UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FFCLRP – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Recuperação de terras raras contidas em catalisadores exauridos
utilizados no craqueamento do petróleo (FCC), e em pós-fosfóricos de
lâmpadas fluorescentes descartadas”**

Douglas Luís da Silva

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências,
Área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO – SP

2017

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Recuperação de terras raras contidas em catalisadores exauridos
utilizados no craqueamento do petróleo (FCC), e em pó-fosfórico de
lâmpadas fluorescentes descartadas”**

Douglas Luís da Silva

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da USP, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências,
Área: **Química**.

RIBEIRÃO PRETO – SP

2017

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

Ficha Catalográfica

Silva, Douglas Luisda

Recuperação de terras raras contidas em catalisadores exauridos utilizados no craqueamento do petróleo (FCC), e em pós-fosfóricos de lâmpadas fluorescentes descartadas. Ribeirão Preto, 2017.

89 p. : il. ; 30 cm

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/ USP. Área de Concentração: Química.

Orientador: Serra, Osvaldo Antonio.

1. Recuperação. 2. Catalisador Exaurido FCC. 3. Extração 4. Terras Raras.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: SILVA, Douglas Luisda

Título: Recuperação de terras raras contidas em catalisadores exauridos utilizados no craqueamento do petróleo (FCC), e em pós-fosfóricos de lâmpadas fluorescentes descartadas.

Dissertação apresentada a Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: Química.

Aprovado em: __/__/__

Banca examinadora:

Prof.Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof.Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof.Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho minha família, meus pais Célia e José Carlos, que sempre me aconselham para sempre tomar o melhor caminho. Dedico também a minha irmã Débora Luiza, que sempre me incentivou ao longo deste processo. Sou muito grato com amor, admiração e gratidão pela compreensão, carinho, presença e total apoio.

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda proteção e as bênçãos colocadas em minha vida.

Ao prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra pelos ensinamentos, contribuindo para o meu conhecimento científico e intelectual.

A prof. Dra. Yassukolamamoto por ter me dado a primeira oportunidade no laboratório de bioinorgânica e ter o primeiro contato com a ciência.

À Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto pela realização do curso de mestrado.

A minha namorada Daniella por sempre me incentivar e apoiar neste trabalho.

Aos amigos do laboratório de Terras Raras Dr. Jader Barbosa, Dr. Paulo Cesar, Dr. Leandro, Dra. Juliana Fonseca, Tamires, Alexandre e Ayla por terem ajudado com que precisasse e por tornar o nosso espaço de trabalho em um ambiente harmonioso.

Aos amigos do Laboratório de bioinorgânica Dr. Isaltino A. Barbosa, Me. Fabrício Bortolucci, Me. Lucas Dimarô, Amanda, Cyntia, Roxane pela companhia por favorecer altas risadas bem como os amigos do programa de pós-graduação.

Ao técnico Claudio por ser sempre prestativo e dedicado em toda ajuda que precisei, e também pelas risadas.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

*“Só é digno da liberdade, como da vida,
aquele que se empenha em conquistá-la”*

Johann Goethe

RESUMO

SILVA, Douglas Luisda. **Recuperação de terras raras contidas em catalisadores exauridos utilizados no craqueamento do petróleo (FCC), e em pós-fosfóricos de lâmpadas fluorescentes descartadas**. 2017. 89 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Filosofia e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2017.

As zeólitas sintéticas contendo terras raras (TR) são os componentes principais de catalisadores FCC (*FluidCatalyticCracking*) empregados no craqueamento do petróleo e a porcentagem de TR nestes catalisadores pode chegar a 5%. As TR são adicionadas às zeólitas tipo Y para melhorar sua estabilidade térmica e hidrotérmica durante o processo de refino do petróleo. A produção brasileira destes catalisadores está em torno de 25 mil toneladas por ano, necessitando, para tanto, de 900 toneladas de óxido de lantânio no mesmo período. Atualmente, a China é responsável por 90% da produção e comercialização mundial das TR. Desde 2010, a China controla os preços das mesmas (ao final de 2011 chegou a elevar o preço do lantânio em mais de 20 vezes), bem como reduziu substancialmente sua cota de exportação. É nesse contexto que surge a necessidade da reciclagem de materiais que possuem TR em sua constituição, como é o caso dos catalisadores FCC provenientes do craqueamento do petróleo. Outra fonte que merece destaque, tendo sido igualmente explorada neste trabalho, é os pós-fosfóricos responsáveis por gerar a luz branca em lâmpadas fluorescentes. Atualmente a Rhodia, do grupo Solvay, já iniciou a recuperação das TR em pós-fosfóricos. As principais TR utilizadas em lâmpadas fluorescentes são La, Ce, Eu, Tb e Y, encontrados nos compostos $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ e $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$. Os elementos Eu, Tb e Y têm alto valor agregado, representando de 5 a 20% em massa dos pós-fosfóricos. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia economicamente viável e, sobretudo, com baixa utilização e produção de substâncias perigosas para a separação e recuperação de íons de TR contidos na zeólita tipo Y, componente dos catalisadores FCC desativados, previamente empregados no craqueamento de petróleo, bem como em lâmpadas fluorescentes. Inicialmente, realizou-se a caracterização preliminar dos componentes dos catalisadores FCC desativados. Posteriormente, buscou-se o desenvolvimento de metodologias de separação química para obtenção dos elementos de TR e caracterização dos mesmos por diversas técnicas, tais como espectroscopia de fotoluminescência, fluorescência de Raios-X, titulometria de complexação, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho.

Palavras chaves: Recuperação, Catalisador Exaurido FCC, Extração, Terras Raras.

ABSTRACT

SILVA, Douglas Luisda. **Recovery of rare earth elements from exhausted cracking catalysts (FCC) and from phosphoric powders of fluorescent lamps**. 2017. 89 f. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Filosofia e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 2017.

Synthetic zeolites containing rare earths (RE) are the major components of FCC (Fluid Catalytic Cracking) catalysts used in petroleum cracking, where the percentage of such elements is about 5%. RE ions improve the thermal and hydrothermal stability of zeolites-Y during the petroleum refining process. The Brazilian production of these catalysts is around 25 thousand tons per year, requiring 900 tons of lanthanum oxide in the same period. Currently, China is responsible for 90% of the world production and market of RE. Since 2010, China controls the prices of RE elements and substantially reduced the exportation quota. For instance, by the end of 2011 the price of lanthanum was risen by more than 20 times. In this context, the search for recycling materials that have rare earths in their constitution becomes crucial, as is the case of the FCC catalysts from the cracking of petroleum. Another source that deserves significant attention is the phosphoric powders that generate white light in fluorescent lamps, which were also investigated in this work. Rhodia from the Solvay group has already begun the recovery of rare earths in phosphoric powders. The main RE used in fluorescent lamps are La, Ce, Eu, Tb and Y, which occur as $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ and $LaPO_4:Ce^{3+}$, Tb^{3+} . Eu, Tb and Y are high-value elements, representing by 5 – 20% of the total mass of phosphoric powders. Therefore, the aim of this work was to develop economically feasible and environmental friendly methodologies for the separation and recovery of RE ions from zeolite-Y in deactivated FCC catalysts and from fluorescent lamp phosphors. To this end, we firstly performed a preliminary characterization of the components of deactivated FCC catalysts. The following steps comprised the development of chemical separation methodologies to obtain rare earth elements and their characterization by several techniques such as photoluminescence spectroscopy, X-ray fluorescence, complexation titration, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy.

Keywords: Recovery, Exhausted FCC Catalyst, Lamps, Extraction, Rare Earths.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Ilustração da tabela periódica com destaque para TR. 1
- Figura 2.** Variação do raio iônico das TR trivalentes com o aumento do número atômico..... 5
- Figura 3.** Mecanismo simplificado da formação das resinas de troca iônica. Resina ácido fraco (a); Resina ácido forte (b); Resina base fraca (c). 18
- Figura 4.** Representação da estrutura da Zeólita tipo Y 20
- Figura 5.** Materiais que compõe o catalisador FCC..... 22
- Figura 6.** Ácidos orgânicos utilizados na complexação dos íons metálicos.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.** Gráfico da eficiência de extração de TR do catalisador FCC em função da concentração de ácido malônico a 85 °C.**Erro! Indicador não definido.**
- Figura 8.** Extração com ácido cítrico em relação à variação da concentração do ácido 0,1 – 0,4 mol L⁻¹ à temperatura de 85 °C... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 9.** Evolução da eficiência de extração de TR de 5,0 g do catalisador exaurido com respeito à variação do volume da resina a temperatura de 80 °C, volume total de 500 mL **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 10.** Difratoograma do óxido obtido através da extração utilizando ácido cítrico e do padrão de óxido de lantânio..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 11.Espectro de fluorescência de raios-X (EDS) do óxido obtido na extração de terras raras do catalisador FCC utilizando ácido cítrico.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 12.Espectro de infravermelho do ácido oxálico recuperado da solução residual..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 13. Difrátograma do óxido obtido da extração do pó fosfórico utilizando ácido cítrico. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 14. Análise de EDS do óxido obtido da extração de TR do pó fosforico utilizando ácido cítrico. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 15.Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$) (a) do sólido recuperado do pó fosfórico (b) do resíduo resultante da extração e do pó fosfórico antes da extração (c) **Erro! Indicador não definido.**

Figura 16. Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$) dos padrões de európio com topo, triton, solução tampão acetato/ácido acético pH 3,5, em diversas concentrações **Erro! Indicador não definido.**

Figura 17.Curva padrão para quantificação do európio**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos de TR e dos respectivos íons tripositivos	4
Tabela 2. Alguns minerais contendo TR, fórmula química correspondente e sua respectiva porcentagem em massa de TR	8
Tabela 3. Produção mundial e reservas de TR (estimativa 2016)	11
Tabela 4. TR utilizadas por aplicação e sua respectiva porcentagem individual (com relação ao total de TR)	13
Tabela 5. Diâmetro das lâmpadas tubulares comerciais.....	27
Tabela 6. Composição inicial do catalisador obtida por fluorescência de raios-x	Erro! Indicador não definido.
Tabela 7. Rendimento das extrações de TR do catalisador FCC	Erro! Indicador não definido.
Tabela 8. Rendimento da extração de acordo com a temperatura (0,2 mol L ⁻¹ ácido cítrico e 0,2 mol L ⁻¹ ácido sulfúrico).....	Erro! Indicador não definido.

Tabela 9. Variação da eficiência de extração com a concentração do ácido sulfúrico em presença de ácidos orgânicos**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 10. Rendimento das extrações com EDTA variando o pH de 3 - 5... **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 11. Pureza da extração utilizando diferentes ácidos e resina de troca iônica.....**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 12. Massa de extração de TR em % em relação a massa do pó fosfórico da lâmpada T10 utilizando ácido cítrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e variando a concentração de H_2SO_4 de $0,2 - 0,8 \text{ mol L}^{-1}$ **Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DRX: Difração de Raios-X

FCC: *FluidCatalyticCracking*

EDS: Sistema de energia dispersiva

EDTA: Ácido etilenodiaminotetra-acético

Httfa: Tenoiltrifluoroacetona

IR: Infravermelho

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

Ln: Lantanídeos

Topo: Óxido de trioctilfosfina

TR: Terras Raras

Triton® X100: 4-(1,1,3,3-Tetrametilbutil)fenil-polietilenoglicol

Z: Número atômico

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
1.1.	Terras Raras.....	1
1.1.1.	Obtenção das TR	7
1.2.	Mineração Urbana	11
1.3.	Tipos de extração	14
1.3.1.	Agentes quelantes.....	15
1.3.2.	Resinas de troca iônica	16
1.3.2.1	Tipos de resina.....	17
1.3.2.2.	Resinas catiônicas.....	18
1.4.	Zeólitas	19
1.4.1.	Destinação dos catalisadores desativados.....	23
1.5.	Pós- fosfóricos	26
2.	Objetivo	28
3.	Parte Experimental	Erro! Indicador não definido.

3.1. Reagentes	Erro! Indicador não definido.
3.2. Equipamentos.....	Erro! Indicador não definido.
3.3. Extração de TR por lixiviação com ácidos orgânicos e ácido sulfúrico.....	31
3.4. Avaliação do efeito da temperatura na extração de TR utilizando ácido cítrico	Erro! Indicador não definido.
3.5. Avaliação do efeito do pH na extração de TR utilizando EDTA....	Erro! Indicador não definido.
3.6. Extração de TR em amostras de pó-fosfórico	Erro! Indicador não definido.
3.7. Metodologia para recuperação do excesso de ácido oxálico da solução resultante da precipitação	Erro! Indicador não definido.
3.8. Caracterizações	Erro! Indicador não definido.
3.8.1. Difractometria de raios-X.....	Erro! Indicador não definido.
3.8.2. Energia dispersiva.....	Erro! Indicador não definido.
3.8.3. Espectroscopia vibracional	Erro! Indicador não definido.
3.8.4. Espectroscopia de luminescência	Erro! Indicador não definido.
3.8.5. Análise titimétrica.....	Erro! Indicador não definido.
3.8.6. Quantificação fluorométrica de Eu^{3+} em pó-fosfórico e nos materiais obtidos das extrações	Erro! Indicador não definido.
4. Resultados e discussão.....	Erro! Indicador não definido.
4.1. Avaliação do efeito da temperatura na extração.....	42
4.2. Lixiviação por extração em meio ácido.	Erro! Indicador não definido.

4.3. Extração de TR utilizando EDTA variando-se o pH	Erro! Indicador não definido.
4.4. Resina de troca iônica	Erro! Indicador não definido.
4.5. Análise de DRX e EDS.....	Erro! Indicador não definido.
4.6. Análise titrimétrica	Erro! Indicador não definido.
4.7. Análise de infravermelho (IR) para ácido oxálico recuperado	Erro! Indicador não definido.
4.8. Extração realizada em pó fosfórico de lâmpadas descartadas	Erro! Indicador não definido.
4.8.1. Análise de difração de raios-X e EDS.....	57
4.8.2. Determinação de európio.....	59
4.8.3. Quantificação de európio nos óxidos resultantes da extração	Erro! Indicador não definido.
5. Conclusão	Erro! Indicador não definido.
6. Referências bibliográficas	29

1. Introdução

1.1. Terras Raras

As terras raras (TR) são constituídas por 17 elementos da tabela periódica. De acordo com a comissão de nomenclatura em química inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estes elementos estão compreendidos entre os elementos de número atômicos de 57 a 71, lantânio (La) ao lutécio (Lu), denominados de lantanídeos (Ln), incluindo ainda escândio (Sc) e ítrio (Y) (CONNELLY, 2005; BÜNZLI, 2013; MASSARI; RUBERTI, 2013; de SOUSA FILHO; SERRA, 2014). A **Figura 1** ilustra a tabela periódica com destaque para as TR.

1 H hydrogen 1.008 (1.0078, 1.0082)																	2 He helium 4.0026						
3 Li lithium 6.94 (6.938, 6.967)	4 Be beryllium 9.0122	Key: <div>atomic number Symbol name elemental atomic weight standard atomic weight</div>																13 B boron 10.81 (10.806, 10.821)	14 C carbon 12.011 (12.009, 12.012)	15 N nitrogen 14.007 (14.005, 14.008)	16 O oxygen 15.999 (15.995, 16.005)	17 F fluorine 18.998 20.180	18 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305 (24.304, 24.307)	19 K potassium 39.098 40.078(4)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904 (79.901, 79.907)	36 Kr krypton 83.798(2)				
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29						
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38, 204.39	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon					
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids		104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson					
57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97									
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium									

Figura 1. Ilustração da tabela periódica com destaque para TR.

O termo “terras raras” empregado para denominar estes elementos pode induzir a possíveis conclusões erradas, levando ao entendimento que estes elementos são raros e são basicamente terras. No entanto, os elementos de TR são encontrados com relativa abundância na crosta terrestre, muitos destes podendo ser comparados a elementos de transição. O cério (Ce), lantânio (La) e neodímio (Nd), por exemplo, são mais abundantes do que cobalto (Co), níquel (Ni) e chumbo (Pb). Além disso, as TR menos abundantes, como túlio (Tm; 0,5 ppm) e lutécio (Lu; 0,8 ppm), são mais facilmente encontradas na crosta terrestre do que a prata (Ag; 0,07 ppm) e bismuto (Bi; 0,008 ppm), bem como os outros metais do grupo da platina (Pt) (ARMELAO et al., 2010; BÜNZLI, 2013; MASSARI; RUBERTI, 2013).

O termo “rara” deve-se, portanto, ao fato de tais elementos terem sido inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, e por possuírem um processo de separação bastante complexo e exaustivo (ABRÃO, 1994; de SOUSA FILHO; SERRA, 2014;). Já o termo “terra” é referente ao fato destes elementos terem sido obtidos, no início da sua descoberta, na forma de óxido, tendo em vista que, de acordo com a nomenclatura arcaica, o termo terras significa, de maneira geral, óxidos metálicos. Os óxidos dos elementos dos grupos alcalinos e alcalinos terrosos também eram comumente chamados de terras (ABRÃO, 1994; de SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

As TR são encontradas no estado de oxidação 3+. Porém, existem algumas exceções, como por exemplo, o Ce e o Eu, que podem ser encontrados, respectivamente, nos estados de oxidação 4+ e 2+ (BÜNZLI, 2013; de SOUSA FILHO; SERRA, 2014;). Nos compostos de lantanídeos

trivalentes(**Tabela 1**), os orbitais $4f$ estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$, isto faz com que tenham extensão radial limitada e não participem das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Considerando estas características, os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico(COTTON, 2006; BÜNZLI, 2013; de SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos de TR e dos respectivos íons tripositivos

Elementos	Símbolos	Z	Configurações	
			TR	TR ³⁺
Escândio	Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]
Ítrio	Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]
Lantânio	La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]
Cério	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
Praseodímio	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
Neodímio	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
Promécio	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
Samário	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
Európio	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
Gadolínio	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
Térbio	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
Disprósio	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
Hólmio	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
Érbio	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
Túlio	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
Ítérbio	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
Lutécio	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

Adaptado de COTTON, 2006.

Um fenômeno importante intrínseco às TR, considerando a configuração eletrônica, é a diminuição contínua do raio iônico no decorrer do período, sendo

o La^{3+} , com raio iônico 116 pm e o Lu^{3+} 98 pm, para o número de coordenação 8 (SHANNON, 1976). Este fenômeno é denominado “contração lantanídica” (ATKINS; SHRIVER, 2010; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013) e sua principal causa pode ser justificada pelo efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear efetiva, devido a uma baixa blindagem dos elétrons mais externos $5s$ e $5p$ (nos cátions) e $6s$ e $5d$ (nos átomos) pelos elétrons dos orbitais $4f$. A atração eletrostática nuclear se sobrepõe a repulsão eletrônica dos orbitais f , fazendo com que os elétrons dos orbitais mais externos sejam facilmente atraídos pelo núcleo, reduzindo, portanto, o raio iônico ou atômico ao longo da série (**Figura 2**) (BÜNZLI, 2013; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Figura 2. Variação do raio iônico das TR trivalentes com o aumento do número atômico.

Adaptado de JIA, 1991.

Dessa maneira, observa-se uma pequena mudança nas propriedades químicas dos íons lantanídeos. Por exemplo, como consequência da contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série, formando-se complexos com número de coordenação de 8 - 9 até 12, (ABRÃO, 1994; KANAZAWA; KAMITANI, 2006; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013; de SOUSA FILHO; SERRA, 2014). À medida que se avança na série dos lantanídeos (do La ao Lu), o número de coordenação diminui. Por formarem cátions com alta razão carga/raio, as TR mostram uma preferência por ligantes duros segundo a classificação de Pearson, o que explica a sua ocorrência natural na forma de fosfatos, carbonatos e fluorocarbonatos (GREENWOOD; EARNSHAW, 1984; LEE, 1999; COTTON, 2006; ATKINS; SHRIVER, 2010; de SOUSA FILHO e SERRA, 2014).

Os íons TR^{3+} são paramagnéticos com exceção dos íons Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos (ARMELAO et al., 2010). Nos compostos com íons TR trivalentes, pode-se observar luminescência, atribuída às transições $f-f$ (MA; WANG, 2010). Devido ao fato de os elétrons $4f$ situarem-se na parte interna do átomo, as transições eletrônicas são pouco afetadas pelos ligantes. Como resultado, os espectros são formados por bandas muito estreitas com pouca variação de energia. As transições $f-f$ são proibidas por Laporte, sendo geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microssegundos a milissegundos (ARMELAO et al., 2010; CHEN et al., 2010; MA; WANG, 2010; de SOUSA FILHO; SERRA, 2014;).

Transições ópticas $4f-5d$ também são possíveis e originam bandas muito mais intensas e largas que as transições tipo $f-f$ (ARMELAO et al., 2010; CHEN et al., 2010; MA; WANG, 2010). A luminescência azul do Eu^{2+} ($4f^7$)

é um exemplo deste tipo de transição. A luminescência por excitação direta do íon lantanídeo geralmente é pouco eficiente, devido às baixas absorvidades molares. Para se obterem altas intensidades de luminescência, comumente utiliza-se um ligante que absorva a radiação de excitação e seja capaz de transferir energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência (ARMELAO et al., 2010; CHEN et al., 2010; MA; WANG, 2010). Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central. Este efeito é conhecido como “efeito antena”. A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química e física do ligante coordenado ao íon lantanídeo (ARMELAO et al., 2010; MA; WANG, 2010).

Considerando as propriedades químicas das TR, estes elementos possuem uma vasta gama de aplicações tais como a fabricação de ímãs, materiais luminescentes (displays de celulares, lâmpadas), cerâmicas, ligas metálicas, marcadores biológicos, catalisadores, entre outras aplicações, que são de grande utilidade para a sociedade (CASTOR; HEDRICK, 2006; BINNEMANS et al., 2013; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013; de SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

1.1.1. Obtenção das TR

Estima-se que na crosta terrestre exista aproximadamente 0,01% de TR, as quais podem ser encontradas em diversos minérios. De acordo com a literatura, estima-se que atualmente existem mais de 250 minérios catalogados,

alguns dos quais listados na **Tabela 2**(KANAZAWA; KAMITANI, 2006; HURST, 2010; SERRA, 2011; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Tabela 2. Alguns minerais contendo TR, fórmula química correspondente e sua respectiva porcentagem em massa de TR

Mineral	Fórmula química	TR massa%
Aesquenita	$(\text{Ln,Ca,Fe,Th})(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$	36
Allanita	$(\text{Ca,Ln})_2(\text{Al,Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	30
Anatase	TiO_2	3
Ancelita	$\text{SrLn}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	46
Apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$	19
Bastnasita	LnCO_3F	76
Brannerita	$(\text{U,Ca,Ln})(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_6$	6
Britolita	$(\text{Ln,Ca})_5(\text{SiO}_4,\text{PO}_4)_3(\text{OH,F})$	62
Cerianita	$(\text{Ce,Th})\text{O}_2$	81
Queralita	$(\text{Ln,Ca,Th})(\text{P,Si})\text{O}_4$	5
Curquita	$\text{YPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44
Eudialita	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6(\text{Fe,Mn})_3\text{Zr}_3(\text{Si,Nb})\text{Si}_{25}\text{O}_{73}(\text{OH,Cl,H}_2\text{O})_5$	10
Euxenita	$(\text{Ln,Ca,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$	<40
Fergusonita	$\text{Ln}(\text{Nb,Ti})\text{O}_4$	47
Florencita	$\text{LnAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	32
Gadolinita	$\text{LnFeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	52

Continua

		<i>Continuação</i>
Huangoita	$\text{BaLn}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	38
Hidroilbastinasita	$\text{LnCO}_3(\text{OH},\text{F})$	75
Kainosita	$\text{Ca}_2(\text{Y},\text{Ln})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	38
Loparita	$(\text{Ln},\text{Na},\text{Ca})(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$	36
Monazita	$(\text{Ce},\text{La},\text{Nd}\dots,\text{Th})\text{PO}_4$	71
Mosandrita	$(\text{Ca},\text{Na},\text{Ln})_{12}(\text{Ti},\text{Zr})_2\text{Si}_7\text{O}_{31}\text{H}_6\text{F}_4$	<65
Parisita	$\text{CaLn}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	64
Samarskita	$(\text{Ln},\text{U},\text{Fe})_3(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_5\text{O}_{16}$	12
Synchisita	$\text{CaLn}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	51
Thalenita	$\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$	63
Xenotima	$(\text{Y},\text{Dy},\text{Er}\dots)\text{PO}_4$	61
Yttrotantalita	$(\text{Y},\text{U},\text{Fe})(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_4$	<24

Adaptado de CASTOR e HEDRICK (2006).

Embora estes elementos sejam relativamente abundantes, encontram-se muito dispersos sendo a maioria dos minérios de TR escassa e de difícil extração. Dentre os principais minerais de interesse comercial (minérios) encontram-se monazita, bastnasita e xenotima, sendo os dois primeiros os mais importantes, correspondendo aproximadamente a 90% da produção de TR (ABRÃO, 1994; ABREU; MORAIS, 2010; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). A monazita e bastnasita são os minérios que contêm em sua composição, principalmente, as terras raras mais leves, conhecidas como o grupo do cério. Já a xenotima contém predominantemente ítrio e as terras raras

mais pesadas (ABRÃO, 1994; JORDENS; KANAZAWA; KAMITANI, 2006; CHENG; WATERS, 2013; GOLEV et al., 2014).

O minério de TR mais explorado pelas grandes empresas é a monazita, constituindo-se essencialmente de um ortofosfato de TR com 71% destes elementos em sua composição (**Tabela 2**), com significativa presença de tório (pode variar de 0,1 a 10%) e quantidades menores de urânio (até 1,5%). A distribuição dos elementos é tal que La, Ce, Pr, Nd e Sm contribuem com mais de 90%, e o restante é constituído por TR mais pesadas.

De maneira geral, o cério e o lantânio são os elementos mais abundantes na crosta terrestre entre os lantanídeos. As propriedades nucleares fazem com que os elementos de número atômico par sejam mais abundantes que os de número atômico ímpar, resultado de maior estabilidade nuclear associada aos números pares de prótons. Numa avaliação para a abundância média na crosta terrestre, o Y se aproxima do La. As TR leves estão em maior disponibilidade do que as pesadas ou do que o Y. Neodímio, por exemplo, é mais abundante do que seu vizinho o Pr (Z=59) (SERRA, 2011; CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012).

Dos muitos minerais contendo TR, entre aqueles que apresentam interesse comercial (minérios), além da monazita estão: bastnasita, xenotima, gadolinita, alanita, euxenita e apatita. Outros minerais que poderão se transformar em futuras fontes potenciais para as TR são perovskita, fluorita e zircão (zirconita), os quais já são processados para o aproveitamento de outros elementos, as TR podendo ser recuperadas como subproduto (ABRÃO, 1994; KANAZAWA; KAMITANI, 2006).

1.2. Mineração Urbana

É sabido que a China é a maior produtora e exportadora de TR no mundo, com uma produção de aproximadamente 90% do total mundial. Grande parte desta produção (cerca de 70%) é consumida pela China e o restante é destinado às exportações (HURST, 2010; HUMPHRIES, 2013; MASSARI; RUBERTI, 2013;GOLEV et al., 2014). A **Tabela 3** mostra a produção e as reservas de TR dos principais países em toneladas.

Tabela 3. Produção mundial e reservas de TR (estimativa 2016)

País	Produção (ton métricas)	Reservas (ton métricas)
Estados Unidos		1.400.00
Austrália	14.000	3.400.000
Brasil	1.100*	22.000.000
China	105.000	44.000.000
Índia	1.700	6.900.000
Rússia	3.000	18.000.000
Tailândia	800	Não avaliado
Malásia	300	30.000
Outros Países	Não avaliado	24.496.000
Total Mundial (aproximado)	126.000	120.000.000

Adaptado de "REE - Rare Earth Elements - Metals, Minerals, Mining, Uses".

*informações recentes (<http://catalogodeminerao.com.br/artigo/cbmm-prepara-entrada-no-comercio-de-terras-raras.html>). – 16/10/2016), indicam que a CBMM tem capacidade para processar até 3000 ton/ano de monazita, no entanto até então apenas pequenas quantidades foram produzidas em sistema piloto.

Nos últimos 10 anos, a China vem controlando o mercado e variando os valores de TR, o que prejudica o fornecimento de TR e, conseqüentemente, as aplicações tecnológicas (HURST, 2010; BINNEMANS et al., 2013; HUMPHRIES, 2013; GUTIÉRREZ-GUTIÉRREZ et al., 2015). Para contornar este problema, alguns grupos de pesquisa ao redor do mundo vêm desenvolvendo pesquisa para se extrair estes elementos de materiais que foram descartados após seu tempo de vida. Este processo de mineração secundária tem o objetivo de desenvolver metodologias sustentáveis, economicamente viáveis e capazes de gerar produtos com alto grau de pureza para reutilização, seja para aplicação tecnológica em indústrias, seja nos laboratórios de pesquisa (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012; BINNEMANS et al., 2013; GOLEV et al., 2014; WU et al., 2014). No entanto, estima-se que, atualmente, a recuperação das TR nesses materiais é menor que 1% do total dos rejeitos (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). Tendo em vista a possibilidade de se aumentar a produção de materiais à base de TR, a mineração urbana se torna interessante. A **Tabela 4** mostra alguns produtos e dispositivos comerciais que contêm TR.

Tabela 4. TR utilizadas por aplicação e sua respectiva porcentagem individual (com relação ao total de TR)

Aplicação	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y
Imãs			23,4	69,4			2	0,2	5	
Ligas para baterias	50	33,4	3,3	10	3,3					
Metalurgia	26	52	5,5	16,5						
Catálise automotiva	5	90	2	3						
FCC	90	10								
Polimentos	31,5	65	3,5							
Aditivos para vidros	24	66	1	3						2
Luminóforos	8,5	11				4,9	1,8	4,6		69,2
Cerâmica	17	12	6	12						53

Adaptado de BINNEMANS et al. (2013).

Além das vantagens de contornar o problema de abastecimento, a mineração urbana contribui para a diminuição das atividades extrativas desses minérios em jazidas, desacelerando, deste modo, a degradação de grandes áreas em regiões onde há ocorrência TR. Desta forma, a mineração urbana tende a contribuir para a diminuição de problemas sociais e ambientais associados à exploração de TR (BINNEMANS et al., 2013; BINNEMANS; JONES, 2014; GOLEV et al., 2014).

1.3. Tipos de extração

Um dos maiores desafios na química das TR é encontrar metodologias para recuperação que sejam economicamente viáveis e sustentáveis, fazendo uso de condições de baixa temperatura e pressão, com reagentes que não causam danos ao meio ambiente e à saúde (GOLEV et al., 2014).

Atualmente, na indústria, para abertura dos minérios, utilizam-se grandes quantidades de ácidos inorgânicos ou bases fortes e altas temperatura (processos hidrometalúrgicos) ou processos de fusão, que consistem no uso de misturas de sais em temperaturas elevadas (processo pirometalúrgico) (MASSARI; RUBERTI, 2013; BINNEMANS; JONES, 2014; SHAHRABI-FARAHANI et al., 2014). Em seguida, para extração seletiva, utilizam-se agentes extratores, constituídos por moléculas que interagem com os íons presentes na solução, e solventes orgânicos. Este processo, muitas vezes, envolve compostos de custo elevado, tais como agentes quelantes, além da alta demanda para a extração.

Outros métodos podem ser utilizados para se extrair e separar as TR, utilizando-se meios levemente ácidos com moléculas orgânicas e resinas de troca iônica, para fracionamento dos íons presente no licor de lixiviação (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2004; FIGUEIRA, 2014; JHA et al., 2016).

1.3.1. Agentes quelantes

Os agentes quelantes mais utilizados para se extrair e separar as TR possuem oxigênio como doador como os ácidos carboxílicos (BÜNZLI, 2013). EDTA (Ácido etilenodiamintetraacético) e hidróxi-ácidos, como os ácidos cítrico e tartárico, podem ser empregados para a formação de complexos solúveis em água (ABRÃO, 1994; COTON, 2006; ATWOOD, 2013).

Um grupo de reagentes estudados para a separação das terras raras tem sido as β -dicetonas, como por exemplo, a acetilacetona. Uma característica bastante importante é a formação de complexos aniônicos como, por exemplo, $[TR(\beta\text{-dic})_4]^-$. Estas moléculas são solúveis em solventes orgânicos em que o fracionamento seletivo de TR é possível (COTON, 2006; ATWOOD, 2013; CHEN et al., 2010).

Complexos formados com ligantes monodentados também são possíveis, embora sejam menos estáveis que os quelantes, podendo gerar íons livres em solução. Dessa maneira, estes complexos podem ser utilizados em cromatografia utilizando-se resinas de troca iônica para o fracionamento das TR que, a seguir, podem ser precipitadas na forma de hidróxidos, sulfatos, oxalatos, entre outros (ATWOOD, 2013).

No entanto para separações em grandes quantidades a técnica mais utilizada é a extração por solventes, pois é possível separar e extrair os metais individualmente. Os principais extratores comerciais de TR são ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D2HEPA), ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil)fosfônico (Cyanex 272), ácido 2-etilhexil fosfônico mono 2 – etilhexilester (PC 88A), tributilfosfato(TBP), cloreto de trialquil-metil-amonio(Aliquat 336)(KUMAR et al., 2016).

1.3.2. Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são materiais que possuem a capacidade de realizar interações reversíveis com íons de maneira seletiva. Essas interações ocorrem entre uma fase sólida (material de troca iônica) e espécies que estão em fase líquida, sendo que não ocorre uma mudança permanente na estrutura do sólido(MIDLAND, 1959;HELFFERICH, 1962).

O efeito de troca iônica ocorre em uma vasta gama de substâncias, e esse material tem sido utilizado em matrizes industriais desde 1910 como, por exemplo, no tratamento de água (HARLAND, 1994;WHEATON; LEFEVRE, 2000). Além disso, os trocadores iônicos também podem ser utilizados em métodos de separação envolvendo solventes não-aquosos. São também utilizados em síntese química, processamento de alimentos, mineração, agricultura e uma variedade de outras áreas. Uma das maiores vantagens dos trocadores iônicos se deve ao fato de poderem ser reutilizados sem perda da eficiência(HELFFERICH, 1962; PEHLIVAN; ALTUN, 2006).

Em 1935 surgiram as resinas sintéticas orgânicas, resultantes dos produtos da síntese de condensação de grupos fenólicos, formando ligações cruzadas em uma matriz polimérica com relativa uniformidade. Deste modo, estas resinas possuem diversos sítios ativos com grupos aniônicos ou catiônicos, atuando como trocadores de cátions ou ânions respectivamente (HELFFERICH, 1962; HARLAND, 1994; WHEATON; LEFEVRE, 2000).

1.3.2.1. Tipos de resina

As resinas catiônicas e aniônicas são consideradas ácidas e básicas, respectivamente, podendo ser fracas ou fortes (**Figura 3**). Resinas ácidas contêm grupos negativos, como em resinas sulfonadas, que são consideradas fortemente ácidas. Já as resinas contendo grupos amino, geram resinas de características básicas, como por exemplo, uma resina contendo um grupo amônio, gera uma resina de troca iônica fortemente básica (HARLAND, 1994).

Figura 3. Mecanismo simplificado da formação das resinas de troca iônica. Resina ácido fraco (a); Resina ácido forte (b); Resina base fraca (c). Adaptado de PEHLIVAN e ALTUN (2006).

1.3.2.2. Resinas catiônicas

Os trocadores catiônicos são largamente utilizados no amolecimento de água, tendo em vista que, em algumas regiões, a concentração de magnésio (Mg) e cálcio (Ca), são elevadas. Portanto, com o uso das resinas catiônicas é possível substituir estes íons por cátions previamente presentes em sua estrutura (PEHLIVAN; ALTUN, 2006). Além disso, as resinas catiônicas são também aplicáveis na mineração, por processos hidrometalúrgicos, para recuperação de elementos metálicos (MIDLAND, 1959; HELFFERICH, 1962; HARLAND, 1994).

1.4. Zeólitas

Com a descoberta da estilbita em meados de 1756, pelo mineralogista sueco Axel Frederick Cronstedt, deu-se o primeiro registro de reconhecimento das zeólitas. O termo zeólita vem do grego (zeo, ferver + lithos, pedra) e significa *pedra que ferve*(AFONSO et al., 2004). São aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente sódio e cálcio(JEWUR, 1985).Em 1925, Weigel e Steinholf demonstraram que a zeólitachabazita absorvia somente moléculas orgânicas menores, rejeitando as maiores. Tal seletividade foi denominada peneiramento molecular por McBain em 1932. As pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um grande impulso nas décadas de 40 e 50 e, desde então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais(CASTOR; HEDRICK, 2006).

Existem vários tipos de zeólitas naturais, com composições químicas e estruturas cristalinas distintas. Desde 1955, as zeólitas sintéticas têm sido preparadas, caracterizadas e utilizadas em catálise. Além disso, as zeólitas sintéticas apresentam vantagens sobre as zeólitas naturais em diversas aplicações industriais e, por isso, são bastante utilizadas como catalisadores, dessecantes e purificadores de gases e líquidos(JEWUR, 1985).

Quimicamente, as zeólitas abrangem os aluminossilicatos cristalinos hidratados, cuja estrutura é aberta e composta de uma rede tridimensional de tetraedros SiO_4 e AlO_4 , em que os átomos de silício e alumínio ocupam a posição central e os átomos de oxigênio ocupam os vértices (**Figura 4**). Esses tetraedros são ligados entre si através de átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. A fórmula química por cela unitária é:

em que n é a carga do cátion metálico M^{n+} intercambiável (preferencialmente metal alcalino ou alcalino terroso) e x , y e m são variáveis que representam o conteúdo do cátion metálico, alumínio, silício e moléculas de água, respectivamente. Alguns átomos de Si em diferentes posições podem ser substituídos pelo alumínio devido à similaridade de seus tamanhos atômicos. O estado de oxidação do Si é +4 e do Al é +3. A substituição do Si pelo Al resulta numa carga residual negativa sobre o íon Al. Assim, na rede do aluminossilicato estas cargas negativas são neutralizadas pelos cátions metálicos M^{n+} , denominados cátions de compensação (CASTOR; HEDRICK, 2006).

Figura 4. Representação da estrutura da Zeólita tipo Y.

Adaptado de RABO (1976).

As zeólitas são sólidos ácidos em decorrência de grupos doadores de prótons nas superfícies dos óxidos, os chamados sítios ácidos de Brønsted. A acidez também é consequência dos sítios ácidos de Lewis e comumente está

associada aos sistemas não práticos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais *d* incompletos, capazes de receber elétrons (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

A acidez das zeólitas é responsável pelo amplo emprego como catalisadores ácidos heterogêneos e esta utilização tem se tornado uma tecnologia importante, principalmente por conta das vantagens que tais catalisadores mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. Uma destas vantagens é a acidez da zeólita estar localizada no seu interior, fazendo com que estes catalisadores possam ser manuseados muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Outras vantagens dos catalisadores sólidos em relação aos catalisadores homogêneos são a facilidade de separação do catalisador dos produtos e possibilidade de regeneração (AFONSO et al., 2004).

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina. Zeólitas tipo Y contendo terras raras são os componentes principais de catalisadores FCC (*FluidCatalyticCracking*) empregados no craqueamento de frações do petróleo (**Figura 5**), e a porcentagem de terras raras nas zeólitas podem chegar a 10% (LE MINH et al., 1997; VOGT et al., 2015).

Figura 5. Materiais que compõe o catalisador FCC.

Adaptado de VOGT et al. (2015).

A produção brasileira de catalisadores FCC destinada ao craqueamento de petróleo se resume à Petrobrás, que em associação com Albemarle Corp produz em sua fábrica (Fábrica Carioca de Catalisadores-FCCSA), no Rio de Janeiro, 25 mil toneladas por ano destes catalisadores, necessitando, para tanto, de 900 ton de óxido de lantânio (La_2O_3) no mesmo período (da LUZ, 1995). As zeólitas são consideradas os catalisadores mais importantes na indústria petroquímica, pois, além de serem sólidos porosos, apresentam sistemas de canais e cavidades específicas e área superficial elevada. A estabilidade química e térmica em zeólitas são consequência das diferentes condições de troca iônica e pré-tratamento (calcinação e ativação), as quais podem ser controladas visando à obtenção de catalisadores ativos e seletivos para reações que necessitam de acidez elevada para se processarem

(por exemplo, isomerização, alquilação e craqueamento de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos) (da LUZ, 1995).

As TR (La^{3+} ou mistura La^{3+} e Ce^{3+}) na forma de óxidos ou cloretos são adicionadas às zeólitas para melhorar sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Os íons de terras-raras atuam como contraíons, compensando a carga eletrônica e proporcionando estabilidade estrutural à zeólita. Além disso, as TR incrementam a acidez no sistema, através da dissociação protônica das moléculas de água coordenadas ao íon no interior das cavidades zeolíticas, evitando assim a desaluminação da zeólita e, conseqüentemente, aumentando a atividade catalítica (da LUZ, 1995).

1.4.1. Destinação dos catalisadores desativados

Após serem utilizadas nas unidades petroquímicas, as zeólitas se tornam poluentes em potencial (um dos piores contaminantes oriundos de uma refinaria de petróleo) devido a três fatores principais: teor considerável de metais pesados; presença de compostos carbonáceos altamente cancerígenos, que se alojam sobre a superfície do catalisador no decorrer de seu uso (a principal causa de desativação das zeólitas), e o elevado teor ácido desses materiais, muito superior ao dos solos. Estima-se que, mundialmente, são gerados mais de 500 mil ton/ano deste resíduo, fazendo-se necessária a busca por formas apropriadas de tratamento e posterior descarte destes catalisadores, com seu reaproveitamento ou o desenvolvimento de

metodologias para a recuperação dos constituintes do catalisador(BINNEMANS et al., 2013; AKCIL et al., 2015; VOGT; WECKHUYSEN, 2015; FERELLA; INNOCENZI; MAGGIORE, 2016).

Os catalisadores FCC desativados não são muito estudados como matéria prima na recuperação de elementos presentes. A solução mais citada é a utilização dos mesmos em cimenteiras, onde fazem parte do clínquer(GARCÍA; SÁNCHEZ; FRÍAS, 2007; MENDONÇA; ADAMIAN; AFONSO, 2007; AL-JABRI et al., 2013). Nas altas temperaturas dos fornos, o coque é eliminado e a incorporação do catalisador FCC desativado ao cimento co-processado reduz os custos operacionais de produção e as emissões de CO₂ nesse processo. Algumas propriedades, como resistência à compressão e durabilidade do concreto, podem ser melhoradas com o emprego de cimento co-processado com o resíduo catalítico(AUNG; TING, 2005; GARCÍA; SÁNCHEZ; FRÍAS, 2007; AL-JABRI et al., 2013). Assim, o emprego do catalisador FCC desativado diretamente como matéria prima é vantajoso tecnicamente e economicamente, pois não há a preocupação em isolar os elementos que o compõem.

Contudo, a recuperação de metais com elevado valor agregado presentes nos catalisadores FCC, como é o caso das terras raras, é interessante do ponto de vista estratégico/econômico. Atualmente, esta recuperação faz uso de ácidos e outras substâncias químicas perigosas em operações em larga escala, gerando grandes quantidades de resíduos potencialmente contaminantes e emissão de gases(SERRA, 2011).

O consumo mundial de terras raras, em 2010, foi de aproximadamente, 125 mil ton e cresce de 5 a 10% ao ano. Uma boa parte do seu uso no Brasil

está concentrada na formulação de catalisadores de Ce e Laparaprocessamento do petróleo. A FCCSA-RJ que, conforme mencionado utiliza 900 toneladas por ano de La_2O_3 importado da China vê, com preocupação, a crescente dificuldade de suprimento (HURST, 2010; PRASAD, 2012; HUMPHRIES, 2013).

A partir de 2010, quando a China passou a regular o comércio mundial de TR, centenas de mineradoras iniciaram uma verdadeira corrida para a produção de TR, sendo que a maioria encerrou suas atividades após uma recente redução dos preços. A Molycorp nos Estados Unidos da América praticamente encerrou as atividades mineradoras. A LynasCorp. (australiana) encontra dificuldades no processamento das TR em sua fábrica na Malásia. Recentemente, EUA, União Europeia, Japão e Brasil moveram na Organização Mundial do Comércio (OMC) ações contra a China com relação à sua restrição nas exportações e drástica alteração de preços (CHEN, 2011; PRASAD, 2012; MASSARI; RUBERTI, 2013; GOLEV et al., 2014).

Dessa forma, principalmente do ponto de vista estratégico, faz-se extremamente necessário buscar mecanismos de recuperação e reciclagem desses elementos cruciais em inúmeras aplicações industriais. No *9th International Conference on f-Elements*, realizado em agosto de 2015 em Oxford na Inglaterra, dez apresentações foram dedicadas ao tema “resources, recovery and recycling”. Algumas empresas como a Rhodia (grupo Solvay) já iniciaram o tratamento de resíduos luminescentes.

1.5. Pós- fosfóricos

O pó-fosfórico é utilizado em lâmpadas fluorescentes para converter luz ultravioleta em radiação eletromagnética nos comprimentos de ondas na região do visível e são constituídos de partículas finas (1-10 μm) que revestem a camada interna do vidro das lâmpadas. Essas partículas finas são uma mistura de componentes que geram emissões no azul, verde e vermelho resultando na luz branca (BINNEMANS et al., 2013; GOLEV et al., 2014; de SOUSA FILHO; LIMA; SERRA, 2015).

Os componentes frequentemente utilizados são $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (vermelho), $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (azul) e $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (verde), e podem existir outras misturas contendo, por exemplo, $(\text{Ce},\text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ou $(\text{Gd},\text{Mg})\text{B}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (de SOUSA FILHO; LIMA; SERRA, 2015; DUPONT; BINNEMANS, 2015). As TR correspondem a 5-30 % da massa total nos pós-fosfóricos, sendo o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ correspondendo aproximadamente 80% das TR e o restante pertencente as outras matrizes contendo TR (FIGUEIRA; SERRA, 2014; DUPONT; BINNEMANS, 2015). Estes materiais descartados se tornam, portanto, de grande interesse na mineração urbana.

A porcentagem de TR dos pós-fosfóricos pode variar de acordo com o formato da lâmpada (DUPONT; BINNEMANS, 2015). É possível encontrar diversos formatos de lâmpadas fluorescentes, com grandes variedades em seus comprimentos e diâmetros (**Tabela 5**). As lâmpadas mais antigas, de comprimento e diâmetros maiores, apresentam pequenas quantidades de TR em relação as lâmpadas com diâmetros e comprimentos menores. As

lâmpadas compactas são mais recentes e conseqüentemente contêm maior teor de TR (de SOUSA FILHO; LIMA; SERRA, 2015).

Tabela 5. Diâmetros das lâmpadas tubulares comerciais

Lâmpadas Tubulares	Polegadas	Milímetros
T10	12/8" (1 1/2")	38
18	8/8" (1")	26
T5	5/8	16
T4	4/8	12
T2	2/8	7

Adaptado de *de* SOUSA FILHO; LIMA; SERRA (2015).

2. Objetivo

O objetivo principal do trabalho é desenvolver uma metodologia economicamente viável e, sobretudo, com baixa utilização e produção de substâncias perigosas, oferecendo novas alternativas para a separação e recuperação de íons de terras raras. Assim, o trabalho visou à recuperação das TR presentes na zeólita tipo Y contida nos catalisadores FCC, proveniente da indústria de craqueamento do petróleo, tratando-se de metais de menor valor agregado, mas de alto valor estratégico para o país. Além disso, buscou-se a recuperação das TR de maior valor agregado contidas em pós-fosfóricos de lâmpadas fluorescentes.

3. Referências bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.

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. et al. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, p. 315–319, 2004.

AKCIL, A. et al. A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. **Waste Management**, v. 45, p. 420–433, 2015.

AL-JABRI, K. et al. Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 39, p. 77–81, 2013.

ARMELAO, L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 487–505, 2010.

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Inorganic Chemistry**. Oxford University Press, USA, 2010.

ATWOOD, D. A (Ed.). **The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, 2013.

AUNG, K. M. M.; TING, Y.-P. Bioleaching of spent fluid catalytic cracking

catalyst using *Aspergillus niger*. **Journal of Biotechnology**, v. 116, p. 159–170, 2005.

BINNEMANS, K. et al. Recycling of rare earths: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 1–22, 2013.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T. Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. **Journal of Rare Earths**, v. 32, p. 195–200, 2014.

BÜNZLI, J.-C. G. **Lanthanides**. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, p. 1–43, 2013.

CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. **Rare Earth Elements**. In: **Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses**. Society for mining, metallurgy, and exploration, Littleton, p. 769-792, 2006.

CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). **Elements**, v. 8, p. 333–340, 2012.

CHEN, F. F. et al. Sensitized luminescence from lanthanides in d-f bimetallic complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 991–1010, 2010.

CHEN, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths**, v. 29, p. 1–6, 2011.

CONNELLY, N. G. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Royal Society of Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, 2005.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Wiley, Chichester, 2006.

da LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro; CETEM-CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL CONSELHO TÉCNICO-

CIENTÍFICO (CTC). 36 p, 1994.

de Araújo, A. S. **Influência das terras raras nas propriedades e atividade catalítica da zeólita Y**. 187f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

de SOUSA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. From lighting to photoprotection: Fundamentals and applications of rare earth materials. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 2471–2495, 2015.

de SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. **Química Nova**, v. 37, p. 753–760, 2014.

DUPONT, D.; BINNEMANS, K. Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ from lamp phosphor waste. **Green Chemistry**, v. 17, p. 856–868, 2015.

FERELLA, F.; INNOCENZI, V.; MAGGIORE, F. Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 108, p. 10–20, 2016.

FIGUEIRA, A. C. B. ; SERRA, O. A. (BR 10 2014 0049509) **Processo de recuperação de elementos terras raras a partir de lâmpadas fluorescentes residuais utilizando resinas de troca iônica**. Brasil, 2014.

GAO, Y. et al. (CN 104761444-A) **Recovery oxalic acid from rare earth hydrometallurgical deposition waste water comprises adding alkaline calcium ion into wastewater, adjusting pH, solid—liquid separating, adding dilute sulfuric acid solution heating and cooling (Chn)**. China, 2015.

GARCÍA DE LOMAS, M.; SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I.; FRÍAS, M. Pozzolanic reaction of a spent fluid catalytic cracking catalyst in FCC-cement mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 90, p. 443–447, 2007.

GOLEV, A. et al. Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. **Resources Policy**, v. 41, p. 52–59, 2014.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements**, Elsevier, Amsterdam, 1984.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2004.

GUTIÉRREZ-GUTIÉRREZ, S. C. et al. Rare earth elements and critical metal content of extracted landfilled material and potential recovery opportunities. **Waste Management**, v. 42, p. 128–136, 2015.

HARLAND, C. E. **Ion exchange: theory and practice**. Royal Society of Chemistry, 1994.

HELFFERICH, F. G. **Ion exchange**. Courier Corporation, 1962.

HUDEK, P. Fcc Catalyst - Key Element in Refinery Technology. In: **45th International Petroleum Conference**, p. 1-11, 2011.

HUMPHRIES, M. Rare earth elements: The global supply chain. **Congressional Research Service**, v. 16, 2013. Disponível em: <http://www.fas.org/sgp/crs/natsec/R41347.pdf>

HURST, C. China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn? In: **Institute for the Analysis of Global Security Washington DC**. 2010.

INNOCENZI, V. et al. 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**, v. 24, p. 92–97, 2015.

JEWUR, S. S. Química de Zeólitas e Catálise. **Química Nova**, v. 8, p. 99–105,

1985.

JHA, M. K. et al. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 2–26, 2016.

JIA, Y. Q. Radii and Effective Ionic Radii of the Rare Earth Ions. v. 187, p. 184–187, 1991.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97–114, 2013.

KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408, p. 1339–1343, 2006.

KUMAR, M. et al. Hydrometallurgy Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 2–26, 2016.

LE MINH, C. et al. Temperature-Programmed Oxidation of Coke Deposited on Cracking Catalysts: Combustion Mechanism Dependence. **Energy & Fuels**, v. 11, p. 463–469, mar. 1997.

LEE, J. D. **Química orgânica não tão concisa**. Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blucher, São Paulo, 1999.

MA, Y.; WANG, Y. Recent advances in the sensitized luminescence of organic europium complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, p. 972–990, 2010.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. Spent hydroprocessing catalyst management: A review. Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 53, p. 1–26, 2008.

MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, v. 38, p. 36–43, 2013.

MIDLAND, M. Dowex: Ion Exchange. The Dow Chemical Company, 1959.

MENDONÇA, L. A. DE; ADAMIAN, R.; AFONSO, J. C. Parâmetros operacionais no processamento de zeólitas desativadas por fusão com KHSO₄. **Química Nova**, v. 30, p. 476–480, 2007.

MORENO, E.; RAJAGOPAL, K. Challenges of catalysis acidity in solids. **Química Nova**, v. 32, p. 538–542, 2009.

MURAVIEV, D.; NOGUEROL, J.; VALIENTE, M. Separation and concentration of calcium and magnesium from sea water by carboxylic resins with temperature-induced selectivity. **Reactive and Functional Polymers**, v. 28, p.

OSORIO, V. K. L.; FEITOSA, M. E L. Uma advertência quanto à quantidade de tampão usada na análise complexiométrica de lantanídeos. **Simpósio Anual Da Academia De Ciências Do Estado São Paulo**, v. 6, p. 277–293, 1982.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 134, p. 149–156, 2006a.

PRASAD, B. **U.S. to Press WTO on Rare Earths Case Against China: Is it Another Move by Obama Before Facing Presidential Election?** Disponível em: <<http://www.ibtimes.com/us-press-wto-rare-earths-case-against-china-it-another-move-obama-facing-presidential-election>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

RABO, J. A.; Zeolite Chemistry and Catalysis, **America Chemical Society**, washington, D. C, 1976.

REE - Rare Earth Elements - Metals, Minerals, Mining, Uses. Disponível em: <<http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>>. Acesso em: 12 fev. 2017.

SERRA, O. A. Rare Earths: Brazil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 811–812, 2011.

SERRA, O. A.; LIMA, J. F. de; SOUSA FILHO, P. C. DE. A Luz e as Terras Raras. **Revista Virtual de Química**, v. 7, p. 242–264, 2015.

SHAHRABI-FARAHANI, M. et al. 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.

SHANNON, R.D., *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.

TAKETATSU, T.; SATO, A. Spectrofluorimetric determination of europium and samarium with mixtures of 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octylphosphine oxide in aqueous solutions containing triton x-100. **Analytica Chimica Acta**, v. 108, p. 429–432, 1979.

TUNSU, C. et al. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 239–258, 2015.

VOGT, E. T. C. et al. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 7342–7370, 2015.

WHEATON, R. M.; LEFEVRE, L. J. Dowex Ion Exchange Resins: Fundamentals of Ion Exchange. **Dow Liquid Separations**, 2000.

WU, Y. et al. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 88, p. 21–31, 2014.