realizado por este método.

FIGURA 15 – LIXIVIAÇÃO EXPERIMENTAL ATRAVÉS DO MÉTODO II



FONTE: O autor.

Para ambos os métodos, foi ligado o sistema de aquecimento e, assim que a temperatura da mistura alcançou 80 °C (monitorado por termômetro digital Incoterm®), as condições foram mantidas por 3 h. Após a lixiviação, a mistura foi mantida dentro do Becker por aproximadamente 20 h para resfriamento e decantação do catalisador, facilitando assim o processo de filtração.

A filtração foi realizada com auxílio de uma Bomba de vácuo TE – 058 (TECNAL®) em Kitasato, funil de Buchner e papel filtro. A solução efluente foi amostrada e reservada para posterior etapa de precipitação seletiva. O catalisador lixiviado foi lavado no próprio funil com cerca de 7 vezes sua massa em água destilada, em ciclos de 0,5 litro. Então foi levado para secar em banho de areia (QUIMIS®) a 80 °C por 48 h, homogeneizado manualmente e amostrado para análise química. Um dos experimentos teve o efluente do primeiro ciclo de lavagem do catalisador amostrado para análise química de lantânio.

3.2.3 Precipitação seletiva

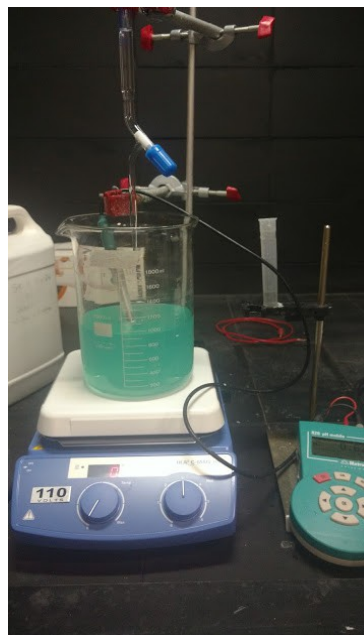
A precipitação seletiva foi realizada nas soluções efluentes provenientes de lixiviação ácida e da remediação eletrocinética, utilizando-se a mesma metodologia para ambas.

A solução foi inserida em Becker e colocada sobre agitador magnético C-MAG HS 7 (IKA® Laboratory Equipment), com agitação de cerca de 750 rpm durante todo o tempo do experimento. Para os experimentos com aquecimento, a chapa de

aquecimento do agitador foi acionada e a temperatura medida com auxílio de termômetro digital (Incoterm®) até que atingisse 65 °C, o aquecimento foi então desligado para início da precipitação (pois esta aumenta a temperatura da solução) e a temperatura monitorada durante todo o experimento.

A precipitação foi conduzida com adição de solução de 35 % m/v de NaOH, com auxílio de bureta de vidro de 25,0 mL, o pH foi monitorado por pHmetro 826 pH lab (Metrohm®), que possui duas casas decimais de precisão. Ao atingir o pH desejado, a solução foi mantida sob agitação durante 1 h para completar as reações de precipitação. Para a recuperação dos elementos de TR, o pH foi elevado até aproximadamente 2,00, baseando-se no experimento de Innocenzi *et al.* (2014). A FIGURA 16 apresenta um experimento de precipitação seletiva sobre efluente de remediação.

FIGURA 16 – EXPERIMENTO DE PRECIPITAÇÃO SELETIVA SOBRE EFLUENTE DE REMEDIAÇÃO



FONTE: O autor.

Após cada precipitação, o precipitado formado foi separado da solução por filtração com Bomba de vácuo TE – 058 (TECNAL®) em Kitasato, funil de Buchner e Microfiltro fibra de vidro GF-3 (Macherey-Nagel®). Após cada filtragem, foram retiradas amostras de solução para posterior análise química. O precipitado foi

lavado com cerca de 300 mL de água destilada (acidificada com solução de 1 mol/L de H₂SO₄ e pH 2,00) no próprio funil e levado para secar em estufa a 80 °C por 24 h.

Foram retiradas amostras de água efluente da lavagem do precipitado para um experimento resultante da lixiviação e um da remediação, ambos a temperatura ambiente.

Para todas as soluções obtidas, foram feitos ensaios de densidade da seguinte forma: tomada a tara de um balão volumétrico de 25 mL, em seguida o balão foi completado com a solução desejada e pesado novamente em balança analítica. A massa obtida foi utilizada para cálculo da densidade, Equação 3.

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (3)$$

ρ_s = densidade da solução.

M_s = massa da solução.

V_s = volume da solução.

3.2.4 Concentração de Lantânio nas soluções

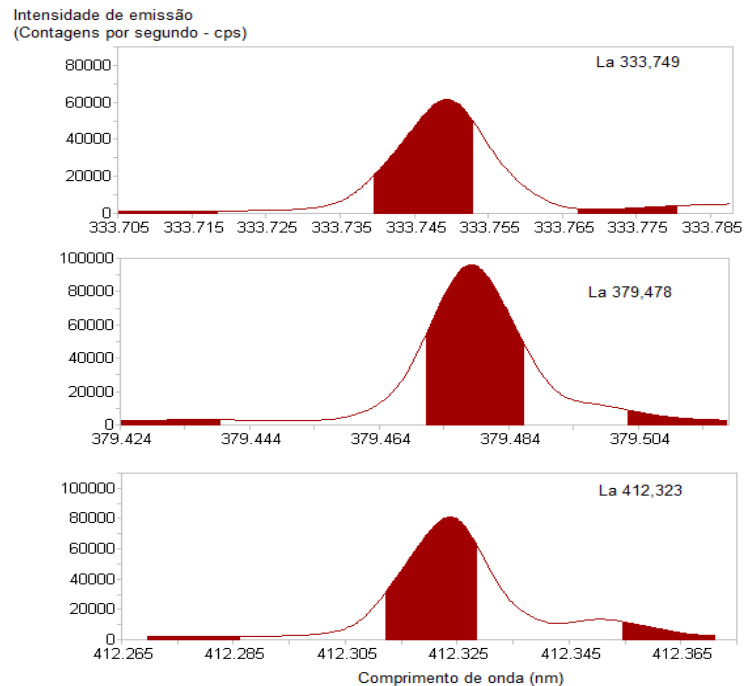
A análise preliminar para comparação entre os métodos de lixiviação foi feita através da leitura do lantânio nas soluções efluentes em Cromatógrafo de íons 882 Compact IC plus (Metrohm®), coluna Nucleosil 5SA-125/40 de sílica gel esférica com grupos ácido sulfônico e tamanho da partícula de 5 µm, no Laboratório de Eletroquímica e Superfícies de Corrosão (LESC) – UFPR, utilizando-se curva analítica de 1 a 20 mg/L de lantânio. Para se adequar à curva analítica, as soluções foram diluídas 200 vezes em água ultrapura Milli-Q®.

Inicialmente, pretendia-se analisar a concentração de lantânio de todas as soluções obtidas por Cromatografia Iônica. Porém a alta concentração de sódio apresentada pelas soluções filtradas após a precipitação interferiu na leitura de lantânio. A cromatografia iônica foi, então, somente utilizada para análise das amostras efluentes da técnica de lixiviação na primeira etapa (comparação entre os Métodos I e II) e não utilizada para as análises sub-sequentes.

As demais soluções efluentes foram submetidas à Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) em equipamento iCAP 6000 series, Thermo Fisher®, para análise de concentração de íons de Lantânio, no Laboratório de Análises Ambientais (DQUI) – UFPR. Para isso, foi montada uma curva analítica de 1 a 10 mg/L de lantânio, com diluições das soluções efluentes, em água ultrapura Milli-Q®, de 500 vezes (lixiviação e remediação), 5 ou 10 vezes (precipitação seletiva), 200 vezes (lavagem dos catalisadores) e 100 vezes (lavagem dos precipitados). Foram analisadas a emissão de três comprimentos de onda para o lantânio: 333,7 nm, 379,4 nm e 412,3 nm, sendo que todas as curvas analíticas obtiveram coeficiente de correlação (R^2) superior a 0,999.

Devido à alta concentração de diferentes metais nas amostras, que podem causar interferência espectral na leitura da emissão de lantânio, foi realizada comparação entre as distribuições de intensidade de emissão obtida para cada comprimento de onda estudado e para cada amostra analisada. A FIGURA 17 ilustra uma das amostras, como exemplo.

FIGURA 17 – DISTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO EM ICP-OES.

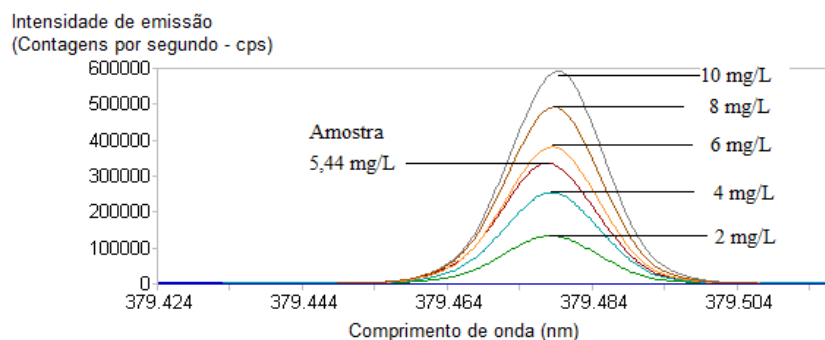


FONTE: O autor.

Percebe-se que a menor interferência espectral foi obtida pelo comprimento de 379,478 nm, com distribuição mais centralizada ao redor do pico, logo, os valores utilizados para os cálculos foram os resultados relacionados a este comprimento de onda.

A FIGURA 18 ilustra a curva analítica utilizada, com o resultado de uma das amostras submetidas, como exemplo.

FIGURA 18 – CURVA ANALÍTICA PARA ANÁLISE DE LANTÂNIO EM ICP-OES



FONTE: O autor.

3.2.5 Caracterização química do catalisador e dos precipitados

A caracterização química do catalisador e dos precipitados obtidos após precipitação foi realizada por fluorescência de raios-X (FRX). Procedeu-se a preparação de pastilhas dos materiais, iniciando-se pela moagem de uma pequena quantidade de catalisador em moinho de Carbetto de Tungstênio. Pesou-se 7 g do material moído e adicionou-se 1,4 g de aglomerante. Nos Precipitados, como a massa obtida era limitada, fez-se a moagem manual do material em Gral e Pistilo de cerâmica, para reduzir perdas de material. Pesou-se 0,35 g do material moído e adicionou-se 6,65 g de ácido bórico e 1,4 g de aglomerante.

Nos dois casos, homogeneizou-se a mistura de material e aglomerante e prensou-se em uma prensa PFAFF com pressão de até 40 tf/cm². A pastilha prensada foi então levada ao equipamento de FRX para realizar a leitura da concentração de todos os elementos presentes nas amostras. As análises de FRX foram realizadas em Espectrômetro de fluorescência de raios X, Panalytical®,

modelo Axios Max no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR – UFPR).

3.2.6 Remoção e recuperação de Lantânio

O cálculo da porcentagem de remoção dos metais do catalisador submetido às técnicas de remediação e lixiviação baseou-se nas análises obtidas pelo FRX, e realizada através da Equação 4.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{X_{ECAT} \cdot M_{ECAT} - X_f \cdot M_f}{X_{ECAT} \cdot M_{ECAT}} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

X_{ECAT} : fração do metal no catalisador desativado.

M_{ECAT} : massa inicial do catalisador desativado;

X_f : fração do metal no catalisador após submetido à lixiviação/remediação.

M_f : massa do catalisador após submetido à lixiviação/remediação.

Para o cálculo da composição do precipitado a partir das análises de FRX, foi utilizada a hipótese de formação do duplo sulfato de sódio e lantânio, defendida por Bertuol, Bernardes e Tenório (2009) e, por isso, considerou-se que todo o lantânio encontra-se presente nesta forma. As frações de sódio e enxofre foram então recalculadas, subtraindo a quantidade estequiométrica dos mesmos tomando a quantidade de lantânio como referência. O resultado apresentado forneceu as frações de sódio e enxofre teoricamente não ligados ao duplo sulfato (impurezas), Apresentadas pelas Equações 5 e 6.

$$X_2^{Na} = X_1^{Na} - X_1^{La} \frac{MM_{Na}}{MM_{La}} \quad (5)$$

$$X_2^S = X_1^S - X_1^{La} 2 \frac{MM_S}{MM_{La}} \quad (6)$$

Sendo:

X_1^i : fração do elemento i na análise de FRX;

X_2^i : fração do elemento i não ligado ao duplo sulfato.

MM_i : massa molar do elemento i.

Feito isso, os resultados foram normalizados para cada elemento, para soma igual a 100%, Equação 7.

$$\%P^i = \frac{X_2^i}{\sum X_2^1} 100 \quad (7)$$

Sendo:

$\%P^i$: fração de i final no precipitado, em %.

A recuperação de lantânio, baseada nas análises de ICP, foi fornecida pela Equação 8.

$$\% \text{Recuperação} = \frac{C_{S1}^{La} M_{S1} - C_{S2}^{La} M_{S2}}{C_{S1}^{La} M_{S1}} \quad (8)$$

Sendo:

C_{S1}^{La} : concentração de lantânio na solução inicial.

C_{S2}^{La} : concentração de lantânio na solução final.

M_{S1} : massa da solução inicial.

M_{S2} : massa da solução final.

3.2.7 Cálculo do Consumo energético

Para comparar os métodos de remoção, é muito importante comparar o consumo energético dos mesmos. Os gastos energéticos experimentais do processo via remediação compreendem:

- Aplicação do potencial elétrico.
- Deslocamento do fluido (bombeamento peristáltico).
- Aquecimento da solução de precipitação.

Os gastos energéticos da lixiviação, compreendem:

- Agitação da mistura.

- Aquecimento da mistura.
- Manutenção da temperatura da mistura (devido às perdas por convecção e evaporação).

3.2.7.1 Perda de carga no leito de remediação

Para a estimativa do consumo energético do processo de remediação, é necessário conhecer a resistência fornecida pelo leito de catalisador ao movimento de solução, denominada perda de carga.

As propriedades do catalisador de equilíbrio foram estudadas por Valt (2012). E são reproduzidas pela TABELA 2.

TABELA 2 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO

Porosidade	0,23
Densidade aparente	1580 kg m ⁻³
Diâmetro médio das partículas	65,37 μm
Área superficial externa	40,08 m ² /g

A energia requerida para um fluido vencer uma perda de carga ΔP (Pa) com uma vazão Q (m³ s⁻¹) é igual a H (J), Equação 9.

$$H = \Delta P Q \quad (9)$$

A perda de carga no leito da remediação foi calculada a partir da equação de Kozeny-Carmann, que é válida para escoamento laminar em meio poroso, Equação 10.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-\varepsilon)^2 \mu_s V_o}{\varepsilon^3 \psi^2 d_p^2} \quad (10)$$

Sendo

ΔP : perda de carga no leito (Pa).

L : comprimento do leito (m).

ε : porosidade do leito.

V_o : velocidade aparente do fluido (m s⁻¹).

μ_s : viscosidade da solução (Pa s).

ψ : esfericidade da partícula.

d_p : diâmetro médio da partícula (m).

A velocidade aparente foi calculada através da Equação 11.

$$V_o = \frac{Q}{A} \quad (11)$$

Q : vazão volumétrica ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

A : área da secção transversal do reator (m^2)

A esfericidade da partícula (ψ) é a razão entre a área da superfície de uma esfera que possui o volume igual ao da partícula e a área real da superfície externa desta partícula, e foi obtido através da Equação 12.

$$\psi = \frac{\pi \left(V_P \frac{6}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}}}{A_P} \quad (12)$$

Conhecendo as características do catalisador: diâmetro médio (d_p), porosidade (ε), densidade aparente (ρ_p) e área específica (A_e), seu volume (V_p) e área superficial (A_p) foram calculadas pelas Equações 13 e 14.

$$V_p = \frac{\pi}{6} d_p^3 (1 - \varepsilon) \quad (13)$$

$$A_p = \rho_p \frac{\pi}{6} d_p^3 A_e \quad (14)$$

3.2.7.2 Energia para aplicação do potencial

A energia consumida devido à aplicação de potencial elétrico na remediação eletrocínética foi calculado utilizando a potência da fonte de energia (Pot) em W, pela Equação 15. Onde V é a voltagem aplicada (V) e i a intensidade média de corrente (A), ambas fornecidas pelo equipamento durante o experimento.

$$Pot = Vi \quad (15)$$

3.2.7.3 Energia para aquecimento das soluções

A energia gasta com aquecimento da solução para as precipitações em temperatura de 65 °C e aquecimento da mistura Ecat – solução ácida na lixiviação foram calculadas utilizando os dados técnicos de potência da chapa de aquecimento do equipamento fornecidas pelo fabricante (ANEXO I) e a temperatura média da chapa de aquecimento durante a execução dos experimentos.

3.2.7.4 Energia para agitação

A energia gasta na agitação da solução de precipitação e da mistura Ecat – solução ácida na lixiviação foi calculada utilizando os dados técnicos de potência do agitador do equipamento fornecidas pelo fabricante (ANEXO I) através da leitura do valor da rotação do motor durante execução do experimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR DE EQUILÍBRIO

Para este estudo, foram utilizados dois lotes diferentes de catalisador de equilíbrio (Ecat) utilizado por refinarias brasileiras. A caracterização química do material, por FRX, está apresentada na TABELA 3, juntamente com a caracterização dos catalisadores utilizados por Innocenzi *et al.* (2014) e Valt (2012), também por FRX, a fins de comparação.

TABELA 3 – ANÁLISE QUÍMICA DOS CATALISADORES DE EQUILÍBRIO, FRX.

	Al	Si	La	V	Fe	Ni	Na	P	Ti	K	Ca	Mg	Ce	Zr	S
Ecat– Lote 1	23,1	22,5	1,4	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	0,1
Ecat – Lote 2	23,3	22,0	1,9	0,7	0,7	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	-	-	-	-
Ecat - Innocenzi <i>et al.</i> (2014)	17,35	12,75	3,02	-	0,33	0,02	-	-	0,43	-	-	-	0,23	0,13	0,01
Ecat – Valt, (2012)	20,8	23,7	2,3	0,1	0,5	0,2	0,3	0,5	0,2	-	-	-	-	-	-

Foram analisadas três amostras de cada lote de catalisador. Apesar da característica normalmente heterogênea, comum para este material, o desvio padrão máximo observado foi de 0,60 para o Lote 1 e 0,12 para o Lote 2, ambos para o silício, valores aceitáveis devido à alta concentração deste elemento no catalisador.

Os catalisadores utilizados neste estudo possuem quantidade menor de elementos de terras raras (La e Ce) em comparação aos demais. Além disto, possuem maior teor de contaminantes, como vanádio, ferro e níquel. Estas diferenças nas características químicas podem resultar em diferenças na porcentagem removida e na composição química do produto final obtido na precipitação.

4.3 REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

Primeiramente, foram utilizadas soluções efluentes obtidas de experimentos de estudos de remediação eletrocínética anteriores para a precipitação seletiva, nas condições otimizadas de remoção de metais (potencial elétrico de 11 V,

concentração de H_2SO_4 1 mol/L, tempo de experimento de 48 h). Porém, devido ao tempo de estocagem destas soluções, foi observada quantidade significativa de precipitado formado no fundo dos recipientes, o que pode apresentar-se como interferência nos experimentos de precipitação. Foram então realizados novos experimentos de remediação nas mesmas condições especificadas, sobre o Ecat – Lote 2, com o intuito de obter solução para os experimentos sem precipitados preexistentes.

O catalisador foi pesado, amostrado e analisado em FRX antes e depois de cada remediação. O material apresentou perda média de 8 % da massa do catalisador para a solução e a técnica mostrou porcentagem de remoção de metais apresentados pela TABELA 4, com baixos desvios.

TABELA 4 – % DE REMOÇÃO DOS ELEMENTOS NA REMEDIAÇÃO, ECAT – LOTE 2, FRX.

	La	P	Na	V	Fe	Al	Ni	Si
Remediação 1	84,2	54,7	45,6	37,3	27,5	17,7	9,4	2,4
Remediação 2	84,0	56,1	47,3	43,5	41,4	21,3	12,1	2,4
Remediação 3	84,0	56,1	47,3	43,5	12,1	19,7	0,0	3,4
Remediação 4*	72,0	29,7	41,4	39,2	12,1	5,3	12,1	5,3
Média	84,1	55,6	46,7	41,4	27,0	19,6	6,3	2,7
Desvio padrão	0,1	0,8	0,9	3,6	14,7	1,8	7,8	0,5

* Experimento não contabilizado na média

A Remediação 4 teve problemas de controle de vazão de solução durante a execução, sendo que seu resultado não está contabilizado na média da TABELA 4, mas sua solução efluente foi utilizada para experimentos precipitação seletiva, a fins de comparação.

As soluções provenientes da remediação eletrocinética apresentaram pH médio de 1,16.

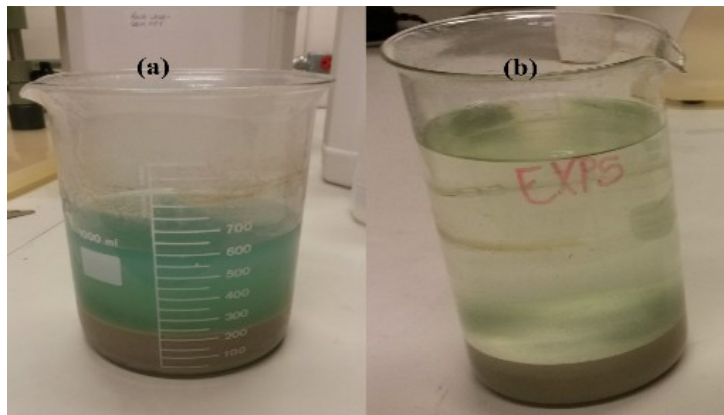
4.4 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA

A lixiviação ácida foi conduzida inicialmente através do Método I (agitador magnético) sobre o Ecat – Lote 1. Durante os experimentos observou-se uma evaporação muito intensa de solução. Para checar se essa evaporação poderia interferir nos resultados de remoção dos metais, foi realizada investigação da

lixiviação através do Método II (banho térmico), cujos equipamentos estavam disponíveis no laboratório. Este método, além de possuir um condensador para refluxo da solução evaporada, conseguiu distribuir o calor no sistema com menor perda por convecção e manteve a temperatura constante durante todo o experimento, enquanto no Método I a evaporação e as perdas de calor para o ambiente, altas devido ao fluxo de exaustão de ar dentro da capela, exigiu controle manual constante e apresentou desvios da temperatura de ± 2 °C.

Durante os experimentos, a coloração da solução tornou-se azul-esverdeada, podendo indicar a presença de íons de vanádio, principalmente VO^{2+} e V^{3+} , que apresentam esta coloração e são estáveis para baixos valores de pH (CRANS *et al.*, 2004) (FIGURA 10). A coloração obtida para a solução efluente no Método I apresentou tom mais forte do que a solução obtida através do Método II, como mostra a FIGURA 19, fornecendo indicativo que o Método I obteve maior remoção de metais.

FIGURA 19 – SOLUÇÕES OBTIDAS APÓS LIXIVIAÇÃO



(a) catalisador e solução lixiviados sobre agitador magnético (b) catalisador e solução lixiviados em banho térmico sem agitação

FONTE: O autor.

Após a filtração, as concentrações das soluções efluentes foram medidas por cromatografia iônica e os resultados, apresentados pela TABELA 5, confirmaram a maior remoção de Lantânio pelo Método I. Além disto, como neste método houve perda de solução por evaporação, as soluções apresentaram-se quatro vezes mais concentradas.

TABELA 5 – RESULTADOS DA LIXIVIAÇÃO SOBRE ECAT – LOTE 1, CROMATOGRAFIA IÔNICA.

	Metodo I	Método II
Concentração média de La na solução efluente (ppm)	2056,1	486,3
Desvio padrão Concentração de La na solução efluente (ppm)	69,721	107,2
Massa média La removido/Massa Ecat (g/kg)	5,23	3,01

Os resultados mostraram a importância da agitação do sistema durante a lixiviação, pois esta promove maior contato entre a solução ácida e a superfície do catalisador, facilitando a remoção do metal.

Devido à necessidade de realizar novas corridas de remediação eletrocinética e à quantidade disponível de catalisador de equilíbrio, foram realizados novos experimentos de lixiviação sobre o Ecat – Lote 2, pois, como apresentado na TABELA 3, as características químicas entre os lotes são diferentes, principalmente quanto à concentração de lantânio, assim a comparação entre as técnicas torna-se mais confiável. Os resultados de remoção dos elementos através desta técnica sobre o novo lote esta apresentado na TABELA 6.

TABELA 6 – % DE REMOÇÃO DOS ELEMENTOS NA LIXIVIAÇÃO, ECAT – LOTE 2, FRX.

Elemento	La	Na	P	V	Fe	Al	Ni	Si	Ti
Lixiviação 1	85,4	64,9	56,1	45,9	31,7	24,0	12,2	2,2	12,2
Lixiviação 2	88,8	66,3	71,9	54,7	34,5	27,4	15,8	5,8	15,8
Lixiviação 3	82,0	67,1	40,7	34,1	23,2	18,3	1,2	0,0	1,2
Lixiviação 4	84,3	71,2	48,2	42,5	32,9	27,3	13,7	0,0	0,0
Lixiviação 5	85,9	66,2	49,3	51,8	40,9	27,4	15,6	3,3	0,0
Lixiviação 6	84,6	44,6	44,6	47,3	35,4	25,9	7,7	1,1	0,0
Média	84,8	63,6	52,5	47,0	34,3	25,0	13,3	2,2	6,0
Desvio padrão	2,3	8,6	10,3	7,1	6,2	3,3	8,0	2,1	7,2

As lixiviações 1 e 2 foram realizadas em agitador MQAMA 301 (Microquímica Ind. E Com. Ltda.), que possui capacidade de aquecer e agitar até 1 L da mistura catalisador – solução, o controle de agitação e temperatura da chapa deste equipamento não possui graduação numérica exata, dificultando a reprodutibilidade da técnica. As demais lixiviações foram realizadas sobre o agitador C-MAG HS 7 (IKA® Laboratory Equipment), utilizando 2 L de mistura e agitação e temperatura controladas para todos os experimentos, pois este equipamento possui

gradação numérica mais precisa. O tempo médio de aquecimento da mistura foi de 40 minutos, sob agitação constante.

Para a maior parte dos elementos, a lixiviação performou com maior grau de remoção comparado à remediação, obtendo porém praticamente a mesma remoção para o Lantânio, como apresentado nas TABELAS 4 e 6. Pode-se dizer então que a remediação eletrocinética possui maior seletividade para a remoção de lantânio, fator que pode afetar diretamente na pureza do produto final da precipitação seletiva.

O catalisador foi pesado, amostrado e analisado em FRX antes e depois de cada lixiviação e apresentou perda de massa de 12,8 % para a solução. O Alumínio, um dos principais elementos constituintes da matriz ativa do catalisador (GUISNET; RIBEIRO, 2004), foi removido significativamente, levando a crer que sua estrutura possa ter sido comprometida.

As soluções efluentes da lixiviação ácida apresentaram pH médio de 0,17, resultado próximo dos experimentos de Innocenzi *et al.* (2014), que apresentou pH médio de 0,3.

Dados comparativos entre as técnicas de remediação e lixiviação, apresentados pela TABELA 7 mostraram que, para uma remoção similar de lantânio do catalisador (84,1 % e 84,8 %, respectivamente), a técnica de remediação exigiu menor volume de solução com metade da concentração de ácido, o que representa economia de 84 % de ácido sulfúrico, em comparação à lixiviação. Obtendo ainda uma solução com concentração de Lantânio cerca de 3,5 vezes mais alta.

TABELA 7 – COMPARATIVO ENTRE AS TÉCNICAS DE REMOÇÃO, ECAT – LOTE 2.

Técnica	Lixiviação ácida	Remediação eletrocinética
Concentração H ₂ SO ₄ (mol/L)	2	1
Temperatura	80°C	Ambiente
Potencial (V)	-	11
Tempo de experimento (h)	3	48
Mecanismo de contato solução-catalisador	Agitação magnética	Bombeamento peristáltico
Razão V _{solução} / m _{catalisador} (L/kg)	6,3	2,3
Concentração média de La ⁺³ nas soluções efluentes (ppm)*	1615	5588
Desvio padrão da concentração de La ⁺³ nas soluções efluentes (ppm)*	649,0	71,82

* Resultados obtidos por ICP-OES

Innocenzi *et al.* (2014) comparou lixiviações usando solução de 2 mol/L para temperaturas de 25 °C e 80 °C, ambas com agitação, removendo 61,2 e 89 % do lantânio do catalisador, respectivamente. Estes resultados evidenciam a necessidade de uso de aquecimento na lixiviação e enfatizam o potencial da técnica de remediação de remover o mesmo nível de lantânio que a lixiviação com menor quantidade de reagente e sem necessidade de aquecimento e agitação.

Entre os fatores apresentados, o tempo necessário para a operação da remediação pode tornar-se um fator determinante para inviabilizar este método operacionalmente, visto que, é possível realizar 16 bateladas de lixiviação enquanto apenas uma remediação é executada. Esta condição portanto, apresenta-se como oportunidade de melhoria para trabalhos futuros.

O alto desvio padrão na concentração de lantânio obtida na lixiviação deve-se principalmente às diferenças na taxa de evaporação da solução, que dependem do tempo e velocidade do aquecimento e resfriamento da mistura e são condições que apresentaram dificuldades de reprodução manual. A evaporação foi, em média, de 46 % da solução inicial, com desvio padrão de 9,4 %.

A solução efluente do primeiro ciclo da lavagem do catalisador lixiviado, analisada em ICP-OES, apresentou massa correspondente a 31,7 % do lantânio contido na solução efluente de lixiviação, o que representa uma perda muito elevada e indica oportunidade de melhorias na filtração, como aumento no tempo da operação e até mesmo adição da água de lavagem à solução efluente. Para a remediação, esta perda representou apenas 1 % do lantânio contido no efluente, apresentando outra vantagem para o método.

4.5 PRECIPITAÇÃO SELETIVA

As precipitações seletivas foram realizadas utilizando as soluções efluentes dos dois processos mencionados anteriormente. Cada um dos quatro efluentes de remediação foi usado para duas precipitações paralelas (temperatura ambiente e com aquecimento) e cada um dos efluentes de lixiviação foi submetido a uma precipitação (três delas a temperatura ambiente e três com aquecimento). O aquecimento das soluções até 65 °C reduziu o pH das mesmas de 0,17 para 0,00,

para as soluções lixiviadas, e de 1,16 para 0,31, para as remediadas.

Assim que a solução de hidróxido de sódio foi gotejada nos efluentes de ambas as técnicas foi visualizada a formação imediata de precipitado que, depois de lavado e seco, apresentou-se na forma de um pó branco e fino (FIGURA 20).

FIGURA 20 – PRECIPITADO FORMADO NO EXPERIMENTO DE PRECIPITAÇÃO VIA LIXIVIAÇÃO



FONTE: O autor.

O diagrama de Pourbaix do Lantânio, FIGURA 7.b, infere que, nas condições de precipitação estudadas, o lantânio deve estar solubilizado em sua forma iônica La^{+3} , portanto, o precipitado não deve ser formado por simples variação de pH. Desta forma, foi aceita a hipótese de formação de duplo sulfato de sódio e lantânio, defendida por Bertuol, Bernardes e Tenório (2009).

O precipitado foi enviado para análise em FRX e a partir dos resultados foi calculada a composição dos sulfatos, utilizando as Equações 5 a 7, apresentados pelas TABELAS 8 e 9. Os resultados estão apresentados desta forma para facilitar a percepção da quantidade de enxofre e sódio que teoricamente não pertencem ao produto desejado ($NaLa(SO_4)_2$) e são, portanto, impurezas.

Os resultados dos cálculos de composição, apresentados na TABELA 8, indicam que, além da temperatura, a concentração de lantânio apresenta influência na pureza do precipitado formado (porcentagem de lantânio), devido ao deslocamento do equilíbrio da reação a favor da formação de precipitado, Equação 16.



Desconsiderando o experimento de remediação 4, que apresentou problemas de execução durante a remediação, o precipitado, TABELA 8, apresentou pureza média de lantânio de 85,9 % à temperatura ambiente (excluindo remediação 3, devido ao alto desvio), desvio padrão de 3,5 %, enquanto para 65 °C, este valor foi de 92,9 %, desvio padrão de 2,4 %, representando um ganho de 7 % de pureza com o aquecimento prévio da solução.

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO DO PRECIPITADO VIA REMEDIAÇÃO.

Temperatura		20°C				65°C			
Remediação No.		4	1	2	3	4	1	2	3
Concentração de La ⁺³ inicial (ppm)*		1581	5560	5535	5670	1581	5560	5535	5670
S		9,9	0,0	0,0	29,2	12,9	0,0	6,1	0,0
La		73,9	83,4	88,4	31,7	81,0	95,3	92,3	90,6
Na		12,6	0,0	0,0	11,4	5,1	0,8	0,0	0,0
Composição do precipitado (FRX), em %.									
Al		0,9	15,5	10,3	25,5	0,0	3,9	0,3	7,5
Si		1,2	0,0	0,0	0,5	0,3	0,0	0,1	0,3
Ca		0,5	0,0	0,4	0,5	0,5	0,0	0,4	0,5
K		1,1	1,1	0,8	1,1	0,3	0,0	0,3	0,5
P		0,0	0,0	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1

*Resultados obtidos por ICP-OES

TABELA 9 - COMPOSIÇÃO DO PRECIPITADO VIA LIXIVIAÇÃO.

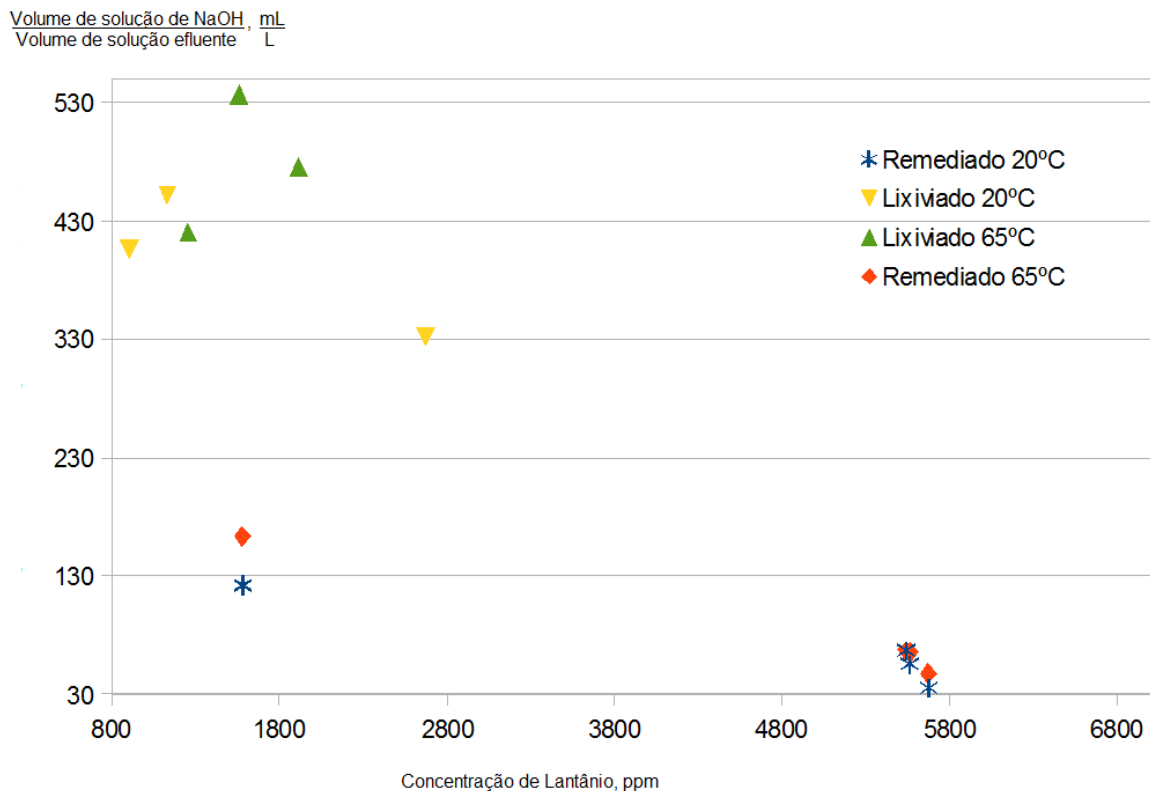
Temperatura		20°C			65°C		
Lixiviação		1	2	6	3	4	5
Concentração de La ⁺³ inicial (ppm)*		1133	905	2671	1256	1809	1914
S		9,0	5,1	0,0	12,5	11,6	0,0
La		68,8	83,7	95,5	72,1	77,8	97,6
Na		8,0	2,8	0,0	8,7	7,5	0,0
Composição do precipitado (FRX), em %.							
Al		11,2	6,0	1,8	2,6	1,1	1,4
Si		0,5	0,3	1,1	2,6	1,1	0,6
Ca		1,0	0,8	0,6	0,9	0,6	0,5
K		0,9	1,2	1,0	0,5	0,3	0,0
P		0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0

*Resultados obtidos por ICP-OES

A pureza do lantânio para os precipitados obtidos pela lixiviação, TABELA 9, apresentaram médias de 82,7 % em 20 °C e 82,5 % em 65°C, com desvios padrões

de 13,4 %, para ambos. Estes resultados não são conclusivos sobre a interferência da temperatura para esta técnica, o que pode ser explicada pela alta quantidade de reagente utilizada para elevar o pH, independentemente da temperatura. A FIGURA 21 ilustra a elevada diferença entre o volume de solução reagente utilizado para cada tipo de experimento em função da concentração de lantânio. As diferenças devem-se ao pH inicial da solução de lixiviação, que foi mais baixo, exigindo mais solução básica para elevá-lo até o valor estipulado (2,00). Logo, o excesso de reagente utilizado nas reações de precipitação foi em média 5,7 vezes maior para a lixiviação, o que pode explicar a alta recuperação de lantânio mesmo nos experimentos sem aquecimento.

FIGURA 21 – CONSUMO DE REAGENTE *VERSUS* CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO



FONTE: O autor.

O efeito do excesso de reagente usado nas soluções com baixa concentração de lantânio é percebido também pelo maior nível de contaminação de sódio apresentada pela análise química dos precipitados, este aumento ocorre

juntamente com a elevação de enxofre, sugerindo ocorrência de coprecipitação de sulfato de sódio, Equação 17.



De acordo com as informações fornecidas pelos diagramas de Pourbaix (FIGURAS 5 a 11), dos principais elementos removidos, os únicos que precipitariam na faixa de pH utilizada seriam silício e titânio. Entretanto, neste trabalho, estes elementos encontram-se em baixos níveis de remoção e, conseqüentemente, contaminação do precipitado, principalmente para os produtos de remediação.

Para ambas as técnicas, alguns precipitados (como a Lixiviação 1 e Remediações 1, 2 e 3 a 20 °C) apresentaram elevação na concentração de alumínio associado ou não ao baixo teor de lantânio. Sendo que alumínio possui pH de precipitação acima de 2,0 para o sistema alumínio-água (FIGURA 6), este fato provavelmente aconteceu devido ao controle do gotejamento da solução reagente ter sido manual, formando zonas pontuais de pH elevado e precipitação do elemento. Este efeito observou-se mitigado com a elevação da temperatura. Aqui nota-se a importância do gotejamento lento e controlado da solução precipitante sobre a solução inicial, assim como agitação controlada e suficiente para garantir uma mistura rápida entre as soluções. A estrutura para realizar o controle de gotejamento não estava disponível durante os experimentos e está indicada para trabalhos futuros.

Innocenzi *et al.* (2014) não indicou a concentração inicial de lantânio na solução utilizada. Em seu precipitado, o duplo sulfato de sódio e terras raras obteve pureza de 75 a 80 % com enxofre e alumínio como principais contaminantes, para precipitações a temperatura ambiente de efluentes de lixiviação, resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho.

Com os resultados de concentração de lantânio mensurados em ICP-OES das soluções efluentes filtradas após o processo de precipitação, foi possível calcular a recuperação de lantânio pela Equação 8, apresentada pelas TABELAS 10 e 11.

TABELA 10 – RECUPERAÇÃO DE LANTÂNIO NA PRECIPITAÇÃO VIA LIXIVIAÇÃO

Temperatura	20°C			65°C		
Lixiviação No.	1	2	6	3	4	5
Concentração de La ⁺³ inicial (ppm)	1133	905	2671	1256	1809	1914
% Recuperação	94,74	94,08	98,50	98,54	98,84	97,88
Média	95,57			98,76		
Desvio padrão	2,017			0,169		

Em sua precipitação em temperatura ambiente sobre efluente de lixiviação, Innocenzi *et al.* (2014) precipitou 100 % dos elementos de terras raras em solução. Seu catalisador usado possuía 59 % a mais de lantânio que o utilizado neste trabalho, o que pode ter elevado a concentração da solução e explicar a baixa diferença entre os resultados.

TABELA 11 – RECUPERAÇÃO DE LANTÂNIO NA PRECIPITAÇÃO VIA REMEDIAÇÃO

Temperatura	20°C				65°C			
Remediação No.	4	1	2	3	4	1	2	3
Concentração de La ⁺³ inicial (ppm)	1581	5560	5535	5670	1581	5560	5535	5670
% Recuperação	72,79	75,42	91,16*	78,00	98,10	99,15	99,37	99,61
Média	74,42				99,06			
Desvio padrão	1,424				0,6643			

*Resultado não utilizado no cálculo da média (alto desvio).

Os resultados apresentados na TABELA 11, mostraram um aumento de 24,64 % na recuperação de Lantânio utilizando temperatura de 65 °C para os efluentes de remediação, enquanto para os efluentes de lixiviação, esta diferença foi baixa, de cerca de 3,19 %, provavelmente devido ao excesso de reagente, como discutido anteriormente.

Deste modo o aquecimento da solução é uma alternativa ao uso de excesso de reagente para aumentar a recuperação da remediação. Como o Lantânio é comercializado na forma de óxido, o uso ou não de temperatura no processo deve ser avaliado de acordo com o valor deste no mercado, visto que o incremento na recuperação deve superar os gastos energéticos utilizados para aquecer a solução. Ainda, o processo de precipitação pode ser otimizado para aumentar a recuperação à temperatura ambiente, utilizando variáveis como: taxa de gotejamento de

reagente, quantidade de reagente, concentração de reagente, velocidade de agitação da solução e tempo de reação.

A análise em ICP-OES do efluente de lavagem do precipitado apontou perda de 14,5 % do lantânio da solução lixiviada e 9,5 % da solução remediada, indicando que parte do lantânio não precipitou de fato, mas ficou adsorvida na superfície do precipitado, ou então as partículas de precipitado formado não cresceram suficientemente para ficarem retidas no filtro. Esta perda reduz o valor da recuperação consideravelmente. Não lavar o precipitado acarreta em riscos de perda de pureza, logo, a decisão sobre realizar ou não esta lavagem deve ser tomada de acordo com as necessidades do processo e será analisada em trabalhos futuros.

4.6 CONSUMO ENERGÉTICO

O consumo energético para bombeamento da solução na remediação foi calculado com dados do Ecat fornecidos por Valt (2012) e com a vazão de solução medida durante os experimentos. Para a precipitação seletiva, o cálculo do consumo energético utilizou a leitura da temperatura da chapa de aquecimento e rotação do agitador durante os experimentos. A TABELA 12 apresenta os valores de consumo de energia finais para a técnica, por kg de Ecat remediado.

Remediação eletrocinética	Bombeamento de solução	487,08 Wh kg ⁻¹
	Potencial elétrico	85,29 Wh kg ⁻¹
Precipitação seletiva	Agitação	3,83 Wh kg ⁻¹
	Aquecimento até 65 °C	117,97 Wh kg ⁻¹
Total		694,18 Wh kg⁻¹

O aquecimento da solução até 65 °C, para aumento de 24,64 % na recuperação de lantânio, eleva 20,47 % o consumo total de energia do método. Este gasto extra representa 2,49 kWh por grama de lantânio adicional recuperado e é vantajoso se for superado pelo valor do lantânio no mercado.

O consumo energético da técnica de lixiviação foi baseada na leitura da temperatura e rotação do equipamento durante os experimentos e está apresentada

pela TABELA 13.

	Aquecimento da solução até 80 °C	740,68 Wh kg ⁻¹
Lixiviação ácida	Manutenção da temperatura	2196,81 Wh kg ⁻¹
	Agitação	15,28 Wh kg ⁻¹
Precipitação seletiva	Agitação	20,48 Wh kg ⁻¹
Total		2973,25 Wh kg⁻¹

O principal responsável pelos gastos energéticos da técnica de lixiviação é a manutenção de temperatura durante o processo de remoção, principalmente devido à evaporação de solução (46 % em média), isto representa 73,89 % dos gastos totais. No total, a energia térmica corresponde a 98,80 % de toda a energia consumida no processo. O aquecimento da solução na precipitação não foi apresentado, pois, como comentado anteriormente, este apresenta baixo incremento na recuperação.

A comparação entre o consumo de energia por kg de catalisador apresentado nas TABELAS 12 e 13 apresenta uma das principais vantagens da operação de remediação eletrocinética: baixo consumo de energia, que foi apenas 23,35 % do consumo utilizado para o processo de lixiviação experimental.

5 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas através deste trabalho foram:

- A técnica de remediação eletrocinética apresentou nível de remoção de lantânio similar à lixiviação, para o catalisador de equilíbrio utilizado, com economia de 84 % de ácido sulfúrico e 77 % de consumo energético.
- O precipitado formado através do efluente de remediação possui nível semelhante de pureza comparado ao formado pela lixiviação, assim como os mesmos contaminantes. O controle do gotejamento de reagente é um dos principais fatores a ser aperfeiçoado para redução de impurezas no precipitado.
- A precipitação seletiva dos efluentes de remediação consumiu 78,45 % menos reagente com recuperação de lantânio 3,49 % mais alta.
- O tempo necessário para o processo de remediação pode apresentar-se como fator limitante para utilização industrial desta técnica.

Trabalhos futuros:

- Otimização da taxa de gotejamento da solução, excesso de reagente e temperatura nos experimentos de precipitação seletiva.
- Avaliação da influência da lavagem na pureza e recuperação do precipitado.
- Otimização do tempo da remediação eletrocinética.

REFERÊNCIAS

- ABREU, R. D.; MORAIS, C. A. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 536-540, 2010.
- AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S. AGUIAR, R. M. Reciclagem Química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, No 2, p. 315-319, 2004.
- ALMEIDA, E.; SECCHI, A. R. Dynamic optimization os a FCC converter unit: numerical analysis. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 01, p. 117-136, 2011.
- ANDRADE, R. H. P. Terras raras. In: LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. **Sumário Mineral 2015**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 35, 2015, p. 108-109.
- BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Spent NiMH batteries – The role of selective precipitaton in the recovery of valuable metals. **Journal of Power Sources**, 193, p. 914-923, 2009.
- BUSCA, G.; RIANI, P.; GARBARINO, G.; ZIEMACKI, G.; GAMBINO, L.; MONTANARI, E.; MILLINI, R. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 176-186, 2014.
- CAMESELLE, C., REDDY, K.R. Development and enhancement of electro-osmotic flow for the removal of contaminants from soils. **Electrochimica Acta**, v. 86, p. 10–22, 2012.
- CARDOSO, L. C. **Petróleo: do Poço ao Posto**. Rio de Janeiro: Qualitymark, 2005.
- CRANS, D. C., SMEE, J. J., GAIDAMAUSKAS, E., YANG, L., The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 849-902, 2004.
- ELICKER, C., SANCHES, P. J., CASTAGNO, K R. L. Electroremediation of Heavy Metals in Sewage Sludge. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 365-371, 2014.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos - Um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian , 2004.
- HERRMANN, H.; NOLDE, J.; BERGER, S.; HEISE, S. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 213-238, 2016.
- IBRAHIM, T.M.M., EL-HUSSAINI, O.M. Production of anhydrite–gypsum and recov-

ery of rare earths as a by-product. **Hydrometallurgy**, v. 87, p. 11–17, 2007.

INNOCENZI, V.; VEGLIÒ, F. Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. **Journal of Power Sources**, v. 211, p. 184-191, 2012.

INNOCENZI, V.; FERELLA, F.; MICHELIS, I.D.; VEGLIÒ, F. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 24, p. 92-97, 2014.

JHA, M. K., KUMARI, A., PANDA, R., KUMAR, J. R., YOO, K., LEE, J. Y. Review on Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Metals. **Hydrometallurgy**, 161, p. 77-101, 2016.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MOTAGHED, M.; MOUSAVI, S. M.; RASTEGAR, S. O.; SHOJAOSADATI, S. A. Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using *Bacillus megaterium* as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization. **Biore-source Technology**, v. 171, p. 401-409, 2014.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. Houston: NACE, 1974.

PROVAZI, K.; CAMPOS, B. A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. **Waste Management**, v. 31, p. 59-64, 2011.

OTTOSEN, L.M. Electrokinetics in the removal of metal ions from soils. In: G. Kreysa, K.-I. Ota, R.F. Savinell (Eds.). **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**, p. 742–746, 2014.

ROCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. R. “Terras Raras: Situação Atual e Perspectivas”. **BNDES Setorial**, v. 35, p. 369-420, 2012.

RYU, B.G., PARK, G.Y., YANG, J.W., BAEK, K. Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil. **Separation and Purification Technology**, v. 79, p. 170–176, 2011.

SHAHRABI-FARAHANI, M.; YAGHMAEI, S.; MOUSAVI, S. M.; AMIRI, F. Bioleaching of heavy metals from a petroleum spent catalyst using *Acidithiobacillus thiooxidans* in a slurry bubble column bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 41-49, 2014.

SOUZA-AGUIAR, E. F., TRIGUEIRO, F. E., ZOTIN, F. M. Z. The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, 218-219, p. 115-122, 2013.

SZKLO, A., ULLER, V.C. **Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

VALT, R. B. G. **Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo**. 2012, 119f. Tese (Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

VALT, R. B. G.; DIÓGENES, A. N.; SANCHES, L. S.; KAMINARI, N. M. S.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A. Acidic removal of metals from fluidized catalytic cracking catalyst waste assisted by electrokinetic treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n.02, p. 465-473, 2015.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. Tradução de A. Gimeno. 5. ed. São Paulo: Ed. Mestre Jou, 1981.

APÊNDICE I – CÁLCULO DO CONSUMO DE ENERGIA

Bombeamento da solução de remediação

Utilizando as Equações 13 e 14 e os dados da TABELA 2, temos:

$$V_p = \frac{\pi}{6} (65,37 \times 10^{-6})^3 m^3 (1 - 0,23) = 1,126 \times 10^{-13} m^3$$

$$A_p = 1580 kg m^{-3} \frac{\pi}{6} (65,37 \times 10^{-6})^3 m^3 40,08 \times 10^{-3} m^2 kg^{-1} = 9,262 \times 10^{-6} m^2$$

Aplicando estes valores na Equação 12:

$$\psi = \pi \frac{\left(\frac{1,126 \times 10^{-13} \times 6}{\pi} m^3 \right)^{(2/3)}}{9,262 \times 10^{-6} m^2} = 1,218 \times 10^{-3}$$

A velocidade aparente é calculada pela vazão média de solução medida durante experimento sobre a área da câmara de remediação:

$$V_o = \frac{8,472 \times 10^{-9} m^3 s^{-1}}{7,088 \times 10^{-3} m^2} = 1,195 \times 10^{-3} m s^{-1}$$

A viscosidade da solução foi aproximada por uma média ponderada da viscosidade da água (0,001 Pa s) e do ácido sulfúrico puro (0,0267 Pa s). Para solução de 1 mol/L, temos:

$$\mu_s = ((1 - 0,0533)1 + 0,0533 \times 26,7) 10^{-3} = 2,37 \times 10^{-3} Pa s$$

Com os demais dados fornecidos pela TABELA 2, calculamos a perda de carga no leito pela Equação 10.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 (1 - 0,23)^2 \times (2,37 \times 10^{-3}) Pa s \times 1,195 \times 10^{-3} m s^{-1}}{0,23^3 \times (1,22 \times 10^{-3})^2 \times (65,37 \times 10^{-6} m)^2} = 3266,6 MPa m^{-1}$$

Para o cálculo da energia consumida, multiplica-se este valor pela vazão de solução, Equação 9.

$$H = 3266,6 \times 10^6 Pa m^{-1} \times 8,472 \times 10^{-9} m^3 s^{-1} = 27,68 W m^{-1}$$

Sabendo que cada 22 cm de leito possuem aproximadamente 0,6 kg de catalisador, considerando um leito de 1 m proporcional e 48 h de experimento:

$$Consumo bombeamento = 27,68 W m^{-1} 48 h \frac{0,22 m}{0,6 kg} = 487,08 W h kg^{-1}$$

Potencial elétrico

A potência fornecida pelo equipamento durante o experimento foi calculada pela Equação 15.

$$Pot = 11,0 V 0,0969 A = 1,066 W$$

A energia consumida durante o tempo do experimento, tomando como base 1 kg de Ecat é:

$$\text{Consumo Potencial Elétrico} = \frac{1,066 \text{ W } 48 \text{ h}}{0,600 \text{ kg}} = 85,29 \text{ W h kg}^{-1}$$

Agitação

Conhecendo a potência máxima do motor equipamento (ANEXO I) a rotação utilizada, a potência consumida pela agitação durante precipitação seletiva (Pot_{AgPS}) foi considerada proporcional:

$$Pot_{AgPS} = \frac{750 \text{ rpm}}{1500 \text{ rpm}} 1,5 \text{ W} = 0,75 \text{ W}$$

Porém, este valor é referente à agitação de 0,6 litro de solução. Alterando a base para massa de catalisador (TABELA 7) e multiplicando pelo tempo total do experimento, temos o consumo da agitação:

$$\text{Consumo Ag PS Remediação} = \frac{0,75 \text{ W}}{0,6 \text{ l}} \times 1,33 \text{ h} \times 2,3 \text{ l kg}^{-1} = 3,83 \text{ Wh kg}^{-1}$$

$$\text{Consumo Ag PS Lixiviação} = \frac{0,75 \text{ W}}{0,6 \text{ l}} \times 2,6 \text{ h} \times 6,3 \text{ l kg}^{-1} = 20,48 \text{ Wh kg}^{-1}$$

Da mesma forma, para a agitar a mistura Ecat – solução ácida na lixiviação, foi calculada a potência de agitação (Pot_{AgLix}) proporcional:

$$Pot_{AgLix} = \frac{1250 \text{ rpm}}{1500 \text{ rpm}} 1,5 \text{ W} = 1,25 \text{ W}$$

Este valor é referente à agitação de mistura contendo 0,3 kg de Ecat. Calculando o consumo de energia.

$$\text{Consumo Ag Lixiviação} = \frac{1,25 \text{ W}}{0,3 \text{ kg}} 3,67 \text{ h} = 15,28 \text{ Wh kg}^{-1}$$

Aquecimento

Conhecendo a temperatura da chapa durante o processo de aquecimento (aquecimento Lix e PS Rem) e a temperatura média utilizada durante experimento (Manutenção T Lix) e o consumo de potência máxima da chapa de aquecimento do equipamento (ANEXO I), considerou-se a potência consumida o valor proporcional à temperatura lida. Foi também considerada proporcionalmente apenas a área da chapa em contato com o becker.

$$Pot\ aquecimento\ Lix = \frac{440\ ^\circ C}{500\ ^\circ C} 1000\ W \frac{0,0123\ m^2}{0,0324\ m^2} = 333,31\ W$$

$$Pot\ Manuten\c{c}o\ T\ Lix = \frac{290\ ^\circ C}{500\ ^\circ C} 1000\ W \frac{0,0123\ m^2}{0,0324\ m^2} = 219,68\ W$$

$$Pot\ PS\ Rem = \frac{300\ ^\circ C}{500\ ^\circ C} 1000\ W \frac{0,00665\ m^2}{0,0324\ m^2} = 123,10\ W$$

A energia foi calculada multiplicando a pot\u00eancia pelo tempo de cada etapa e alterou-se para base de 1 kg de Ecat.

$$Consumo\ aquecimento\ Lix = \frac{333,31\ W\ 0,67\ h}{0,3\ kg} = 740,69\ Wh\ kg^{-1}$$

$$Consumo\ experimento\ Lix = \frac{219,68\ W\ 3\ h}{0,3\ kg} = 2196,81\ Wh\ kg^{-1}$$

$$Consumo\ PS\ Rem = \frac{123,10\ W\ 2,3\ l\ kg^{-1}}{0,6\ l} = 117,97\ Wh\ kg^{-1}$$

ANEXO I – DADOS TÉCNICOS DO AGITADOR C-MAG HS7 (IKA® LABORATORY EQUIPMENT)

Technical Data	
Number of stirring positions	1
Stirring quantity max. per stirring position (H ₂ O) [l]	10
Motor rating output [W]	1.5
Direction of rotation	left
Speed control	scale 0 - 6
Speed range [rpm]	100 - 1500
Stirring bar length max. [mm]	80
Heat output [W]	1000
Heating temperature range [°C]	50 - 500
Heat control	LED
Heating rate heating plate [K/min]	5
Connection for ext. temperature sensor	ETS-D5
Fixed safety circuit [°C]	550
Set-up plate material	ceramic
Set-up plate dimensions [mm]	180 x 180
Dimensions (W x H x D) [mm]	220 x 105 x 330
Weight [kg]	5
Permissible ambient temperature [°C]	5 - 40
Permissible relative humidity [%]	80
Protection class according to DIN EN 60529	IP 21
Voltage [V]	230 / 120 / 100
Frequency [Hz]	50/60
Power input [W]	1020
Ident. No.	0003581232