



ESTUDO DA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS SAMÁRIO E EURÓPIO UTILIZANDO EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

**Amanda Friasça da Costa
Gabriel Santos**

Projeto Final de Curso

Orientadores:

**Professora Lídia Yokoyama, DSc
Pesquisador Ysrael Marrero Vera, DSc**

Novembro de 2020

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS SAMÁRIO E EURÓPIO UTILIZANDO EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Amanda Friasça da Costa
Gabriel Santos

Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção dos graus de Engenheira Química e Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Bianca de Souza Manhães Valverde, DSc

Yordanka Reyes Cruz, DSc

Orientado por:

Lídia Yokoyama, DSc

Ysrael Marrero Vera, DSc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro de 2020

FICHA CATALOGÁFRICA

Costa, Amanda Friasça da; Santos, Gabriel.

Estudo da separação dos elementos terras raras Samário e Európio utilizando a extração líquido-líquido / Amanda Friasça da Costa e Gabriel Santos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ 2020.

xii, 85 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Universidade do Rio de Janeiro, 2020.

Orientadores: Lídia Yokoyama e Ysrael Marrero Vera.

1. Terras Raras. 2. Samário. 3. Európio. 4. Extração por solventes. 5. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Lídia Yokoyama, Ysrael Marrero Vera. I. Estudo da separação dos elementos terras raras Samário e Európio utilizando a extração líquido-líquido.

À Andreia e Jorge Luiz,
pois sem vocês não estaríamos aqui.

Agradecimentos

Amanda Friasça da Costa

Aos meus pais, que tornaram possível esse sonho, e me deram todo o suporte necessário nessa caminhada, ao meu irmão que esteve sempre ao meu lado, e a todos meus familiares que entenderam as minhas ausências nos fim de semana e continuaram torcendo e acreditando no meu sucesso. Aos meus professores e todos os profissionais que ao longo da graduação foram essenciais não só no âmbito profissional, mas também pessoal. Ressalto aqui meus orientadores Ysrael Marrero Vera e Lidia Yokoyama, além de todos os profissionais que passaram pelo Lab 1 e 2 do CETEM por toda a paciência que tiveram comigo ao longo dos anos. Ao Gabriel Santos, que se tornou um verdadeiro amigo nesses anos de CETEM e encerra esse ciclo junto comigo. Aos meus amigos da faculdade que estiveram comigo desde o início dessa jornada em 2014: Livia Barreto, Pedro Brandão, Matheus Cadorini e Mariana Canto, e também aos que conheci ao longo dessa caminhada: Luiza Almeida, Marcela Manggini, Marina Miglioli, Estevão Buzatto e Cristian Brito. Ao DAEQ que me ensinou muito e tornou esse percurso ainda mais emocionante. Aos meus melhores amigos, que sempre acreditaram em mim e estão comigo desde o início desse sonho e tornaram esses anos mais leves: Júlia Ferreira, Júlia Albuquerque, Maria Clara Cavallari, Ana Clara Luquett, Maria Eduarda Denys, João Victor Porciuncula, Ian Costa, Álan Batista e principalmente a Isadora Mendes, que além de fazer parte da minha vida desde a escola permaneceu comigo pelos corredores do CT.

Amanda Friasça da Costa

Agradecimentos

Gabriel Santos

Gostaria de agradecer à minha família, em especial minha mãe, por todo suporte em minhas decisões e por não pouparem esforços em investir na minha educação. Mãe, sem você eu não estaria me tornando um engenheiro hoje, saiba que eu sou muito grato! Muito obrigado pelos conselhos, pela energia positiva e por ter estado ao meu lado ao longo desses anos de graduação.

Dedico essa obra a todos os professores que, durante a odisséia da graduação, contribuíram para minha formação intelectual, pessoal e ética. Além disso, dedico à Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela vaga que me foi oferecida para a formação gratuita e de qualidade.

Um agradecimento em particular à Amanda Friasça da Costa, minha amiga e dupla de Projeto Final, sem seu apoio o caminho para a conclusão desse trabalho seria ainda mais árduo. Ressalto aqui minha gratidão aos meus orientadores, Ysrael Marrero Vera e Lidia Yokoyama, o suporte de vocês foi essencial, obrigado também a todos os profissionais do CETEM pela paciência que tiveram comigo ao longo dos anos e à direção pelo fornecimento de toda infraestrutura para realização dos testes aqui apresentados.

Agradeço a todos os colegas e amigos que fiz durante o curso de Engenharia Química, tenham certeza que vocês foram essenciais durante todo esse percurso. Gabriela, Lucas, Matheus, Marcelle, Nathalia, Luisa, Milena, Paula, Morgana, Bruna, Gabriel, Julia e tantos outros que não cabem apenas nessa página. Além disso, muito obrigado aos meus amigos de fora da EQ, sem o apoio de vocês eu não estaria aqui hoje, muito obrigado Flávio, Alexia, Gustavo, Glenda, Luis, etc.

Por fim, a todos que contribuíram de perto ou de longe para a minha formação acadêmica, deixo aqui o meu agradecimento.

Gabriel Santos

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção dos graus de Engenharia Química e Engenheiro Químico.

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS SAMÁRIO E EURÓPIO UTILIZANDO EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Amanda Friasça da Costa

Gabriel Santos

novembro, 2020

Orientadores: Professora Lídia Yokoyama

Pesquisador Ysrael Marrero Vera

Os Elementos Terras Raras (ETRs) são de grande importância no cenário mundial atual e espera-se que a demanda aumente nos próximos anos, principalmente devido às mudanças nas matrizes energéticas e transformações na indústria de ponta. O Brasil possui um importante papel na cadeia produtiva dessa commodity, por se tratar do segundo maior detentor mundial de reservas, com 17,5% do total, entretanto se produz e consome muito pouco desses produtos no cenário nacional. De acordo com o Plano Nacional de Mineração, a produção de ETRs é considerada estratégica e, por isso, diversos estudos vêm sendo realizados para aumentar a sua produção no Brasil. Por serem encontrados agrupados na natureza e possuem propriedades químicas muito semelhantes, a separação dos ETRs é um desafio. O presente trabalho tem como objetivo estudar a separação de Samário e Európio. O Samário é muito utilizado na produção de super-ímãs devido à sua termoestabilidade, enquanto o Európio tem grande aplicação na indústria de alta tecnologia, na produção de telas para TVs e lâmpadas fluorescentes, por exemplo. O processo industrial mais utilizado para a separação de ETRs atualmente é a Separação Líquido-Líquido, empregando ácidos organofosforados como agentes extratantes. Todavia, por se tratar de elementos adjacentes, a seletividade desse processo não é adequada e, por isso, modificações são feitas visando o aumento dessa característica. A saponificação do extratante orgânico é a modificação mais empregada na indústria atualmente e, embora apresente bons resultados de eficiência de separação, traz preocupações no âmbito ambiental, visto que, os efluentes gerados por esse processo são nocivos ao ambiente. Diante desse cenário, apresenta-se uma alternativa a essa rota tecnológica, eliminando a utilização dos agentes saponificantes e introduzindo no processo, a utilização de compostos biodegradáveis os quais produzem efeitos semelhantes quando se remete à separação e extração. Nas melhores condições estudadas, ao utilizar uma mistura de ácidos organofosforados (P507 8% (v/v) e D₂HEPA 2% (v/v)) como extratante e ácido láctico como agente condicionante do licor (0,3 mol/L) de alimentação, verifica-se que é possível fazer uma extração de até 98,8% de Európio, elemento mais pesado do par Sm-Eu, empregando 5 estágios teóricos de extração e razão volumétrica das fases (A/O) igual a 0,3.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. MOTIVAÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS.....	3
2. ELEMENTOS TERRAS RARAS E TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO	5
2.1. ELEMENTOS TERRAS RARAS.....	5
2.1.1. DESCOBRIMENTO	5
2.1.2. CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS.....	8
2.1.2.1. Configuração Eletrônica	11
2.1.2.2. Contração dos Lantanídeos.....	12
2.1.2.3. Basicidade	14
2.1.3. REAVITIDADE	15
2.1.3.1. Ácidos e bases	15
2.1.3.2. Água	15
2.1.4. RESERVAS NATURAIS E MERCADO	15
2.1.4.1. Os elementos terras raras no mundo	17
2.1.4.2. Os elementos terras raras no Brasil	20
2.1.4.3. O mercado dos elementos terras raras	24
2.2. SAMÁRIO E EURÓPIO	27
2.2.1. SAMÁRIO.....	27
2.2.2. EURÓPIO.....	29
2.3. TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO.....	30
2.3.1. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	31
2.3.2. SAPONIFICAÇÃO.....	35
2.3.3. UTILIZAÇÃO DE AGENTES COMPLEXANTES.....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. LISTA DE REAGENTES E EQUIPAMENTOS	40
3.1.1. REAGENTES INORGÂNICOS.....	40
3.1.2. REAGENTES ORGÂNICOS	40
3.1.3. EQUIPAMENTOS	40
3.1.4. VIDRARIAS.....	41
3.2. PREPARO DO EXTRATANTE	41
3.2.1. PROCEDIMENTO PARA P507-10% (v/v).....	41

3.2.2. PROCEDIMENTO PARA Mistura de P507-8%+D ₂ HEPA-2% (v/v)	42
3.3. PREPARO DO LICOR DE ALIMENTAÇÃO	42
3.3.1. DEFINIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SAMÁRIO E EURÓPIO NO LICOR DE ALIMENTAÇÃO	42
3.3.2. CÁLCULO DO VOLUME DE ÁCIDO CLORÍDRICO USADO PARA DIGESTÃO DOS ÓXIDOS E DE ÁCIDO LÁTICO ADICIONADO À ALIMENTAÇÃO	43
3.3.2.1. Volume de HCl para Sm ₂ O ₃	43
3.3.2.2. Volume de HCl para Eu ₂ O ₃	44
3.3.2.3. Volume de Ácido Lático	45
3.3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
3.4. TESTES DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE EM BATELADA	47
3.4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
3.5. ISOTERMA DE EXTRAÇÃO EM BATELADA	48
3.5.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.6. PLANTA DE EXTRAÇÃO EM REGIME CONTÍNUO	51
3.6.1. CÁLCULO DOS VOLUMES DE ALIMENTAÇÃO AQUOSA E ORGÂNICA	51
3.6.1.1. Tempo necessário para se atingir regime permanente	52
3.6.1.2. Volume de alimentação aquosa	53
3.6.1.3. Volume da alimentação orgânica	53
3.6.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.7. QUANTIFICAÇÃO DE ETRs	56
3.7.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO	56
3.7.1.1. Procedimento para Samário	56
3.7.1.2. Procedimento para Európio	58
3.7.2. QUANTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DOS ENSAIOS	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. CURVAS DE CALIBRAÇÃO	60
4.1.1. IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS ABSORBÂNCIA	60
4.1.2. SAMÁRIO	61
4.1.3. EURÓPIO	62
4.2. TESTES EM BATELADA	64
4.3. ISOTERMA DE EXTRAÇÃO EM BATELADA	68
4.4. PLANTA EM REGIME CONTÍNUO	72

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	80
5.1. Conclusões.....	80
5.2. Recomendações.....	82
6. BIBLIOGRAFIA	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Participação e posição no ranking mundial das principais reservas minerais do Brasil – 2016.	2
Figura 2-1 Tabela periódica dos elementos químicos, com destaque para os elementos terras raras.	8
Figura 2-2 Raio iônico dos lantanídeos.....	13
Figura 2-3 Abundância das terras raras e alguns elementos conhecidos na crosta terrestre	16
Figura 2-4 Evolução dos preços de 2002 a 2011.	25
Figura 2-5 Demanda de ETR por uso final.	27
Figura 2-6 Fluxograma simplificado de uma planta de extração por solvente.	32
Figura 3-1 Fluxograma do refino de ETRs com destaque na etapa de extração.....	39
Figura 3-2 Recipientes plásticos com as soluções aquosa e orgânica.	47
Figura 3-3 Recipientes plásticos com as fases orgânica e aquosa antes da separação e ao fundo o papel 1PS a ser utilizado na separação das fases. ...	48
Figura 3-4 Isoterma de extração genérica	51
Figura 3-5: Recipiente plástico para armazenamento do licor de ETRs para a extração em regime contínuo	54
Figura 3-6: Planta de extração em regime contínuo em escala semi-piloto	55
Figura 3-7: Sistema de filtração à vácuo.	56
Figura 4-1 Resposta analítica de samário por comprimento de onda.....	60
Figura 4-2 Resposta analítica de európio por comprimento de onda	60
Figura 4-3 Comparação das respostas analíticas para samário e európio	61
Figura 4-4 Curva de calibração para Samário	62
Figura 4-5 Curva de calibração para Európio	64
Figura 4-6 Pontos de equilíbrio em batelada – Eu.....	69
Figura 4-7 Isoterma de extração em batelada - Eu.....	70
Figura 4-8 Pontos de equilíbrio em batelada - Sm.....	71
Figura 4-9 Isoterma de extração em batelada - Sm.....	72
Figura 4-10 Evolução de extração por célula em 6h de operação.	74
Figura 4-11 Pontos de equilíbrio sob regime contínuo – Eu	75
Figura 4-12 Isoterma de extração do Eu obtida a partir de ensaio de extração em regime contínuo.....	76
Figura 4-13 Pontos de equilíbrio sob regime contínuo – Sm	77
Figura 4-14 Isoterma sob regime contínuo - Eu.....	77
Figura 4-15 Evolução de extração por célula em 6h de operação.	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2-1 Propriedades dos elementos terras raras (primeira parte)	8
Tabela 2-2 Propriedades dos elementos terras raras (segunda parte)	10
Tabela 2-3 Reservas mundiais de terras raras em 2019.....	18
Tabela 2-4 Comparação da produção de ETRs em 2017, 2018 e 2019 ...	19
Tabela 2-5 Composição média (percentuais em massa) da monazita da costa brasileira ((Ce,La,Nd,Th)PO ₄) em termos de óxidos de ETRs e demais componentes.....	21
Tabela 2-6 Preço FOB da China em agosto de 2011	26
Tabela 2-7 Estrutura química e nome dos principais extratante ácidos organofosforados	33
Tabela 3-1 Condições experimentais dos ensaios de extração por solvente realizados em batelada	40
Tabela 3-2 Composição teórica do licor de ETRs	42
Tabela 3-3 Pontos de equilíbrio para obtenção da isoterma de extração .	49
Tabela 3-4 Volume necessário de licor de ETRs e extratante orgânico....	49
Tabela 3-5 Volume da solução 15 g/L de Samário adicionado e suas respectivas concentrações.....	57
Tabela 3-6 Volume da solução 12 g/L de Európio adicionado suas respectivas concentrações.....	58
Tabela 4-1 Resultados das análises dos padrões de samário	61
Tabela 4-2 Resultados das análises dos padrões de európio.....	63
Tabela 4-3 Resultados dos ensaios de extração em batelada para pH 2,0	65
Tabela 4-4 Resultados dos ensaios de extração em batelada para pH 3,0	66
Tabela 4-5 Resultados dos fatores de separação Eu/Sm médios obtidos nos ensaios de extração para condições estudadas.....	67
Tabela 4-6 Isoterma de extração em batelada - Eu	68
Tabela 4-7 Isoterma de extração em batelada - Sm	71
Tabela 4-8 Dados de concentração em fase orgânica e aquosa e de extração de Eu obtidos na primeira planta de extração após 6 horas de operação	73
Tabela 4-9 Dados de concentração em fase orgânica e aquosa e de extração de Sm obtidos na primeira planta de extração após 6 horas de operação	73
Tabela 4-10 Dados de concentração em fase orgânica e aquosa e de extração de Eu obtidos na operação	78
Tabela 4-11 Dados de concentração em fase orgânica e aquosa e de extração de Eu obtidos na operação	79

LISTA DE ABREVIATURAS

CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
Codemge	Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais
Cyanex 272	Ácido bis-2,4,4- trimetilpentil fosfínico
D ₂ HEPA	Ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico
ELL	Extração Líquido-Líquido
ETR	Elemento Terra Rara
FOB	<i>Free on Board</i> (preço da mercadoria sem despesa de frete)
HLa	Ácido Lático
INB	Indústria Nuclear do Brasil S/A
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
Isoparafina 17/21	Mistura de Alcanos,c8-10-iso (95%) e Alcanos c10-14-isso (5%)
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação
MME	Ministério de Minas e Energia
ORQUIMA	Indústrias Químicas Reunidas S/A
OTR	Óxido de Terras Raras
P507	2-etil-hexil- fosfônico mono 2-etil-hexil éster
Razão A/O	Razão entre fases orgânicas e aquosa
SULBA	Sociedade Comercial de Minérios LTDA
TR	Terras Raras
UPRA	Usina de Praia
USAM	Usina de Santo Amaro

1. INTRODUÇÃO

Esse capítulo apresenta as motivações ao estudo dos processos de separação de Elementos Terras Raras (ETRs), no qual visou-se mapear os processos existentes e propor uma rota tecnológica para a separação do par Samário (Sm) e Európio (Eu). Em seguida, serão apresentados os objetivos do presente projeto, passando pelos objetivos gerais e específicos.

1.1. MOTIVAÇÃO

O termo Elementos Terras Raras é utilizado para designar um grupo de elementos que são quimicamente semelhantes, pertencentes a família dos lantanídeos, com a adição de ítrio e escândio. Esses elementos são empregados em diversas aplicações industriais, principalmente em alta tecnologia, garantindo o funcionamento de produtos como computadores, celulares, cerâmicas avançadas, carros elétricos, micro-ondas, fibra óptica, sistemas de iluminação, lasers, mísseis, satélites etc. Também são aplicados na produção de ligas metálicas e de catalisadores utilizados na indústria petroquímica, na geração de eletricidade a partir de fontes renováveis, etc. (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

É esperado que a demanda por ETRs aumente nos próximos anos devido às transformações no campo da energia nas quais estamos passando, onde se visa, cada vez mais, a utilização de fontes de energia renováveis.

Em 2019, a China detinha 80% da produção mundial desses elementos, sendo os outros 20% dividido entre Austrália, Brasil, Índia, Rússia, Vietnã, Malásia e Tailândia (MACARENA, 2019). O monopólio chinês se dá devido às grandes reservas minerais desses elementos em seu território, totalizando 42,3% das reservas e terem desenvolvido de forma eficiente processos para exploração de suas reservas minerais de ETRs (SUMÁRIO MINERAL, 2017)

O Brasil é o país que possui a segunda maior reserva de terras raras no mundo, totalizando 17,5% das reservas mundiais, como pode ser visto na Figura 1-1. Nesta é possível verificar a participação do Brasil nas reservas mundiais de minerais e, em especial, nas reservas de terras raras (OLIVEIRA, 2020).

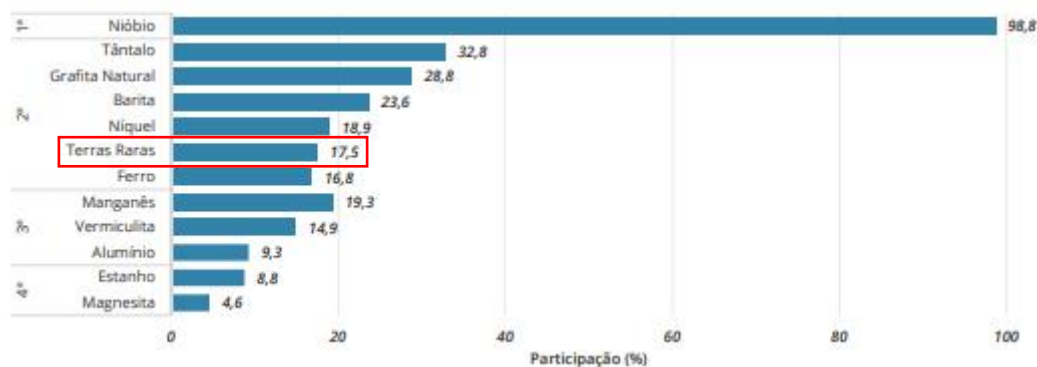


Figura 1-1 Participação e posição no ranking mundial das principais reservas minerais do Brasil – 2016.

Fonte: Adaptado de SUMÁRIO MINERAL, 2016

Mesmo com tamanha disponibilidade desse recurso, se produz e consome muito pouco desses elementos. Entretanto, de acordo com o Plano Nacional de Mineração, a produção de ETRs é considerada estratégica e, por isso, vêm sendo realizados estudos para aumentar a produção dessa commodity na indústria brasileira (SUMÁRIO MINERAL, 2016)

Um dos grandes desafios da cadeia produtiva desses elementos está na sua separação, que é complexa uma vez que são encontrados agregados na natureza e possuem propriedades químicas muito semelhantes. Além disso, com muita frequência, estão acompanhados de elementos radioativos como Tório (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

O estudo dessa etapa da cadeia produtiva é feito dividindo os ETRs em duplas a partir dos mais leves. A dupla a ser estudada no presente trabalho é composta pelos elementos de número atômico 62 e 63, chamados de samário e európio.

Esses elementos possuem grande importância, sendo o samário devido à sua termoestabilidade, o que mantém sua força magnética em altas temperaturas e por isso tem uma relevância na produção de super-ímãs.

Já o európio, é conhecido pelas suas características luminescentes, sendo usado como fonte de fósforos vermelho e azul, que são usados em diversos aparelhos de TVs, telas de computadores e lâmpadas fluorescentes.

Em escala industrial, a Extração Líquido-Líquido (ELL) é a técnica mais comumente utilizada para a separação dos ETRs, mas muitas vezes a sua seletividade baixa, principalmente quando se trata de elementos adjacentes. Devido a essa característica, torna-se necessário investigar possíveis modificações para a ELL de modo a encontrar novas rotas de separação com maior eficiência (SCAL; SERUFF; VERA, 2020)

Os extratantes orgânicos ácidos organofosforados (os mais empregados na indústria com o propósito de separar ETRs) passam pelo processo de saponificação e, neste caso, a seletividade da extração e principalmente a extração dos ETRs aumenta, pois uma vez que a fase orgânica está saponificada, não há um aumento drástico da acidez do meio aquoso durante o processo de extração, fazendo com que a extração seja favorecida (SCAL; SERUFF; VERA, 2020).

Embora os resultados ao utilizar a saponificação sejam eficientes, os efluentes gerados por esse processo necessitam de tratamento, uma vez que o efluente possui um alto nível de amônio, sódio, cálcio ou magnésio, dependendo de qual base foi usada na reação de saponificação (SCAL; SERUFF; VERA, 2020).

Uma alternativa para esse processo é a utilização de agentes complexantes ou tampões no condicionamento do licor de alimentação, que agem na estabilização do pH e evitam a produção de efluentes contaminados (GOMES et al., 2018)

1.2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar o processo de separação dos elementos terras raras samário e európio presentes em um licor sintético de cloreto de ETRs, a partir da técnica de extração líquido-líquido.

Os objetivos específicos são:

- Definir a composição da fase orgânica (extratante e concentração) segundo os parâmetros-objetivo: Fator de Separação Eu/Sm e Percentual de Extração do elemento mais pesado (Eu).
- Definir o pH do licor sintético de cloreto de ETRs, visando maximizar os parâmetros-objetivo, e avaliar o uso do ácido láctico como facilitador da reação de extração em alternativa à saponificação.
- Definir o número teórico de estágios de separação em escala semi-piloto e a razão entre a vazão da fase aquosa e da fase orgânica (razão A/O) necessários para extrair mais de 95% de Európio, a partir de uma isoterma de extração obtida em batelada.
- Definir o número teórico de estágios de separação em escala semi-piloto e a razão entre a vazão da fase aquosa e da fase orgânica (razão A/O) necessários para extrair mais de 95% de Európio, a partir de uma isoterma de extração obtida em regime contínuo.
- Realizar a extração por solvente em regime contínuo em planta semi-piloto visando extrair 95% do Európio presente na mistura de Samário e Európio.

2. ELEMENTOS TERRAS RARAS E TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas as informações gerais sobre os Elementos Terras Raras, suas características e propriedades. Além disso, será aprofundada a discussão acerca dos elementos Samário e Európio, bem como as tecnologias existentes na indústria, atualmente, para promover a separação de ETRs.

2.1. ELEMENTOS TERRAS RARAS

O termo Elementos Terras Raras identifica o grupo de elementos quimicamente semelhantes composto pelos elementos da família dos lantanídeos, com a adição de ítrio e escândio.

Estes elementos foram primeiramente isolados nos séculos XVIII e XIX, e por esta razão a denominação adquirida, uma vez que naquela época o termo “terras” era utilizado para designar óxidos metálicos, já “raras” se deve ao fato de terem sido encontradas em poucos minerais, na Suécia, e além disso, apresentavam uma separação muito complexa. Entretanto, já se considera que esses elementos apresentam uma alta abundância e estão introduzidos no cotidiano da sociedade em diferentes formas (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014)

Os ETRs podem ser divididos em três grupos de acordo com suas características, sendo distinguidos entre leves, médios e pesados. Considerando a família dos lantanídeos, o grupo dos ETRs leves é composto de lantânio, cério, praseodímio e neodímio, já o grupo dos médios é constituído por samário, európio e gadolínio, enquanto o grupo dos pesados possui térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio (ROSENTAL, 2005)).

2.1.1. DESCOBRIMENTO

Foi em 1787 que se iniciou a descoberta dos Elementos Terras Raras e durou por cerca de 160 anos, quando o último elemento foi descoberto na década de 40. Praticamente todos os elementos foram descobertos na primeira

década do século XX, exceto por um dos elementos, que foi descoberto apenas quando foi as reações nucleares começaram a ser estudadas (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Os primeiros estudos sobre os ETRs se iniciaram em Ytterby, uma cidade no leste da Suécia, onde Carl Axel Arrhenius, um mineralogista amador, encontrou em 1787 um mineral negro que, em 1794, foi analisado pelo químico finlandês Johan Gadolin. Gadolin descobriu que esse mineral era constituído de ferro e silicato e, também, uma outra substância chamada de “nova terra” que constituía 30% do mineral encontrado por Arrhenius. No ano seguinte, o químico sueco Anders Gustaf Ekeberg confirmou a descoberta de Gadolin e encontrou, também, berílio (Be) no mineral, um metal que havia sido descoberto por um químico francês. Ekeberg nomeou, então, de ítria a “nova terra” descoberta por Gadolin e gadolinita o mineral (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Foi comprovado, no início do século XIX, que “terras” não são elementos mas, na verdade, compostos e com isso os químicos da época passaram a utilizar o nome ítria para se referir ao metal no lugar de ítria, mesmo que o metal ainda não houvesse sido produzido em seu estado puro (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Mesmo antes da descoberta da ítria por Arrhenius em 1787, um outro mineral contendo uma “terra” desconhecida já havia sido descoberto em 1751, também na Suécia, mas os resultados dos estudos desse mineral só foram divulgados em 1804. O mineral descoberto recebeu o nome de cerita e o novo elemento o nome de cério, em homenagem ao asteroide Ceres descoberto em 1801 (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Estudiosos da época acreditavam, ainda, que as “terras” ítria e ceria poderiam conter novos elementos e investigações começaram a ser traçadas. Em 1839 o lantânio foi descoberto na céria e, seguindo os estudos, em 1842 foi descoberto o didímio. Em 1843, esperando obter novos elementos como na céria, conseguiu-se descobrir dois novos elementos no mineral gadolinita: érbio e térbio (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Os estudos acerca da descoberta de novas “terras” e elementos continuaram a avançar conforme novas técnicas analíticas foram sendo desenvolvidas e, no início do século XX, todos ETRs que aparecem naturalmente na natureza já haviam sido descobertos. Entretanto, na época, os pesquisadores não tinham ainda ideia desse fato e os estudos continuaram no intuito de se reportar novos elementos. A explicação teórica acerca da grande similaridade das propriedades dos ETRs e do limite para a sua quantidade só apareceu no início da década de 1910, com o desenvolvimento da teoria atômica (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Todos os elementos descobertos até aquele momento foram sujeitos a estudos visando determinar seus números atômicos e, além disso, comprovar que eram realmente novos elementos. O range dos elementos terras raras foi estabelecido, começando no lantânio com número atômico 57 e finalizando no lutécio com número atômico 71. Dentre esses elementos, o de número atômico 61 era ainda desconhecido. O elemento 61 foi descoberto apenas na década de 40 do século XX, quando diversos estudiosos conseguiram obter o elemento a partir de reações nucleares. Tal elemento foi nomeado como promécio e não ocorre na natureza. Na Figura 2-1 é possível verificar a distribuição dos elementos na tabela periódica: ítrio, escândio e a família dos lantanídeos (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

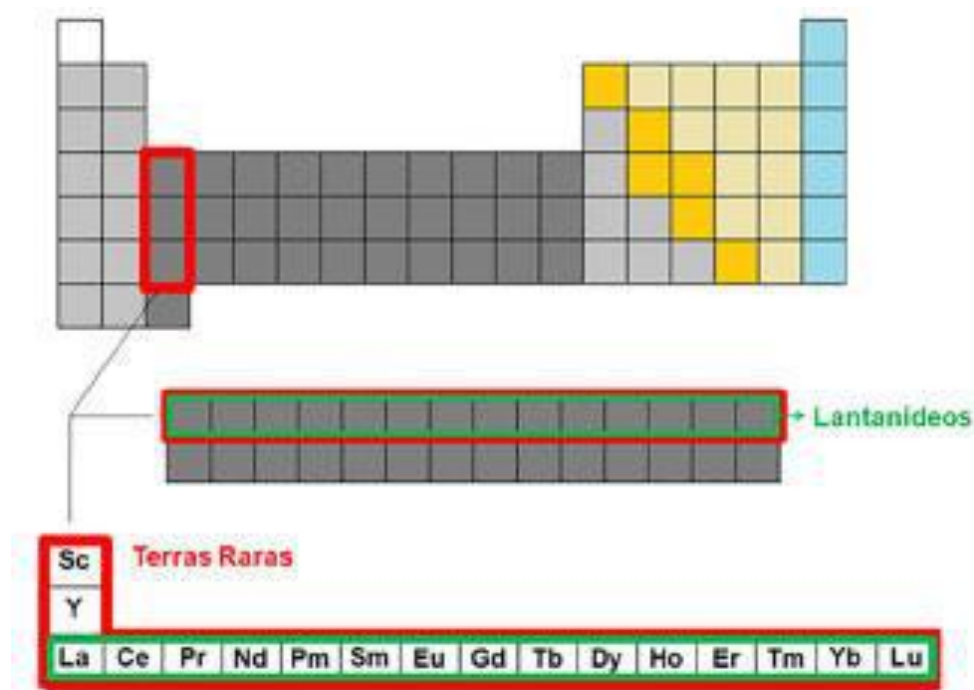


Figura 2-1 Tabela periódica dos elementos químicos, com destaque para os elementos terras raras.

Fonte: (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014)

2.1.2. CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS

A semelhança química de todos os elementos de terras raras é, em primeiro lugar, exibida ao ocorrerem juntos na natureza e, ainda mais, pelo fato de que foram necessários quase 160 anos de esforço de muitos grandes nomes da ciência para isolá-los e identificá-los. É comprovado por evidências experimentais que semelhanças notáveis entre as propriedades químicas dos elementos e seus compostos são a consequência de configurações eletrônicas tão semelhantes.

As Tabela 2-1 e Tabela 2-2 listam uma série de características dos elementos terras raras, com algumas propriedades atômicas e térmicas (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Tabela 2-1 Propriedades dos elementos terras raras (primeira parte)

Elemento	Nº Atômico	Massa Atômica	Valência	Cor
----------	------------	---------------	----------	-----

			(Solução Aquosa)	(Solução Aquosa – ETR³⁺)
Escândio (Sc)	21	44,96	3	Incolor
Ítrio (Y)	39	88,91	3	Incolor
Lantânio (La)	57	138,91	3	Incolor
Cério (Ce)	58	140,12	3, 4	Incolor
Praseodímio (Pr)	59	140,91	3	Verde
Neodímio (Nd)	60	144,24	3	Rosa
Promécio (Pm)	61	145	3	Rosa
Samário (Sm)	62	150,36	3, 2	Amarelo
Európio (Eu)	63	151,97	3, 2	Incolor
Gadolínio (Gd)	64	157,25	3	Incolor
Térbio (Tb)	65	158,93	3	Rosa pálido
Disprósio (Dy)	66	162,50	3	Amarelo pálido
Hólmio (Ho)	67	164,93	3	Amarelo
Érbio (Er)	68	167,26	3	Rosa
Túlio (Tm)	69	168,93	3, 2	Verde
Itérbio	70	173,04	3, 2	Incolor

(Yb)				
Lutécio (Lu)	71	174,97	3	Incolor

Fonte: Adaptado de (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Tabela 2-2 Propriedades dos elementos terras raras (segunda parte)

Elemento	Óxido e sua Cor	Principais Bandas de Absorção (Solução Aquosa)	PF (°C)	PE (°C)
Escândio (Sc)			1541	2831
Ítrio (Y)	Y ₂ O ₃ branco		1522	3338
Lantânio (La)	La ₂ O ₃ branco		918	3457
Cério (Ce)	CeO ₂ branco	210,5 / 222,0 / 238,0 / 252,0	798	4326
Praseodímio (Pr)	Pr ₆ O _n preto/verde Pr ₂ O ₃ azul pálido	444,5 / 469,0 / 482,2 / 588,5	931	3512
Neodímio (Nd)	Nd ₂ O ₃ azul pálido	354,0 / 521,8 / 571,5 / 739,5 / 742,0 / 797,5 / 803,0 / 868,0	1021	3068
Promécio (Pm)	Pm ₂ O ₃ rosa	548,5 / 568,0 / 702,5 / 735,5	1042	
Samário (Sm)	Sm ₂ O ₃ creme	362,5 / 374,5 / 402,0	1074	1791
Európio (Eu)	Eu ₂ O ₃ branco	375,5 / 394,1	822	1597
Gadolínio (Gd)	Gd ₂ O ₃ branco	272,9 / 273,3 / 275,4 275,6	1313	3266

Térbio (Tb)	Tb ₄ O ₇ marrom	284,4 / 350,3 / 367,7 / 487,2	1356	3223
Disprósio (Dy)	Dy ₂ O ₃ amarelo	350,4 / 365,0 / 910,0	1412	2562
Hólmio (Ho)	Ho ₂ O ₃ amarelo	287,0 / 361,1 / 416,1 / 450,8 / 537,0 / 641,0	1474	2695
Érbio (Er)	Er ₂ O ₃ rosa	364,2 / 379,2 / 487,0 / 522,8 / 652,5	1529	2863
Túlio (Tm)	Tm ₂ O ₃ branco	360,0 / 682,5 / 780,0	1545	1947
Ítérbio (Yb)	Yb ₂ O ₃ branco	975,0	819	1194
Lutécio (Lu)	Lu ₂ O ₃ branco		1663	3395

Fonte: Adaptado de (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

2.1.2.1. Configuração Eletrônica

O escândio, ítrio e lantânio são os elementos que iniciam três séries sucessivas de elementos de transição, como visto na Figura 2-1. Suas configurações eletrônicas são $ns^2(n-1)d^1$, com $n = 4, 5$ e 6 , respectivamente e não possuem elétron f . Os 14 elementos que vêm após o lantânio, de cério a lutécio, são os da família dos lantanídeos e possuem configurações eletrônicas dos tipos $6s^25d^14f^{n-1}$ ou $6s^24f^n$. Os elétrons $5d$ e $5f$ possuem energias muito similares na forma neutra dos átomos de ETRs e essa é a razão para se haver duas configurações eletrônicas típicas. Esses 14 elementos são conhecidos por fazerem parte da série de elementos de transição interna. As configurações eletrônicas dadas a esses átomos não possuem completa certeza, devido à grande complexidade de seus espectros eletrônicos e a dificuldade em analisá-los (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

O potencial de ionização dos ETRs não difere muito entre eles, entretanto os elementos são altamente eletropositivos e formam compostos que são essencialmente iônicos na natureza. Todos os ETRs possuem a forma M^{3+} , mas alguns deles também ocorrem nos estados $+2$ e $+4$. Esses estados são sempre

menos estáveis que o +3 e ocorrem apenas em certas terras raras (TRs), sendo de muita importância quando se trata de metalurgia extrativa de terras raras, que está relacionada às suas estruturas eletrônicas e potenciais de ionização (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

As terras raras escândio, ítrio e lantânio formam apenas os íons da forma M^{3+} , pois isso resulta na configuração de gás inerte. Lutécio e gadolínio formam apenas íons na configuração M^{3+} , pois assim obtêm as configurações estáveis $4f^{14}$ e $4f^7$, respectivamente. Os íons mais estáveis M^{2+} e M^{4+} são formados pelas terras raras que podem chegar na configuração f^0 , f^7 ou f^{14} . Portanto, Ce^{4+} e Tb^{4+} atingem a configuração f^0 e f^7 , respectivamente e Eu^{2+} e Yb^{2+} atingem as configurações f^7 e f^{14} , respectivamente. Em outras palavras, a estabilidade das configurações f^0 , f^7 e f^{14} é um importante fator na determinação de estados de oxidação além do 3+ em terras raras. Contudo, podem haver efeitos termodinâmicos e/ou cinéticos que são tão importantes para a estabilidade de espécies quanto os estados de oxidação (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

2.1.2.2. Contração dos Lantanídeos

O termo contração lantanídica é usado para denotar a significativa diminuição no tamanho de átomos e íons conforme o aumento do número atômico dos elementos da série dos lantanídeos (La até Lu), que podem ser explicados a partir das distribuições eletrônicas e as funções de distribuição radial (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Como o aumento do número atômico acarreta no preenchimento dos orbitais $4f$, os quais possuem uma capacidade de blindagem pouco efetiva, se comparada com elétrons em orbitais s , p ou d , o aumento da repulsão interna é em muito superado pelo aumento da carga nuclear. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons $4f$ é consideravelmente elevada, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons $5s$, $5p$ (e $6s$, no caso dos átomos neutros) e na diminuição dos raios atômicos e iônicos, como visto na Figura 2-2.

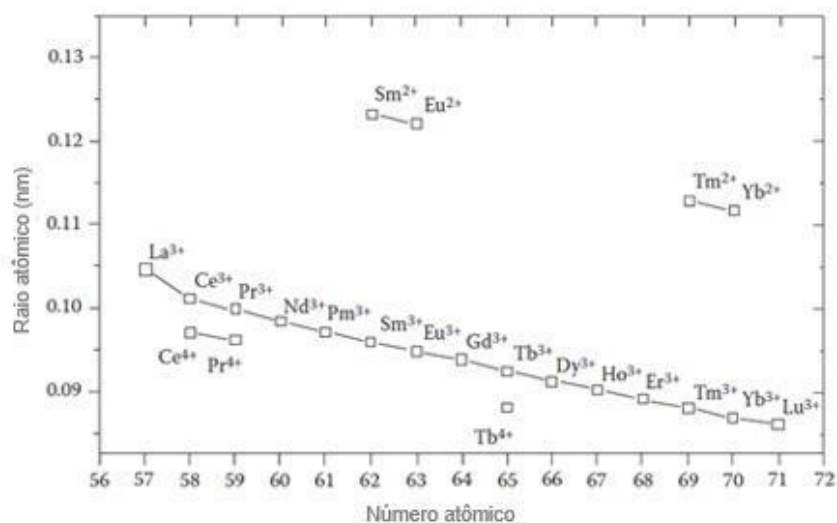


Figura 2-2 Raio iônico dos lantanídeos.

Fonte: Adaptado de (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Parte desse fenômeno também é normalmente atribuída a efeitos relativísticos, devido à maior suscetibilidade de elétrons *s* e *p* a tais fatores. Além de ser grande responsável pela similaridade química entre os lantanídeos, dados os seus raios atômicos/iônicos próximos, a contração lantanídica também faz com que os elementos pós-lantanídicos da série 5*d* também tenham grande semelhança com os elementos correspondentes do período anterior. Por exemplo, o zircônio é muito mais similar ao háfnio do que ao titânio, assim como o nióbio assemelha-se muito mais ao tântalo do que ao vanádio; tais observações ocorrem porque, nos pares Hf/Zr e Nb/Ta, os raios atômicos envolvidos são praticamente idênticos devido à contração lantanídica, embora os átomos possuam a mesma valência e pertençam a períodos diferentes (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

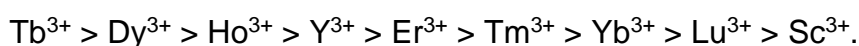
Por possuírem raios iônicos ao redor de 85-135 pm, os ETRs, exceto o escândio, acomodam facilmente um grande número de ligantes, sendo que números de coordenação maiores que 6 (geralmente 8-9, chegando a 12 em alguns casos) são comumente observados. Devido à contração lantanídica, há uma tendência de diminuição dos números de coordenação ao longo da série, sendo que o ítrio normalmente se posiciona entre o disprósio e o hólmio. Por formarem cátions com alta razão carga/raio, os ETRs tendem a ter maior afinidade por ligantes duros segundo a classificação de Pearson, o que explica

a sua ocorrência natural quase que unicamente na forma de óxidos ou fluoretos (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

2.1.2.3. Basicidade

A basicidade é uma das propriedades mais importantes dos elementos terras raras, e está relacionada ao seu tamanho iônico que, por sua vez, está ligado à contração lantanídica. A basicidade é muito importante para processos de metalurgia extrativa, pois a mesma determina até que ponto cátions hidrolisam em solução aquosa, as solubilidades relativas de sais de todos os tipos, a facilidade com que sais contendo oxianions se decompõem quando aquecidos e a estabilidade de íons complexos (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Bases tendem a perder ânions ou elétrons e, desse modo, os ETRs com menor atração por ânions ou elétrons são considerados os mais básicos, enquanto aqueles com a atração mais forte, considerados os menos básicos. Considerando apenas os raios iônicos, os ETRs podem ser organizados da seguinte maneira em ordem decrescente de basicidade



Ao se analisar os íons de terras raras menos estáveis, temos que Ce^{4+} é menos básico que qualquer espécie +3, enquanto todas as espécies +2 são mais básicas que qualquer espécie +3.

A diferença entre basicidade das espécies é uma das principais características que são exploradas nos processos de separação de ETRs, sendo empregada em cristalização ou precipitação fracionada, além de métodos de troca iônica e extração com solventes (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

2.1.3. REAVITIDADE

2.1.3.1. Ácidos e bases

Todos os ETRs se dissolvem rapidamente em ácidos inorgânicos diluídos de maneira geral, tendo o hidrogênio envolvido, e a taxa de dissolução proporcional à concentração do ácido, até certo ponto. Para abertura química com ácido fluorídrico, ocorre um fenômeno fazendo com que os metais de terras raras resistam às reações, decorrente da formação de uma proteção sobre o metal na forma TRF_3 . Já o ataque com ácidos orgânicos tem reações a taxas mais lentas (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Nas reações com bases fortes, os ETRs reagem lentamente e com bases fracas a reação não ocorre, provavelmente devido a formação de um hidróxido de TR insolúvel formando uma capa protetora sobre a superfície do metal (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

2.1.3.2. Água

A reação de terras raras com água varia dependendo do metal. Geralmente, terras raras leves reagem lentamente com água a temperatura ambiente e aumenta lentamente a altas temperaturas. Já as terras raras médias e pesadas reagem muito lentamente, entretanto, mesmo em água gelada, európio reage e forma $Eu(OH)_2 \cdot H_2O$, liberando um hidrogênio (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

2.1.4. RESERVAS NATURAIS E MERCADO

As terras raras são encontradas na crosta terrestre, como misturas em formações rochosas, como basaltos, granitos, gnaisse, folhelhos e rochas de silicatos por todo o mundo. A sua concentração na crosta terrestre é 242,17 ppm (LIDE, 1997), atingindo valor maior que a de carbono (200 ppm). Comparando a concentração dos elementos individualmente pode-se perceber que os ETRs leves são mais abundantes, por possuírem raios atômicos maiores, acarretando em uma maior concentração na crosta continental. Inclusive, alguns ETRs

possuem concentração terrestre maior que alguns metais conhecidos. Isso pode ser visto na Figura 2-3 (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

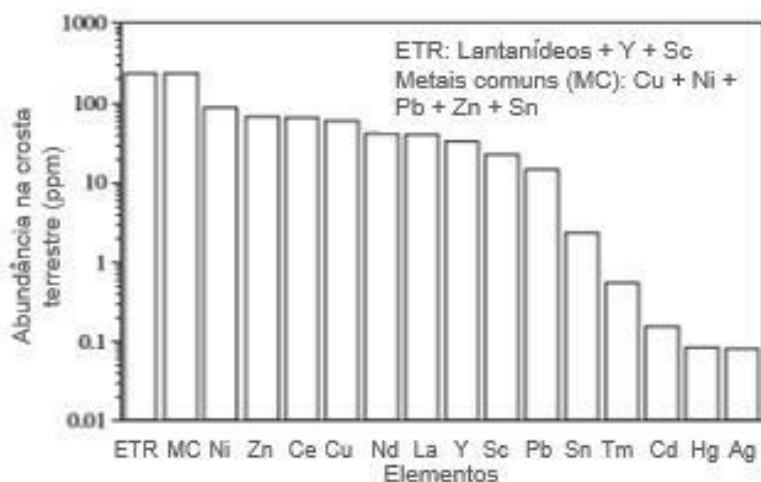


Figura 2-3 Abundância das terras raras e alguns elementos conhecidos na crosta terrestre

Fonte: Adaptado de (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Na natureza, os ETRs ocorrem normalmente em forma de carbonatos, óxidos, fosfatos e silicatos, decorrente da sua afinidade com oxigênio. Esses elementos aparecem em mais de 160 minerais e, apesar da sua maioria ser rara, suas concentrações podem chegar a 60% de óxidos de ETRs. O padrão observado nesses minerais é que contém todos os ETRs variando a concentração de cada elemento.

O número de minerais que contém os elementos terras raras é grande, entretanto, cerca de 95% ocorrem em apenas três: Bastanaesita, monazita e xenotima. Além destes, existe um tipo especial de minério, que ocorre principalmente na China: a argila com terras raras adsorvidas em forma de íons (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

A bastanaesita, $(ETR,Ce)(CO_3)F$, é o mineral com maior concentração desses elementos com 65-75 % em massa de ETRs. Pode-se apresentar na cor branco pálido, bronze, cinza, marrom, amarelo ou rosa, com um brilho perolado, vítreo a opaco. Esse mineral é encontrado na China, Califórnia, Austrália, Brasil, Canadá e Burundi.

A monazita, $[(Ce,La,Y,Th)PO_4]$, é um mineral com alta resistência ao intemperismo químico e por isso está associada a outros minerais pesados como

ilmenita, magnetita, rutilo e zircão. Devido a sua radioatividade, seus grãos são danificados, perdendo seu formato cristalino devido às partículas alfa. Seus cristais são amarelos, marrom ou marrom-alaranjado com um brilho vítreo ou resinoso. É encontrado com um teor aproximado de 70% de óxidos de terras raras, em sua maioria o óxido de Cério (20-30%) e o de Lantânio (10-40%). As fontes mais importantes de monazita são encontradas em Van Rhynsdorp e Naboomspruit (África do Sul), no Colorado (Estados Unidos) e em Bayan Obo (China). Além dessas, também existem depósitos de areia mineral pesado contendo monazita em grandes quantidades principalmente na Austrália, Brasil, China, Índia, Malásia, África do Sul e Estados Unidos (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

A xenotima, (ETR, YPO_4), é o mineral com menor ocorrência dos óxidos dos elementos terras raras, com aproximadamente 67%, contendo os elementos mais pesados. Apresentado na cor marrom amarelado a marrom avermelhado com um brilho vítreo a resinoso. Esse mineral é encontrado na Malásia, Indonésia, Tailândia, China e Brasil.

2.1.4.1. Os elementos terras raras no mundo

As terras raras são consideradas moderadamente abundantes na crosta terrestre, por serem encontradas em diferentes tipos de minerais e grandes depósitos pelo mundo. O país com maior número de depósitos de ETRs é os Estados Unidos seguido pela Austrália, Brasil, China, Canadá, Índia, Rússia e África do Sul (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Em 2019, a China detinha aproximadamente 36% das reservas mundiais de terras raras, o Brasil e Vietnã detinham 18% ocupando o segundo lugar com maiores reservas mundiais (Tabela 2-3)(U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020)

Tabela 2-3 Reservas mundiais de terras raras em 2019

País	Reservas (toneladas)
Estados Unidos	1.400.000
Austrália	3.300.000
Brasil	22.000.000
Birmânia (Mianmar)	N/A
Burundi	N/A
Canadá	830.000
China	44.000.000
Groelândia	1.500.000
Índia	6.900.000
Madagascar	N/A
Rússia	12.000.000
África do Sul	790.000
Tanzânia	890.000
Tailândia	N/A
Vietnam	22.000.000
Outros países	310.000
Total no mundo	120.000.000

Fonte: (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020)

A China lidera a produção de terras raras, com 63% da produção global, seguida dos Estados Unidos com 12% (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020). A liderança da China, é observada desde a década de 1990, quando o país foi capaz de fornecer as terras raras com um custo extremamente baixo, devido ao seu alto investimento em pesquisas científicas na exploração de seus recursos e a uma política de processamento com pouca ou nenhuma regulação ambiental, gerando um grande potencial de produção. (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

A partir de 2002 a China se torna praticamente a única produtora das terras raras no mundo, ao dominar o mercado com preços muito baixos, fazendo com que as minas, ao redor do mundo, fossem obrigadas a fechar. Isso durou até 2009, quando o país era responsável pela venda mundial de mais de 97%

dos compostos das terras raras. Entretanto com o aumento da sua demanda interna de produtos finais e à regulação ambiental, a China aumentou o preço das terras raras em 10 vezes, o que gerou um grande impacto nos consumidores desses elementos, principalmente EUA (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

O resultado dessa mudança se refletiu alguns anos depois, quando em 2018, os EUA reativaram a mina em Mountain Pass, na Califórnia, a qual se encontrava fechada desde 2005. Com a extração do mineral Bastnaesita como produto primário, o mineral Monazita também pode ter sido produzido como produto secundário (DE SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Essa mudança do cenário é ilustrada na Tabela 2-4, na qual pode-se observar a crescente de produção nos EUA, que em 2017 era inexistente e em 2019 foi responsável por 12% da produção mundial (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020)

Tabela 2-4 Comparação da produção de ETRs em 2017, 2018 e 2019

País	Produção (tonelada)		
	2017	2018	2019
Estados Unidos	-	15.000	26.000
Austrália	19.000	20.000	21.000
Brasil	1.700	1.000	1.000
Birmânia (Mianmar)	N/A	5.000	22.000
Burundi	-	1.000	600
China	105.000	120.000	132.000
Índia	1.800	1.800	3.000
Rússia	2.600	2.600	2.700
Tailândia	1.300	1.000	1.800
Vietnam	200	400	900
Outros países	-	-	-
Total no mundo	132.000	170.000	210.000

Fonte: (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020)

2.1.4.2. Os elementos terras raras no Brasil

O Brasil junto ao Vietnã possui a segunda maior reserva mundial das terras raras, com 22.000.000 toneladas de óxidos, porém está muito atrás dos outros países quando se refere à exploração e a produção, representando apenas 0,47% da produção mundial, uma consequência da falta de investimento em torno das terras raras no país e à pouca competitividade(U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020)

O mineral com maior potencial de exploração e obtenção desses elementos, no Brasil, é a monazita, que ocorre principalmente em forma de areia no País e nos carbonatitos intemperizados de Araxá e Catalão. A composição da monazita brasileira pode ser vista na Tabela 2-5, tendo sua composição em óxidos de terras raras variando entre 57% e 62% em massa.

Tabela 2-5 Composição média (percentuais em massa) da monazita da costa brasileira ((Ce,La,Nd,Th)PO₄) em termos de óxidos de ETRs e demais componentes

Composição Global		Composição relativa em termos de ETR	
Componente	Percentual em massa	ETR ₂ O ₃	Percentual em massa
ETR ₂ O ₃	57-62	La ₂ O ₃	24,00
P ₂ O ₅	26-28	CeO ₂	47,00
ThO ₂	5,0-6,0	Pr ₆ O ₁₁	4,50
U ₃ O ₈	0,2-0,3	Nd ₂ O ₃	18,50
ZrO ₂	0,2-0,5	Sm ₂ O ₃	3,00
TiO ₂	0,2-0,5	Eu ₂ O ₃	0,055
Fe ₂ O ₃	0,2-0,5	Gd ₂ O ₃	1,00
Al ₂ O ₃	0,1-0,3	Tb ₄ O ₇	0,1
SiO ₂	0,1-0,3	Dy ₂ O ₃	0,35
CaO	0,3-0,8	Ho ₂ O ₃	0,035
-		Er ₂ O ₃	0,07
-		Tm ₂ O ₃	0,005
-		Yb ₂ O ₃	0,02
-		Lu ₂ O ₃	--
-		Y ₂ O ₃	1,4

Fonte: (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

Apesar da predominância das terras raras neste mineral, sua exploração foi focada por muitos anos para obter tório e urânio, apenas na década de 80 que se iniciou a sua exploração na Bahia, de maneira ilegal, quando os navios vindos da Europa eram abastecidos com areia monazítica com o pretexto de não retornarem vazios. Essa prática durou por 5 anos, quando em 1890 foi proibida pelos governos locais (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

O preço que essa areia era vendida não chegava a 10 dólares a tonelada, isso devido ao seu uso limitado, a qual se destinava apenas a fabricação de mantas para lampiões a gás. Este fato fazia com que esse mineral não fosse

relevante para a economia brasileira da época, que era focada na exportação de café (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

No início da década de 1900 a exploração do mineral brasileiro era de interesse de muitas companhias de mineração, nessa época já existiam 66 companhias inglesas no país. Em 1911 já era conhecida a extensão dos depósitos de monazita, que se estendiam da Bahia ao norte do Rio de Janeiro, com presença pontuais em Minas Gerais (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

Nessa época o Brasil tinha um papel central no mercado de terras raras, mas em 1910 começa a perder essa posição quando outros depósitos de monazita são descobertos no mundo. Após 14 anos, o país já tinha perdido o posto de maior fornecedor mundial da monazita para a Índia porém, ainda se apresentava como uma importante figura nesse mercado (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

O início da produção de compostos de terras raras no Brasil se deu em 1940, com a Usina de Santo Amaro (USAM), em São Paulo, a partir da monazita provinda da Usina de Praia (UPRA), no norte do estado do Rio de Janeiro. Ambas pertencentes à empresas privadas (LUZ; LINS, 2008)

Nos anos 60, as empresas que administravam a USAM e UPRA, Sociedade Comercial de Minérios LTDA (SULBA) e Indústrias Químicas Reunidas S/A (ORQUIMA), foram estatizadas, tendo suas atividades assumidas pela CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear (LUZ; LINS, 2008)

Nessa época foi implementado e operado o tratamento químico da Monazita, dentro dos melhores padrões internacionais, sendo os produtos fabricados com alta qualidade e reprodutibilidade. Nesta época, a pesquisa e desenvolvimento apresentavam grandes resultados como a alocação de novos produtos no mercado. A projeção nacional e internacional acontecia (LUZ; LINS, 2008)

Entre 1972 e 1988 os investimentos se tornaram raros, as pesquisas se estagnaram e as unidades se tornaram cada vez mais obsoleta, indo em direção contrária aos países detentores de tecnologia (LUZ; LINS, 2008)

Em 1960, os Estados Unidos passaram a dominar a produção de ETRs a partir da bastnaesita, quando o Brasil deixa de ser um importante ator no cenário das terras raras (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

Em 1988, é criada a INB, Indústria Nuclear do Brasil S/A, uma resposta ao cenário internacional, que crescia cada vez mais. E no ano seguinte é inaugurada a Usina de Interlagos, com o objetivo de separar terras raras usando o “know how” japonês (LUZ; LINS, 2008)

Em 1990 a conjuntura muda novamente, quando a China passa a ser a protagonista do cenário internacional (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

A mudança de postura da China em 2009 atingiu o Brasil e a reação veio em 2010 quando foi criado o Grupo de Trabalho Interministerial de Minerais Estratégicos dos (à época) ministérios de Minas e Energia (MME) e de Ciência e Tecnologia e Inovações (MCTI) e resultando na elaboração de estudos geológicos e da cadeia produtiva das terras raras (DE SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019)

Em 2012, a CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) anunciou a criação da planta piloto para a produção de terras raras a partir dos rejeitos da mineração de nióbio, especialidade da empresa (JORNAL INTERAÇÃO, 2012)

Após quatro anos, a empresa e o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) assinaram um convênio para desenvolver a terceira etapa da cadeia produtiva, uma vez que o IPT já desenvolvia o estudo para a redução do óxido de ETR em metal a partir dos ETRs de Araxá (ANPEI, 2016)

No ano seguinte foi anunciada a potencial criação de uma fábrica de terras raras, uma vez que essa parceria resultou na produção de dídimo metálico, matéria prima para os ímãs permanentes, as quais são usadas em turbinas eólicas, carros elétricos e motores de alto desempenho (JORNAL INTERAÇÃO, 2012)

Em julho de 2019 foi anunciado o primeiro laboratório fábrica (LabFab) de ímãs permanentes no Brasil, e previa abertura para o primeiro semestre de 2020

com uma capacidade de produção de 23 toneladas de ímãs por ano. A responsável pela administração do projeto é a Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (Codemge) em parceria da Universidade de Santa Catarina e Universidade de São Paulo. A matéria prima para o LabFab é extraída das cidades de Poços de Caldas e Araxá (GOMES, 2019)

É evidente o crescimento do mercado para esses elementos, entretanto, ainda é observada uma grande resistência quando se trata de investimentos nessa área, quando comparado com outras atividades, como mineração de ferro e prospecção de petróleo. Sendo assim, se torna cada vez mais necessária uma maior mobilização do governo em relação à pesquisa e investimento para que o país consiga extrair ao máximo seus recursos naturais gerando valor e se tornando cada vez mais competitivo.

2.1.4.3. O mercado dos elementos terras raras

O mercado das terras raras passa ser visto como estratégico, quando em 2009 a China aumentou o seu preço ao impor cotas de exportação, que se manteve em alta nos próximos anos, mas somente em 2011 que atingiu seu pico.

A Figura 2-4 mostra essa evolução do preço de alguns óxidos de terras raras com o passar dos anos e uma previsão a partir do ano de 2020, onde se evidencia a alta que ocorreu em 2011.

Além disso, pode-se perceber a diferença do preço entre os ETRs mais pesados para os mais leves, uma vez que os mais pesados apresentam preços mais elevados, devido a sua abundância, já que os mais leves estão mais presentes na crosta, além da diferença da demanda. Um exemplo é a diferença de preço registrada entre o óxido de Cério e de Európio, que no segundo quadrimestre de 2011 foram comercializados por 150 US\$/Kg e 5.880 US\$/Kg respectivamente (BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2011)

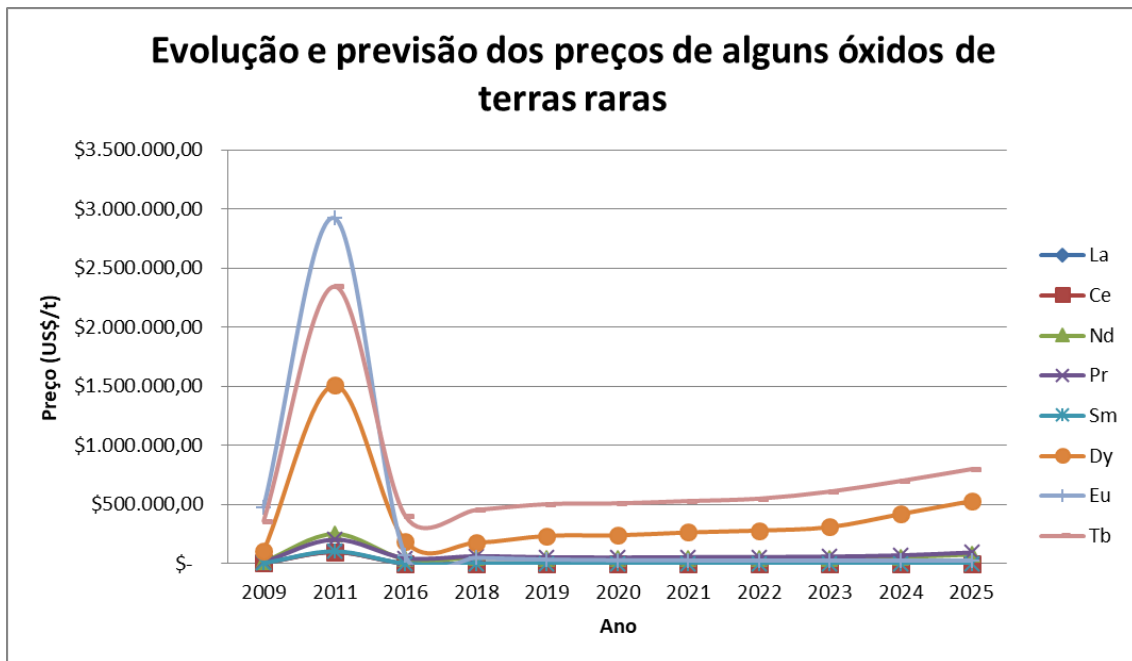


Figura 2-4 Evolução dos preços de 2002 a 2011.

Fonte: Adaptado de (HYKAWY; CHUDNOVSKY, 2020)

Analisando o gráfico na Figura 2-4 percebe-se que depois de 2011 há uma queda do preço das terras raras, consequência da abertura de novas minas de exploração à substituição dessa matéria prima em algumas aplicações(CAMPOS; CASTRO; RODRIGUES, 2015)

Para o futuro, existe a expectativa de alta dos preços, pela previsão do desenvolvimento de carros elétricos que usam ímãs a base de ETR, como Disprósio e Térbio(EDISON EXPLAINS, 2019)

Por outro lado, pode haver uma baixa no preço de outros elementos, como samário e itérbio, os quais vem perdendo mercado com o aumento do uso das lâmpadas LED (HYKAWY; CHUDNOVSKY, 2020)

Outra diferença perceptível no mercado das terras raras é a discrepância entre os valores dos metais e óxidos. A Tabela 2-6 ilustra essa diferença entre os preços FOB na China em agosto de 2011 para alguns elementos.

Tabela 2-6 Preço FOB da China em agosto de 2011

Terras raras	Preço (US\$/Kg)	
	Óxido	Metal
Cério	149-151	168-170
Disprósio	2.580-2.600	3.400-3.420
Európio	5.860-5.880	6.600-6.620
Gadolínio	200-210	223-228
Ítrio	180-185	205-215
Lantânio	149-151	165-167
Neodímio	335-340	465-470
Praseodímio	247-250	280-282
Samário	127-130	189-192
Térbio	4.500-4.520	5.100-5.120

Fonte: Adaptado de HYKAWY; CHUDNOVSKY, 2020

A demanda por ETRs vem aumentando ao longo dos anos, em decorrência do aumento constante no número de aplicações para essa matéria prima. Estima-se que o uso de ímãs a base de ETR será demandado nos próximos anos, devido ao seu uso em carros elétricos e em turbinas eólicas. Logo depois vem seu uso em vidros, por causa da sua capacidade de alterar a fluorescência desse material.

O uso de ETRs em catalisados é uma aplicação que prevê um aumento significativo nos próximos anos. A previsão de aumento em produtos a base de ETRs em comparação com outros produtos, podem ser vistos na Figura 2-5.

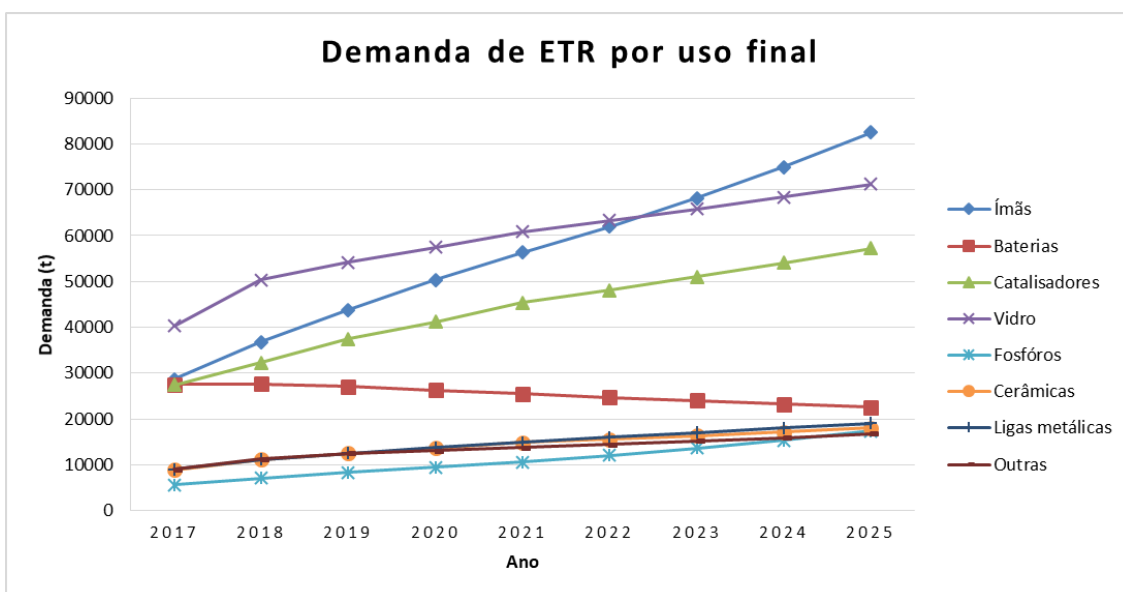


Figura 2-5 Demanda de ETR por uso final.

Fonte: Adaptado de (HYKAWY; CHUDNOVSKY, 2020)

2.2. SAMÁRIO E EURÓPIO

2.2.1. SAMÁRIO

Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran foi um químico conhecido por seu trabalho em espectroscopia e em 1879 se tornou um importante nome para o estudo dos elementos terras raras. Paul-Émile Lecoq, ao analisar o mineral sarmarskita, observou linhas de absorção ópticas afiadas, dando indícios de um novo elemento, e ao isolá-lo o nomeou de samário (BELL-YOUNG, 2018).

O samário é o sexto elemento da série dos lantanídeos, com número atômico 62 e número de massa 150,36, fazendo parte do grupo de ETRs médios e possui configuração eletrônica $[Xe]4f^66s^2$. Tem dois estados de oxidação, +2 e +3, sendo o segundo mais estável, seguindo a tendência dos ETRs. Em solução aquosa tem coloração amarelada e seu óxido (Sm_2O_3) é branco. É um metal de brilho prateado e moderadamente estável ao ar (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Como os outros ETRs, o samário é encontrado na natureza agregado a minerais e segundo Lide (1997), a sua concentração na crosta terrestre é de 7,05 ppm. O mineral com maior teor de samário é a monazita, tendo maiores

concentrações nas reservas da cidade Green Cove Springs na Flórida, com 3,43% e na costa leste do Brasil com 2,1% do elemento. Ele também aparece com concentrações menores nos minerais bastnaesita e xenotima, 0,6% e 1,47% respectivamente (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

A previsão para a demanda desse metal para o ano de 2020 varia entre 1390 e 1670 toneladas (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016) Segundo o estudo da Stormcrow (2020) feito em fevereiro de 2020, a previsão para o preço do óxido de samário é de 1.750,00 US\$/t.

Essa demanda se dá devido à sua eficácia na produção de ímãs permanentes. Entretanto, esse não era o cenário desde seu descobrimento, em 1879. Apenas em 1970, esse elemento passou a ter um mercado e tornou-se um ingrediente chave para a produção desses ímãs (HURST, 2010)

Desde então, sua principal aplicação é a fabricação de ímãs permanentes (SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, Sm-Fe-N), devido à sua termoestabilidade, o que possibilita a retenção da sua força magnética em altas temperaturas superando os ímãs até então conhecidos, de ferrita e alnico. Essa capacidade permite o uso desse ímã em tecnologias militares, como munições guiadas com precisão e orientação e controle de motores e atuadores elétricos (HURST, 2010)

Além disso, o óxido de samário pode ser utilizado como revestimento contra radiação em composições cerâmica, comum na indústria nuclear, bem como na melhoria da solidez da luz dos pigmentos de cromato de chumbo e dióxido de titânio (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Outra aplicação interessante é na área da saúde em que o Samário-153 (meia-vida: 46,3 h) é usado como ferramenta para o tratamento radiofarmacêutico de pacientes com câncer para os quais a terapia convencional não funciona. Isso ocorre pois o tempo de meia-vida deste elemento corresponde ao tempo de irradiação necessário para tratar células cancerígenas e, assim, minimiza a radiotoxicidade em relação aos tecidos saudáveis (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

2.2.2. EURÓPIO

Foi no final dos anos 80 do século XIX que houve o primeiro indício desse elemento, quando Sir William Crookes notou uma nova linha na análise espectroscópica em um mineral que continha samário (CROOKES, 1905). Entretanto, somente em 1901 o elemento foi isolado como substância pura na forma de nitrato duplo com magnésio, pelo francês Eugene Antole Demarcay, que o nomeou de Európio em homenagem ao continente europeu (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

O európio é o sétimo elemento da série dos lantanídeos, com número atômico 63, e número de massa 151,965 e assim como o samário é classificado como ETR médio. Sua configuração eletrônica é $[Xe]4f^76s^2$, possuindo dois estados de oxidação +2 e +3, sendo o segundo mais estável. Entretanto, vale ressaltar que, o európio produz o óxido com estado de oxidação +2 mais estável dentro dos ETRs, devido à sua configuração eletrônica $4f^7$, que é determinante para essa característica. É um metal cinza-prateado e tão duro quanto o ferro, sendo o mais reativo das terras raras, característica essa que proporciona sua rápida oxidação quando exposto ao ar (CHPCANOFF, 2006)

Mais de 15 anos depois do isolamento do samário, o európio teve seu descobrimento tardio e uma justificativa para isso é a sua escassez e complexidade. Segundo (LIDE, 1997), sua concentração na crosta terrestre é de 2 ppm. O maior teor registrado do elemento foi no mineral Bastanaesita na reserva do distrito de Bayan Obo, na China, com 0,15% de európio. O európio foi encontrado também na reserva da costa leste do Brasil, na monazita com um teor de 0,0385%. Na xenotima, o európio aparece com concentração igual a 0,134% (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Assim como o samário, o európio demorou a ter importância no mercado, e apenas em 1965 quando descobriu-se uma aplicação lucrativa para esse elemento devido às suas características luminescentes (HURST, 2010). A previsão do preço do seu óxido em 2020 é 30.000,00 US\$/t, e o cenário para esse elemento não é muito favorável, uma vez que a tendência do seu preço é cair mais e chegar a 28.000,00 US\$/t em 2025. Essa previsão se deve ao fato

da descoberta do LED que substituiu as lâmpadas fluorescentes, uma aplicação desse elemento (HYKAWY; CHUDNOVSKY, 2020)

O európio é conhecido por oferecer propriedades excepcionais de emissão de fótons. Quando excitado por absorção de raios ultravioleta, o nível de energia do seu átomo muda resultando na emissão de uma radiação visível, criando os fósforos vermelho e azul. Diversas telas de aparelhos de TVs e de computadores e lâmpadas fluorescentes usam fósforos vermelhos comerciais baseados em európio (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Essa característica também é usada ao combinar compostos de fósforo de európio com o de térbio resultando na produção da luz branca das lâmpadas fluorescentes compactas, o que reduz o uso de energia em 75% quando comparado à iluminação incandescente. Não é conhecido nenhum componente que possa substituir o európio em lâmpadas fluorescentes e como fósforo vermelho em TVs ou tela de cristal líquido (LCD).

No campo da medicina, o európio também apresenta a sua importância, sendo usado como marcadores de agentes bioquímicos complexos, ajudando a rastrear esses materiais durante pesquisa em tecidos (HURST, 2010)

O európio também é usado na produção de óculos e plásticos para a produção de laser, para a investigação de reações biomoleculares em testes de drogas e como indicador de falsificação de notas. Somado a isso, também tem seu uso em tecnologias militares em sistemas de mira, armas e dispositivos de comunicação (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

2.3. TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO

A separação dos elementos terras raras utiliza, principalmente, a diferença de basicidade entre os elementos desse grupo, pois esta característica influencia na solubilidade dos sais, hidrólise de íons e formação de espécies complexadas, as quais são propriedades utilizadas em diversas técnicas de separação (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

A oxidação seletiva é uma técnica amplamente utilizada para realizar a separação de cério, ETR mais abundante, pois após a oxidação da espécie Ce^{3+} , que normalmente ocorre na natureza, para o estado Ce^{4+} consegue atingir purezas de até 99% (DOUGLASS; BAUER, 1959). A redução seletiva é utilizada principalmente para purificar Eu, onde soluções de cloreto de terras raras sofrem redução continuamente em uma célula redox (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

A precipitação fracionada consegue remover alguns elementos terras raras em solução, ao adicionar algum reagente, amônia por exemplo, ao meio para gerar uma forma precipitada (BERBER, J. S. et al., 1960). Já a cristalização fracionada faz com que parte dos sais em solução sejam precipitados devido ao aumento da temperatura do meio ou por evaporação de uma solução saturada, e em decorrência das diferentes solubilidades das espécies, é possível realizar cristalização seletiva de elevada pureza (PARKER; BAROCH, 1971).

Existe também a utilização de resinas de troca iônica para a purificação de ETRs, pois quando esse tipo de resina entra em contato com uma solução de sais de ETRs, ocorre a troca de íons da resina, onde geralmente um íon de carga maior toma o lugar de íons de cargas mais baixas contidos na resina e, quando os grupos iônicos possuem as mesmas cargas, a diferença de basicidade define a afinidade da resina pelos íons no processo de troca iônica. Resinas que são catiônicas têm maior afinidade por ETRs menos básicos (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

A seguir será descrita a técnica de separação por extração líquido-líquido, a qual foi a utilizada neste trabalho.

2.3.1. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A extração por solventes, ou também conhecida como extração líquido-líquido é a técnica de separação mais comumente utilizada em processos industriais de separação dos ETRs, devido à sua eficiência quando comparada às outras tecnologias. Porém, em decorrência da sua baixa seletividade, o número de células de extração para se obter uma separação satisfatória é

grande e, portanto, é necessário que a extração líquido-líquido seja estudada e melhorada (VERA; BRAGA, 2020)

A extração por solventes é uma técnica que se baseia na diferença da solubilidade de metais ou complexos em soluções aquosa e orgânica e constituída de três etapas: extração, lavagem e reextração.

A etapa de extração é responsável pela separação dos sais inorgânicos presentes em solução aquosa através da sua extração, amparada na diferença de solubilidade, por um orgânico imiscível. A segunda etapa é responsável pela retirada de impurezas do orgânico que podem ter sido extraídas juntas com o elemento de interesse. A terceira e última etapa tem como objetivo retornar o íon metálico presente na fase orgânica para a aquosa. Após essa etapa, a fase orgânica é regenerada para que retorne à primeira etapa. O fluxograma indicativo desse processo é visto na Figura 2-6 (ABRÃO, 1994; VERA, 2015)

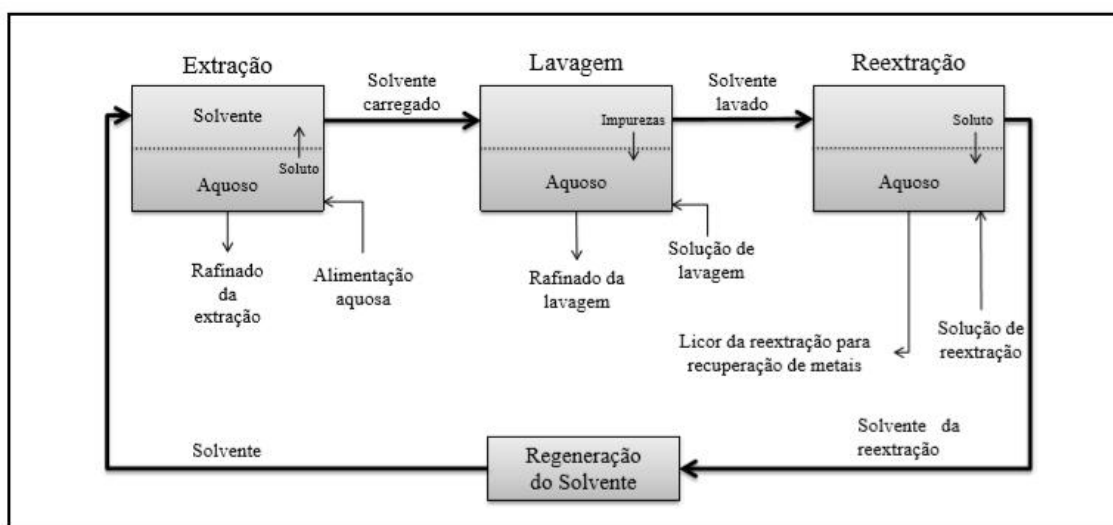
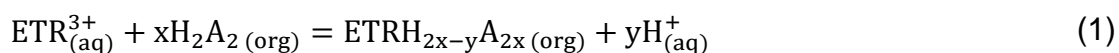


Figura 2-6 Fluxograma simplificado de uma planta de extração por solvente.

Fonte: Adaptado de (VERA, 2015)

Por dependência direta da natureza das soluções a serem usadas na extração, a escolha do extratante é uma etapa importante. Os mais utilizados são os ácidos organofosforados, que são imiscíveis em solução aquosa, e através do mecanismo chamado de troca catiônica, ocorre o deslocamento das moléculas da água que estão ao redor dos íons metálicos, para transferi-los para a fase orgânica, trocando seu H^+ pelo ETR (ABRÃO, 1994). A Equação 1

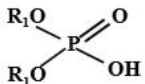
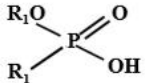
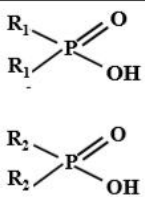
apresenta uma reação química dessa natureza, onde os subíndices “aq” e “org” se referem às fases aquosa e orgânica, respectivamente.



Outra característica dos ácidos organofosforados é que a eficiência da extração é proporcional ao número atômico do elemento, ou seja, o metal mais pesado será carregado para a fase orgânica, enquanto o mais leve permanece na fase aquosa preferencialmente (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Os extratantes podem ser classificados de acordo com o número de oxigênio ligado fósforo como: Fosfórico, com 4 oxigênios; fosfônico, com 3 e fosfínico, com 2. (Tabela 2-7)

Tabela 2-7 Estrutura química e nome dos principais extratante ácidos organofosforados

Extratante	Estrutura
Ácidos fosfóricos: $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$, Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D ₂ EHPA)	
Ácidos fosfônicos: $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$, Ácido 2-etilhexil fosfônico mono-2-etil hexil éster (EHEHPA, HEHEHP, P507, PC88A)	
Ácidos fosfínicos: $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$, Ácido di-(2-etilhexil) fosfínico (P229) $\text{R}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, Ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil) fosfínico (Cyanex 272)	

Fonte: (VERA, 2015)

O extratante mais estudado e pesquisado é o D₂EPHA, que possui uma estabilidade química e boa cinética de extração, além de uma alta capacidade de carregamento, porém possui baixa seletividade quando comparado a outros extratantes, tais como o P507 e ao Cyanex 272 (VERA, 2015)

Além do tipo de extratante e sua concentração, outro fator que influencia no processo é o pH, uma vez que na reação direta é produzido H⁺. Sendo assim, quanto maior o pH na fase aquosa maior é transferência de ETR para a fase orgânica. Por outro lado, em baixa acidez e altas concentrações do metal na fase orgânica pode ocorrer emulsão, necessitando um estudo em relação ao pH ideal,

afim de evitar problemas na separação das fases visando a obtenção de um alto índice de extração (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

Em relação à fase aquosa, não é visto uma influência significativa do ânion presente no meio em que o ETR está. No entanto, em alguns casos é visto uma diferença de seletividade. Na maioria dos casos, a extração obtém melhores resultados em meio de cloreto se comparado a meio com nitrato (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

A capacidade de extração do metal para a fase orgânica é representada pela Equação 2, onde D representa o coeficiente de distribuição

$$D = \frac{[M]_{eq(org)}}{[M]_{eq(aq)}} \quad (2)$$

Na Equação 2, $[M]_{eq(org)}$ é a concentração de equilíbrio do metal na fase orgânica e $[M]_{eq(aq)}$ é a concentração de equilíbrio do metal na fase aquosa (refinado).

Para a obtenção da concentração de equilíbrio do metal na fase orgânica, quando em batelada, utiliza-se a diferença das concentrações inicial e de equilíbrio do metal na fase aquosa, conforme a Equação 3.

$$[M]_{eq(org)} = \frac{A}{O} \times ([M]_{alim(aq)} - [M]_{eq(aq)}) \quad (3)$$

Na qual, $[M]_{alim(aq)}$ é a concentração inicial do metal na fase aquosa, $[M]_{eq(aq)}$ é a concentração de equilíbrio do metal, A é a vazão ou o volume da fase aquosa e O a vazão ou o volume da fase orgânica.

Quando em regime contínuo, utiliza-se a mesma ideia apresentada acima, mas nesse caso é necessário levar em consideração a concentração nas células adjacentes para efetuar o balanço de massa, apresentado na Equação 4.

$$[M]_n^{(org)} = \frac{A}{O} \times ([M]_{n+1}^{(aq)} - [M]_n^{(aq)}) + [M]_{n-1}^{(org)} \quad (4)$$

Outra maneira de mensurar esse processo é a partir da porcentagem de extração, que nos dá a quantidade de metal que foi extraído para a fase orgânica, de acordo com a Equação 5.

$$\%Extração = 100 \times \left[\frac{[M]_{alim(aq)} - [M]_{eq(aq)}}{[M]_{alim(aq)}} \right] \quad (5)$$

A seletividade do processo de extração é medida a partir do fator de separação (β) que é dado pela razão dos coeficientes de separação dos elementos envolvidos (Equação 6). Quanto mais diferente de 1 é esse valor, maior a seletividade da extração.

$$\beta_{M2/M1} = \frac{D_{M2}}{D_{M1}} \quad (6)$$

As vantagens dessa técnica são apontadas há anos e em 1930 o professor Werner Fisher listou vantagens como rapidez, ausência de adsorção no processo, trabalho em temperatura ambiente e de fácil operação.

Uma evidência da sua capacidade é sua aplicação em plantas industriais de separação de ETRs, sendo algumas delas: Yão Lung (China), Megon Company (Noruega) e Mintek (África do Sul) (ABRÃO, 1994; VERA, 2015)

2.3.2. SAPONIFICAÇÃO

Os ácidos organofosforados são os extratantes mais amplamente utilizados na separação líquido-líquido e devido a sua característica funcional como trocador de cátions, no decorrer da reação de extração vai ocorrendo a liberação de íons de hidrogênio no meio reacional e, conseqüentemente, variando o pH para valores mais ácido.

O aumento da acidez da solução ocasiona perda de eficiência da reação de extração pois, devido ao equilíbrio químico, o aumento de íons de hidrogênio vai desfavorecer a extração dos íons metálicos. De forma a contornar esse problema, surgiu a técnica de saponificação do extratante utilizando bases como

NaOH e NH₄OH, de modo a evitar a elevação da concentração de H⁺ no meio (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

O processo de saponificação faz com que parte dos grupos ácidos de um extratante organofosforado seja convertido em um sal antes da extração. Isso ocorre através de uma reação de neutralização entre um ácido e uma base onde, nesse caso, temos o extratante, que é um ácido organofosforado, funcionando como o ácido da neutralização.

Como já mencionado, as bases que são mais utilizadas nesse processo são o hidróxido de amônio e hidróxido de sódio e recebem, nesse contexto, a denominação de agentes saponificantes. Embora o hidróxido de amônio seja um dos agentes saponificantes mais utilizados para o refino de terras raras, para a separação de cada tonelada de concentrado de terras raras com pureza de 92% de OTR, é necessário cerca de 1 – 1,2 toneladas de bicarbonato de amônia. Além disso, uma grande quantidade de efluentes é produzida nesse processo. De acordo com uma estimativa, em toda indústria de refino de terras raras, aproximadamente 20.000 – 25.000 toneladas de efluentes foram geradas durante a produção de 103.900 toneladas de OTR em 2005 (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

A concentração de NH₃/NH₄⁺ nos efluentes dessa indústria é de cerca de 300 - 5000 mg/L, se encontrando por volta de 10 a 200 vezes acima do limite permitido pelo governo da China para descarte de efluente. Devido a isto, é necessário o tratamento deste efluente antes do seu descarte. Esse foi um dos pontos avaliado em um estudo chamado “Entry Criteria for Rare Earth Industry” realizado pelo Ministério da Indústria e Informação Tecnológica da China, onde diversos requerimentos foram estipulados de maneira a visar uma produção mais sustentável (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

2.3.3. UTILIZAÇÃO DE AGENTES COMPLEXANTES

A utilização de agentes complexantes passa a ser vista como uma alternativa à saponificação, uma vez que sua utilização pode causar o mesmo efeito de aumento na seletividade e melhora da extração que a saponificação.

Além disso, vislumbra-se a utilização de substâncias orgânicas biodegradáveis como agentes complexantes que apresenta a vantagem do tratamento do efluente poder ser realizado por técnicas convencionais mais simples e baratas, como por exemplo a técnica de lodo ativado.

Os agentes complexantes são acrescentados à fase aquosa com o objetivo de aumentar a seletividade da extração. Isso acontece porque ao serem adicionados, há a formação de um complexo entre o ácido orgânico complexante e o metal presente. Neste caso, o grande atrativo para a separação dos ETRs é a sua seletividade para a formação dos complexos. Uma vez que a estabilidade do complexo formado é proporcional ao número atômico do ETR, torna o processo de extração mais seletivo (SCAL; SERUFF; VERA, 2020)

A influência da adição de ácidos orgânicos complexantes, como o ácido etilenodinitrilotetracético (EDTA), ácido N- (2-hidroxietil) etilenodiamina-N, N', N'-triacético (HEDTA) e ácido dietilenetrinitri1opentaacético (DTPA) vem sendo amplamente estudado. Al-Dabbagh e Bullock (1986) mostraram a influência da adição desses complexantes na extração de Urânio, níquel, cálcio e ETRs e tiveram como resultado uma extração mais eficiente do que na ausência, em todos os casos

Em 1991, Hirai e Komasaawa estudaram a influência da adição de EDTA na separação dos ETRs Praseodímio (Pr) e Neodímio (Nd) e tiveram como resultado o aumento da seletividade da extração. Isso porque o extratante utilizado possui maior afinidade pelo ETR de menor número atômico e o EDTA pelo de maior número atômico. Somado a isso, com a formação do complexo Nd-EDTA, o Pr fica mais disponível para a extração. Dessa forma, pode-se dizer que a adição de EDTA influenciou não somente na seletividade, mas também na extração de Pr.

Apesar dos bons resultados com a utilização desses ácidos orgânicos, esses compostos tem custo elevado e são difíceis de reciclar. Uma alternativa é a utilização do ácido láctico como agente complexante, que apresenta resultados semelhantes aos da saponificação quando utilizado na extração de ETRs leves. Além disso, os processos para degradação de ácido láctico, por esse ser um ácido

biodegradável, são simples e mais baratos que os processos usados para a remoção de sais da água.

O ácido láctico é um ácido fraco, com um $pK_a=3,86$, que ao se ionizar em solução aquosa, a sua base conjugada atua como um tampão, uma vez que a sua ionização não é completa, tornando o pH da solução mais estável (GOMES et al., 2018)

Como visto nos itens anteriores, a concentração de H^+ na solução aquosa influencia diretamente na reação de extração, uma vez que quanto menor a concentração desse íon maior a extração. Portanto, para que a reação seja favorecida, o pH inicial é alto, deslocando a reação para a dissociação do ácido (Equação 7).



Conforme a reação vai acontecendo (Equação 1), a tendência é que o pH diminua, uma vez que há um aumento dos íons H^+ em solução, provindos da dissociação do ácido láctico, o que causaria uma diminuição na extração. Por isso, o ácido láctico é um agente chave nesse processo, uma vez que o lactato presente reage com os íons H^+ provindos do extratante (Equação 8).



Sabe-se que em baixa acidez pode haver a formação de emulsão na solução, o que causa problemas na separação das fases. Por isso, também, o efeito tampão do ácido láctico é importante, porque ao tamponar o pH da solução, ele controla o aparecimento desse fenômeno.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as metodologias dos experimentos de extração por solventes utilizando licor de cloretos de Samário e Európio. Vale lembrar que a extração por solventes é uma das etapas de um processo global, que constitui, além deste, a purificação de elementos terras raras e, por se tratar de elementos adjacentes, a separação desses elementos requer etapas adicionais a apenas a extração, para se obter elevados graus de pureza. Na Figura 3-1 é possível verificar o escopo geral do refino de ETRs, com destaque para etapa estudada no presente trabalho.

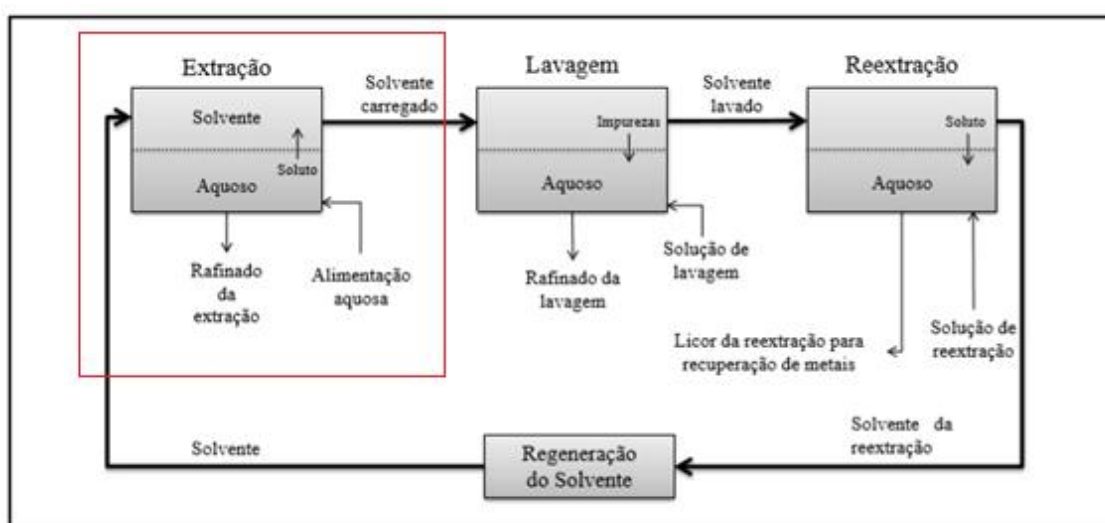


Figura 3-1 Fluxograma do refino de ETRs com destaque na etapa de extração.

Fonte: Adaptado de (VERA, 2015)

Para os testes realizados, foram avaliados o pH em diferentes níveis, e diferentes orgânicos empregados na extração. A partir de trabalhos já publicados (VERA; SANTOS, 2017) (SANTOS; VERA, 2018)(SANTOS; VERA, 2019) optou-se por estudar as seguintes condições, pois se mostraram as mais eficientes:

- Dosagem de ácido láctico (HLA): 0,3 mol/L;
- pH: 2,0 e 3,0
- Extratante: P507-10% (v/v) e Mix-P507-8%+D₂HEPA-2% (v/v)

Os testes experimentais, em batelada, foram conduzidos nas condições reportadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Condições experimentais dos ensaios de extração por solvente realizados em batelada

Ensaio	Condições		
	pH inicial da fase Aquosa	Dosagem de HLa	Extratante
1	pH 2,0	0,3mol/L HLa	P507-10% (v/v)
2			Mix-P507-8%+D2HEPA-2% (v/v)
3	pH 3,0	0,3 mol/L HLa	P507-10% (v/v)
4			Mistura de-P507-8%+D2HEPA-2% (v/v)

3.1. LISTA DE REAGENTES E EQUIPAMENTOS

3.1.1. REAGENTES INORGÂNICOS

Ácido Clorídrico PA marca Vetec Química

Hidróxido de Sódio PA marca Vetec Química

Óxido de Samário marca Pacific Industrial Development Corporation

Óxido de Európio marca Pacific Industrial Development Corporation

3.1.2. REAGENTES ORGÂNICOS

Ácido Láctico marca Vetec Química (Pureza = 87,5%; C(HLa) = 1,21 g/mL)

P507 (2-etil-hexil fosfônico mono 2-etilhexil éster) marca Shanghai Chemical Co., Ltda

D₂EPHA (ácido bis-(2-etil-hexil) fosfórico) marca SNF FloMin, Inc.

Isoparafina 17/21 marca Ypiranga Brasil

3.1.3. EQUIPAMENTOS

Balança analítica marca BEL Engineering

Placa de aquecimento e agitação marca IKA

Mesa agitadora marca IKA KS 501
Capela de exaustão
pHmetro marca Analion PM 608
Misturador marca IKA
Sistema de filtração à vácuo
Espectrofotômetro HACH DR 6000
Bombas peristálticas Watson-Marlow
Bomba de deslocamento positivo Prominent

3.1.4. VIDRARIAS

Provetas
Béqueres de vidro e de plástico
Balão Volumétrico
Tubos Falcons de 50 mL
Funil de Separação

3.2. PREPARO DO EXTRATANTE

Será descrito, agora, a metodologia empregada para o preparo de um litro de solução orgânica. Durante os testes do presente trabalho foram preparados diversos volumes dessa solução, seguindo o mesmo princípio expressado no presente item.

3.2.1. PROCEDIMENTO PARA P507-10% (v/v)

Para o preparo de uma solução orgânica de P507 com concentração de 10% (v/v) utilizou-se um volume de 100mL de P507, medidos em uma proveta, que foram transferidos para um balão volumétrico de 1L. Em seguida, foi completado o volume com isoparafina 17/21 e a solução reservada para os ensaios.

3.2.2. PROCEDIMENTO PARA Mistura de P507-8%+D₂HEPA-2% (v/v)

A solução mistura de solventes orgânicos foi constituída de 8% de P507 e 2% de D₂HEPA. O procedimento de preparo da solução se iniciou, medindo-se, separadamente, 80 mL de P507 em uma proveta e 20 mL de D₂HEPA em outra proveta. Os volumes foram transferidos para um balão volumétrico de 1L, completando-se o volume com solução de isoparafina.

3.3. PREPARO DO LICOR DE ALIMENTAÇÃO

3.3.1. DEFINIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE SAMÁRIO E EURÓPIO NO LICOR DE ALIMENTAÇÃO

O licor de alimentação utilizado foi uma solução sintética preparada a partir dos óxidos de samário e európio. As concentrações de ETRs no licor sintético utilizado nos testes foram definidas de modo a representar uma solução de ETRs proveniente da lixiviação do mineral portador de ETRs monazita após serem retirados os ETRs La, Ce, Pr e Nd em etapas anteriores. A Tabela 3-2 mostra a composição do licor após a retirada de La, Ce, Pr e Nd.

Tabela 3-2 Composição teórica do licor de ETRs

Óxido de ETR	Concentração (g/L)
Sm ₂ O ₃	15,34
Eu ₂ O ₃	2,43
Gd ₂ O ₃	5,47
Tb ₄ O ₇	0,15
Dy ₂ O ₃	0,76
Ho ₂ O ₃	0,077
Y ₂ O ₃	1,54
Er ₂ O ₃	0,106
Tm ₂ O ₃	0,008
Yb ₂ O ₃	0,053
Lu ₂ O ₃	0,006
Total	25,94

A partir da Tabela 3-2 considerou-se, que a concentração do óxido de samário no licor sintético seria igual 15,34 g/L e a concentração do óxido de európio igual à soma da concentração de európio e a de todos os óxidos de ETRs mais pesados que o európio. Esta consideração se baseia no fato dos extratantes ácidos organofosforados possuírem preferência na extração dos ETRs de maior número atômico. Se um sistema extratante é capaz de extrair todo o európio presente no licor sintético de alimentação significa que este sistema extratante será capaz de extrair não somente o európio mas também, os ETRs mais pesados.

Sendo assim, o licor utilizado terá as seguintes concentrações de óxidos:

$$\text{Sm}_2\text{O}_3 = 15,34 \text{ g/L}$$

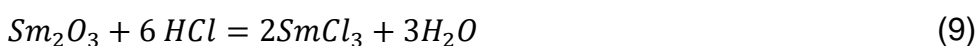
$$\text{Eu}_2\text{O}_3 = 11,23 \text{ g/L}$$

3.3.2. CÁLCULO DO VOLUME DE ÁCIDO CLORÍDRICO USADO PARA DIGESTÃO DOS ÓXIDOS E DE ÁCIDO LÁTICO ADICIONADO À ALIMENTAÇÃO

Para preparar o licor sintético dos ETRs é necessário realizar a digestão dos óxidos de terras raras, a fim de solubilizar seus íons em fase aquosa. No presente trabalho, optou-se por digeri-los em ácido clorídrico (HCl), seguindo os seguintes passos:

3.3.2.1. Volume de HCl para Sm_2O_3

Seguindo a reação estequiométrica expressa na Equação 9 e as massas molares dos óxidos extraímos as relações a seguir para definir o volume de HCl necessário para a digestão desse óxido.



$$\text{MM}(\text{Sm}_2\text{O}_3) = 348,718 \text{ g/mol}$$

$$\text{MM}(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \times \text{MM}(\text{HCl}) \rightarrow 6 \times 36,5 = 219\text{g}$$

Onde “MM” é a massa molar, “m” a massa e “n” o número de mols.

Para um litro de licor, temos a seguinte relação

$$\frac{m(HCl)}{m(Sm_2O_3)} = \frac{m'(HCl)}{m'(Sm_2O_3)}$$

$$\frac{219 \text{ g de HCl}}{348,718 \text{ g Sm}_2\text{O}_3} = \frac{m'(HCl)}{15,34 \text{ g}} \rightarrow m'(HCl) = 9,63 \text{ g de HCl}$$

$$n(HCl) = \frac{m'(HCl)}{MM(HCl)} = \frac{9,63 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} \rightarrow n(HCl) = 0,2638 \text{ mol de HCl}$$

$$V(HCl) = \frac{n(HCl)}{C(HCl)} = \frac{0,2638 \text{ mol}}{12 \text{ mol/L}} \rightarrow V(HCl) = 0,0219 \text{ L}$$

Onde “m’” é a massa calculada para 1L de licor e “V” o volume de HCl necessário.

Considerando um excesso de 10% no volume de HCl estequiométrico e transformando a unidade de medida para volume em mL, tem-se que o volume necessário para digestão de 15,34 g de óxido de samário será de aproximadamente 25 mL de HCl para um volume total de 1L.

3.3.2.2. Volume de HCl para Eu_2O_3

Seguindo o mesmo procedimento para o Európio, a partir da reação estequiométrica representada pela Equação 10, calculou-se as relações a seguir para definir o volume de HCl necessário.



$$MM(Eu_2O_3) = 351,926 \text{ g/mol}$$

$$MM(HCl) = 36,5 \text{ g/mol}$$

$$C(HCl) = 12 \text{ mol/L}$$

$$m(HCl) = n(HCl) \times MM(HCl) \rightarrow 6 \times 36,5 = 219 \text{ g}$$

Onde “MM” é a massa molar, “m” a massa, “C” a concentração e “n” o número de mols.

Para um litro de licor, temos a seguinte relação

$$\frac{m(\text{HCl})}{m(\text{Eu}_2\text{O}_3)} = \frac{m'(\text{HCl})}{m'(\text{Eu}_2\text{O}_3)}$$

$$\frac{219 \text{ g de HCl}}{351,926 \text{ g Sm}_2\text{O}_3} = \frac{m'(\text{HCl})}{11,23 \text{ g}} \rightarrow m'(\text{HCl}) = 6,99 \text{ g de HCl}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{m'(\text{HCl})}{MM(\text{HCl})} = \frac{6,99 \text{ g}}{36,5 \text{ g/mol}} \rightarrow n(\text{HCl}) = 0,1915 \text{ mol de HCl}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{C(\text{HCl})} = \frac{0,1915 \text{ mol}}{12 \text{ mol/L}} \rightarrow V(\text{HCl}) = 0,0159 \text{ L}$$

Considerando um excesso de 10% no volume de HCl do valor estequiométrico e transformando a unidade de medida para mL, teremos que o volume necessário para digestão de 11,23 g de óxido de samário será de aproximadamente 18 mL de HCl para 1L se solução.

A partir dos volumes obtidos para Európio e Samário separadamente, obtém-se o volume total de HCl necessário para a digestão dos óxidos de Samário e Európio e preparo de um litro do licor clorídrico de ETRs.

$$V_{total}(\text{HCl}) = V_{\text{Sm}_2\text{O}_3}(\text{HCl}) + V_{\text{Eu}_2\text{O}_3}(\text{HCl}) \rightarrow 25\text{mL} + 18\text{mL} = 43 \text{ mL}$$

Onde, “V_{total}” é o volume de HCl para um litro e “V_{Sm₂O₃}” é o volume encontrado no item 3.2.2.1 e “V_{Eu₂O₃}” no item 3.2.2.2.

3.3.2.3. Volume de Ácido Lático

Para o preparo de um litro de licor com dosagem de 0,3 mol/L de ácido láctico (HLa), utilizou-se a relação para diluição de concentrações específicas, de modo a definir o volume necessário de HLa.

$$C(\text{HLa}) = 11,75 \text{ mol/L}$$

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \rightarrow 11,75 \times V_1 = 0,3 \times 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = 25,53 \text{ mL de HLa}$$

Onde “C₁” é a concentração de ácido láctico (C(HLa)), “V₁” é o volume de ácido láctico necessário para diluição desejada, “C₂” a concentração de ácido láctico desejada e “V₂” o volume final da solução.

3.3.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Será descrito, agora, a metodologia empregada para o preparo de um litro de licor. Durante os testes do presente trabalho foram preparados diversos volumes dessa solução, seguindo o mesmo princípio expressado no presente item.

Em uma balança analítica, pesou-se 15,34 g de Sm₂O₃ e 11,23 g de Eu₂O₃ em um vidro de relógio; mediu-se 43 mL de HCl em uma proveta; transferiu-se os óxidos de ETRs para um béquer com volume máximo de 2 L; adicionou-se água destilada ao béquer até formar uma “polpa” de óxidos. Em uma capela de exaustão, colocou-se o béquer em uma placa de agitação e aquecimento, adicionando o HCl lentamente. Ajustou-se a temperatura da placa de aquecimento para cerca de 450 °C e manteve-se o béquer tampado com vidro de relógio até a digestão completa dos óxidos. Retirou-se o vidro de relógio que tampava o béquer e completou-se o volume do mesmo até cerca de 1 L com água destilada. Aguardou-se a evaporação da solução até cerca de 200 mL. O processo de adição de água destilada e evaporação da solução foi repetido em torno de três vezes. Ao fim do ciclo de evaporação, desligou-se a placa aquecedora e aguardou-se o resfriamento da solução (em torno de 200 mL) até temperatura ambiente. Em seguida, em um balão volumétrico de um litro, adicionou-se 25,53 mL de ácido láctico, o licor de ETRs e água destilada para avolumar a solução. Ao final do preparo da solução, transferiu-se a mesma para um béquer a fim de ajustar o pH para as condições pré-estabelecidas, utilizando NaOH_(s).

3.4. TESTES DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE EM BATELADA

De acordo com a

Tabela 3-1, previu-se 4 testes de extração em batelada, cuja condições iniciais são detalhadas a seguir:

- pH inicial da solução aquosa igual a 2,0; Dosagem de HLa em 0,3 mol/L; Extratante P507 10% (v/v);
- pH inicial da solução aquosa igual a 2,0; Dosagem de HLa em 0,3 mol/L; Mistura de Extratantes P507 8% (v/v)+D2HEPA 2% (v/v);
- pH inicial da solução aquosa igual a 3,0; Dosagem de HLa em 0,3 mol/L; Extratante P507 10% (v/v);
- pH inicial da solução aquosa igual a 3,0; Dosagem de HLa em 0,3 mol/L; Mistura de Extratantes P507 8% (v/v)+D2HEPA 2% (v/v);

3.4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia empregada para a realização dos testes em batelada da extração líquido-líquido, como explicitado anteriormente, foram feitos em diferentes condições, e em triplicata, e todos seguiram o procedimento a seguir.

Inicialmente mediu-se, separadamente em provetas, 20 mL da solução orgânica extratante e 20 mL da fase aquosa. Estas soluções foram misturadas em um recipiente plástico como mostrado na Figura 3-2.

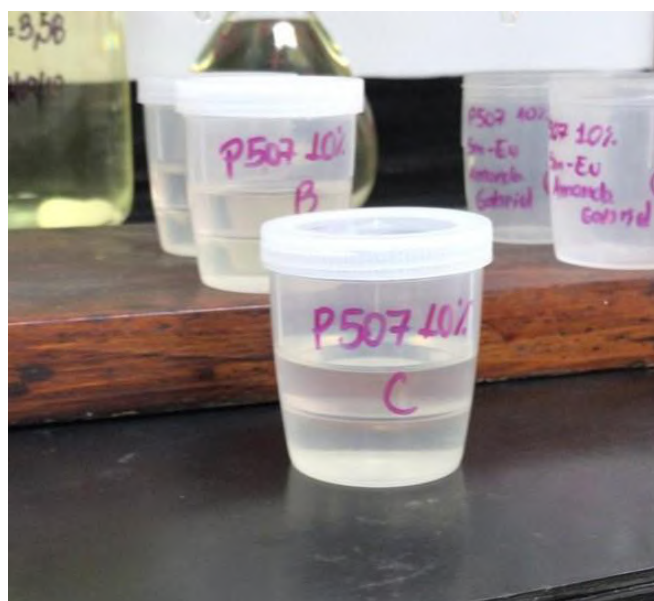


Figura 3-2 Recipientes plásticos com as soluções aquosa e orgânica.

Em uma mesa agitadora, o frasco foi submetido a agitação por 20 minutos em velocidade de 250 rpm. Após este período, o frasco foi deixado em repouso durante 20 min para proporcionar a segregação das fases orgânica e aquosa. Em seguida, a fase aquosa foi filtrada em papel de filtro 1PS para reter o remanescente da solução orgânica (Figura 3-3). A amostra filtrada era reservada para análise quantitativa dos ETRs.

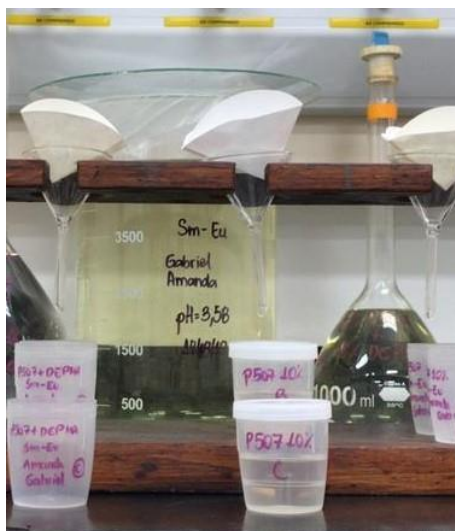


Figura 3-3 Recipientes plásticos com as fases orgânica e aquosa antes da separação e ao fundo o papel 1PS a ser utilizado na separação das fases.

3.5. ISOTERMA DE EXTRAÇÃO EM BATELADA

Visando a determinação do número de estágios necessários para a extração e a razão entre fase aquosa e orgânica teóricos para o regime contínuo, obteve-se experimentalmente a isoterma de extração e se aplicou a metodologia de McCabe-Thiele para definir esses parâmetros para melhor separação entre Eu e Sm (WARADE et al., 2011).

Para obter a isoterma de extração foram realizados ensaios de extração variando a razão volumétrica das soluções aquosa e orgânica. Tomou-se como ponto central a razão A/O 1 e, a partir disso, foram tomados três níveis acima e abaixo do ponto central, totalizando 7 pontos de equilíbrio conforme a Tabela 3-3.

Tabela 3-3 Pontos de equilíbrio para obtenção da isoterma de extração

Ponto de Equilíbrio	Razão A/O
1	1/8
2	1/4
3	1/2
4	1/1
5	2/1
6	4/1
7	8/1

3.5.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Será descrito, agora, a metodologia empregada para realizar os testes em batelada para a construção da isoterma de extração.

Os testes foram realizados em funis de separação de 250 mL e os volumes de licor de ETRs e extratantes orgânicos utilizados estão expressos na Tabela 3-4.

Tabela 3-4 Volume necessário de licor de ETRs e extratante orgânico.

Ponto de Equilíbrio	Volume de Aquoso (mL)	Volume de Orgânico (mL)
1	20	160
2	20	80
3	20	40
4	20	20
5	40	20
6	80	20
7	160	20

Sendo assim, foi necessário 360 mL de licor e extratante para a construção da isoterma. Como os testes foram realizados em triplicata, preparou-

se cerca de 1200 mL de licor conforme descrito no item 3.3.3 e 1200 mL de orgânico conforme o item 3.2.2.

Foram adicionados ao funil de separação os volumes necessários para cada ponto de equilíbrio conforme indicado na Tabela 3-4 e agitados em uma mesa agitadora para proporcionar o contato das fases, durante 20 minutos com velocidade de 250 rpm.

Aguardaram-se 20 minutos para garantir a segregação das fases e foi retirada a fase aquosa que fica na parte inferior do funil, pois tem maior densidade. A fase aquosa também foi filtrada em papel de filtro de celulose afim de retirar o remanescente de solução orgânica. Por fim, fez-se a quantificação de ETRs na fase aquosa.

Após quantificação dos ETRs em fase aquosa, determina-se a concentração dos ETRs na fase orgânica, levando em consideração a razão A/O, para assim poder determinar os pontos de equilíbrio.

Os pontos de equilíbrio são encontrados ao plotar um gráfico com a concentração da fase aquosa na abscissa e a concentração da fase orgânica na ordenada. Uma vez que a isoterma esteja plotada, busca-se construir uma reta de operação que se consiga atingir uma extração quase que completa do elemento mais pesado, ajustando a razão A/O e o percentual de extração.

Com a reta de operação ajustada, obtém-se a razão A/O a ser utilizada e com auxílio da metodologia de McCabe-Thiele, determina-se o número de estágios teóricos.

A Figura 3-4 ilustra a forma gráfica que será obtida ao fazer a plotagem dos pontos de equilíbrio da isoterma e ajuste da reta de operação.



Figura 3-4 Isoterma de extração genérica

3.6. PLANTA DE EXTRAÇÃO EM REGIME CONTÍNUO

De acordo com a isoterma de extração feita em batelada, os parâmetros para a extração em regime contínuo como número de estágios e razão das vazões de alimentação aquosa e orgânica foram definidos.

No teste de extração em regime contínuo foram usadas células de extração do tipo misturador-decantador de acrílico. As células estavam conectadas em série e as soluções percorreram as células de extração em contracorrente.

3.6.1. CÁLCULO DOS VOLUMES DE ALIMENTAÇÃO AQUOSA E ORGÂNICA

Para iniciar a extração em regime contínuo é necessário definir o volume das soluções aquosa e orgânica para atender aos parâmetros definidos anteriormente. Tendo como premissas que o volume do misturador e do decantador das células de extração eram $241,6 \text{ cm}^3$ e $371,7 \text{ cm}^3$, respectivamente (WARADE et al., 2011).

3.6.1.1. Tempo necessário para se atingir regime permanente

Para obter o volume necessário de cada alimentação, primeiro é preciso definir o tempo que será requerido para se atingir o regime permanente e assim alcançar o estado de regime permanente

- Sequência de cálculos para definir o tempo da corrente aquosa e orgânica no compartimento de mistura:

$$1. t_{mix a} = \frac{(241,605 \times (\frac{A}{A+O}))}{A} \quad (11)$$

$$2. t_{mix o} = \frac{(241,605 \times (\frac{O}{A+O}))}{O} \quad (12)$$

Onde “ $t_{mix a}$ ” é o tempo de residência da solução aquosa no misturador, “ $t_{mix o}$ ” é o tempo de residência da solução orgânica no misturador, “A” é a vazão da solução aquosa e “O” a vazão da solução orgânica.

- Sequência de cálculos para definir o tempo necessário para a decantação das fases:

$$1. t_{dec a} = \frac{371,1}{2 \times A} \quad (13)$$

$$2. t_{dec o} = \frac{371,1}{2 \times O} \quad (14)$$

Onde “ $t_{dec a}$ ” é o tempo de residência da solução aquosa no compartimento de decantação e “ $t_{dec o}$ ” é o tempo de residência da solução orgânica no compartimento de decantação.

- Sequência de cálculo para definir o tempo necessário para atingir o regime permanente:

$$t_a = \frac{t_{mix a} + t_{dec a}}{A} \times N \quad (15)$$

$$t_o = \frac{t_{mix o} + t_{dec o}}{O} \times N \quad (16)$$

Onde, “ t_a ” é o tempo necessário para atingir o regime permanente para a fase aquosa, “ t_o ” para a fase orgânica e “N” é o número de estágios.

O tempo para atingir o regime permanente é calculado pela corrente de menor vazão. Neste caso a corrente de menor vazão é a corrente aquosa, por tanto o tempo para alcançar o regime permanente é igual a “ t_a ”.

3.6.1.2. Volume de alimentação aquosa

Para calcular o volume necessário para preencher uma célula da planta, utiliza-se a Equação 17:

$$V = (241,605 \times 0,5 + \frac{371,1}{2}) \times N \quad (17)$$

Onde “V” é o volume necessário para preencher uma célula e “N” é o número de estágios necessários.

Para calcular o volume necessário para a operação utiliza-se a Equação 18:

$$V_{op a} = t_a \times A \quad (18)$$

Onde “V_{op a}” é o volume necessário para a operação no tempo determinado

E para calcular o volume total a ser preparado da alimentação aquosa se usa a Equação 19:

$$V_{total aq} = V + V_{op a} \quad (19)$$

Onde “V_{total aq}” é o volume necessário da solução aquosa para o regime contínuo.

3.6.1.3. Volume da alimentação orgânica

A partir da Equação 17 obtém-se o volume necessário para preencher uma célula, e para calcular o volume necessário para a operação utiliza-se a Equação 20:

$$V_{op o} = t_{total} \times O \quad (20)$$

Onde “V_{op o}” é o volume necessário para a operação no tempo determinado.

E para calcular o volume total a ser preparado da fase orgânica utiliza-se a Equação 21:

$$V_{total org} = V + V_{op o} \quad (21)$$

3.6.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Será descrito, agora, a metodologia empregada nos testes em regime contínuo de extração líquido-líquido.

Preparou-se o licor de ETRs segundo o procedimento descrito 3.3.3 com o volume definido nos itens anteriores. Devido ao seu grande volume necessário, no preparo do licor, utilizou-se um recipiente plástico (Figura 3-5) e homogeneizado com um agitador com haste da marca IKA;

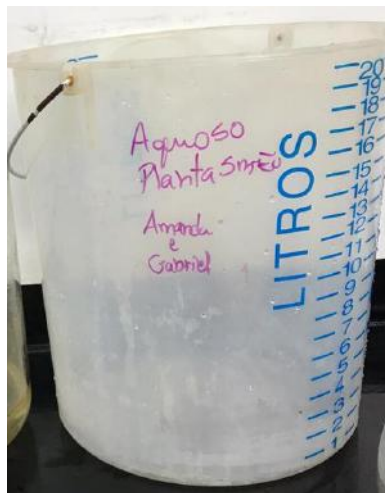


Figura 3-5: Recipiente plástico para armazenamento do licor de ETRs para a extração em regime contínuo

Preparou-se a solução orgânica segundo o procedimento descrito em 3.2 com o volume definido nos itens anteriores, sendo a solução avolumada em um recipiente vítreo.

As células de extração são preenchidas com o volume definido na Equação 17.

As bombas de alimentação das fases aquosas e orgânicas foram programadas para as vazões definidas.

O aparato experimental para o teste em escala contínua é apresentado na Figura 3-6.



Figura 3-6: Planta de extração em regime contínuo em escala semi-piloto

Passadas as horas necessárias para se atingir o regime permanente, uma alíquota foi coletada de cada célula de extração e da alimentação.

Após uma hora, novas alíquotas foram coletadas e a extração foi encerrada.

As alíquotas foram filtradas em sistema de filtração à vácuo e então, reservadas para quantificação.



Figura 3-7: Sistema de filtração à vácuo.

Com os resultados da quantificação dos pontos de equilíbrio, a isoterma de extração do regime contínuo é construída, seguindo a metodologia de McCabe-Thiele, assim como na isoterma construída em batelada.

Com os novos parâmetros definidos, a extração em regime contínuo é refeita de acordo com a variação dos parâmetros.

3.7. QUANTIFICAÇÃO DE ETRs

3.7.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO

Será descrito, agora, a metodologia empregada para a construção das curvas de calibração usadas para a quantificação dos elementos samário e európio.

3.7.1.1. Procedimento para Samário

Preparou-se 200 mL de uma solução de samário com concentração 15 g/L segundo o procedimento descrito em 3.3.3 com exceção das etapas de adição de ácido láctico e ajuste de pH;

Em quatro balões volumétricos de 50 mL um determinado volume foi adicionado, de acordo com a Tabela 3-5, e esses balões foram então avolumados com água destilada.

Tabela 3-5 Volume da solução 15 g/L de Samário adicionado e suas respectivas concentrações

Balão volumétrico	Volume de licor(mL)	Concentração (g/L)
1	10	3
2	20	6
3	30	9
4	40	12

Com o objetivo de determinar a concentração exata de samário em cada solução preparada cada uma das soluções foi titulada com uma solução de EDTA de concentração 0,050035 mol/L. Para realizar a titulação, as seguintes etapas foram realizadas (KINNUNEN, J.; WENNERSTRAND, B. 1957):

2 mL de solução foram adicionadas à um béquer;

100 mL de água destilada foram adicionas ao béquer;

10 mL de urotropina;

5 gotas de indicador alaranjado de xinelol misto;

Cada solução foi titulada em triplicata em titulador automático Titrino Plus da Metrohm.

O espectro de absorção UV-vis de cada solução foi obtido usando um Espectrofotômetro Hach DR 6000 na faixa de comprimento de onda de 350 nm até 450 nm, em cubeta de quartzo de 5 cm de caminho ótico.

Com base nos espectros UV-Vis das soluções, foi determinado o pico de absorção de UV-Vis a partir do qual se obteve a curva de calibração para esse elemento, relacionando a resposta analítica (Absorbância) à sua concentração.

3.7.1.2. Procedimento para Európio

Preparou-se 200 mL de solução de európio com concentração 12 g/L segundo o procedimento descrito em 3.3.3 com exceção das etapas de adição de ácido láctico e ajuste de pH;

Em quatro balões volumétricos de 50 mL um determinado volume foi adicionado, de acordo com a Tabela 3-5, e esses balões foram então avolumados com água destilada.

Tabela 3-6 Volume da solução 12 g/L de Európio adicionado suas respectivas concentrações

Balão volumétrico	Volume de licor (mL)	Concentração (g/L)
1	10	2,4
2	20	4,8
3	30	7,2
4	40	9,6

A análise dos padrões foi realizada por titulação e leitura dos picos de absorvância em UV-Vis, seguindo o mesmo procedimento descrito em 3.7.1.1.

3.7.2. QUANTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DOS ENSAIOS

A quantificação de Samário e Európio de todas as amostras foi feita por espectrofotometria UV-Vis, utilizando as curvas de calibração obtidas de acordo com o item 3.7.1.

Em cubeta de quartzo com 5cm caminho ótico, adicionou-se o refinado filtrado para realização da leitura das absorvâncias. O equipamento foi ajustado para ler a absorvância nos comprimentos de onda com as melhores respostas analíticas para cada elemento e fez-se a relação da absorvância encontrada com a concentração utilizando a equação característica de cada curva de calibração.

A cada leitura, a cubeta foi limpa com água destilada, a fim de retirar resquícios da amostra quantificada anteriormente, e rinsava-se a mesma com a

amostra que seria lida em seguida. Esse processo se repetiu para todas as leituras dos refinados.

Por fim, fez-se a quantificação da alimentação de cada teste para que assim fosse possível calcular o percentual de extração em cada condição estudada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

4.1.1. IDENTIFICAÇÃO DOS PICOS ABSORBÂNCIA

Para a construção das curvas, foram feitas varreduras em diferentes comprimentos de onda (350 – 450 nm), de modo a identificar os picos de absorvância para que a maior resposta analítica possível e com a menor interferência de um elemento no outro. Desse modo, obtivemos as seguintes respostas para samário e európio, conforme apresentado nas Figura 4-1 e Figura 4-2.

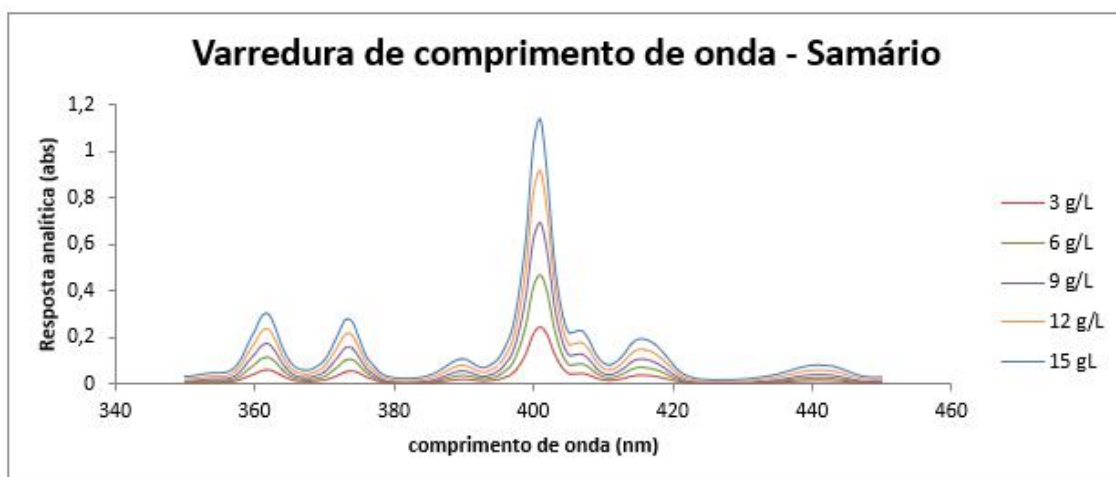


Figura 4-1 Resposta analítica de samário por comprimento de onda

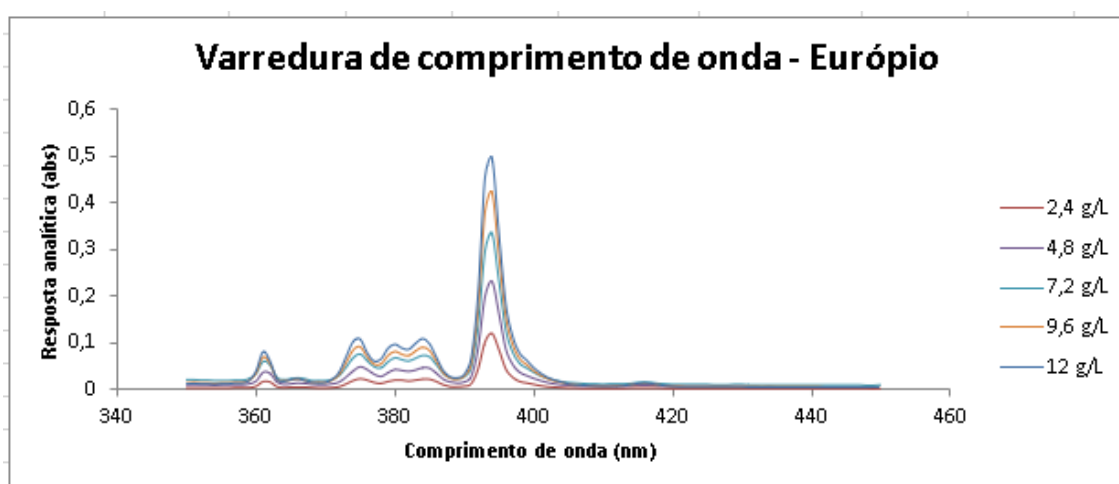


Figura 4-2 Resposta analítica de európio por comprimento de onda

Assim, determinou-se que os picos de absorção foram em 401nm para análise do samário e 394 nm para análise do európio.

Também pode-se observar na Figura 4-3, que os picos são distintos e não se sobrepõem, o que contribui para a escolha desse método analítico na quantificação de refinados contendo Sm e Eu.

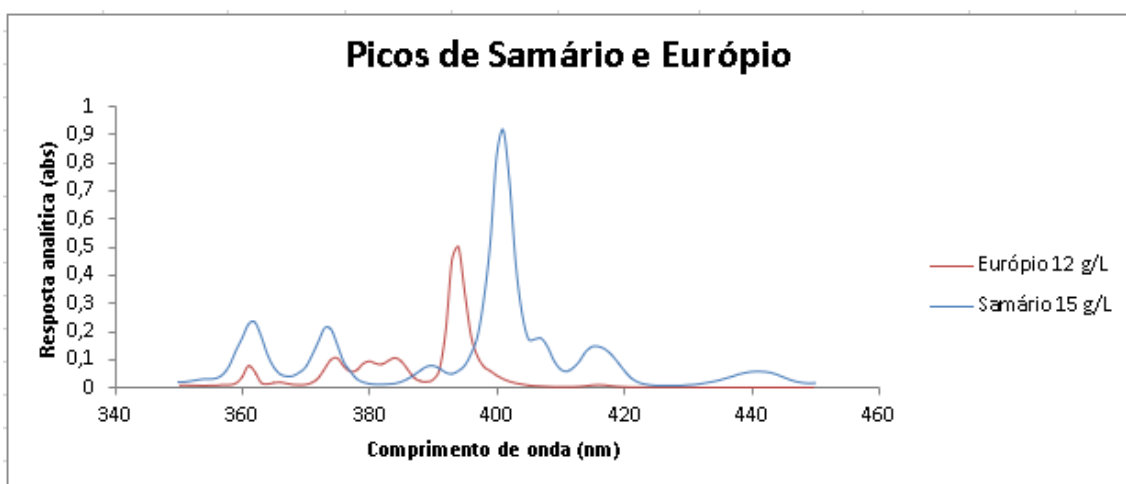


Figura 4-3 Comparação das respostas analíticas para samário e európio

4.1.2. SAMÁRIO

As análises das soluções padrão de samário preparada conforme descrito no capítulo anterior, foram obtidos os seguintes resultados descritos na Tabela 4-1:

Tabela 4-1 Resultados das análises dos padrões de samário

[Sm₂O₃] (g/L) - teórica	[Sm₂O₃] (g/L) - real	Abs (401nm)
3,00	2,92	0,2267
6,00	5,83	0,4447
9,00	8,75	0,6549
12,00	11,66	0,8610
15,00	14,68	1,0671

É importante salientar que, embora as concentrações teóricas para a curva fossem diluições do padrão de 15,00 g/L, na prática foram obtidos concentrações levemente discrepantes das esperadas, conforme se observa na Tabela 4-1.

As concentrações reais dos padrões utilizados na curva de calibração foram determinadas pela titulação complexométrica com EDTA, que permite a quantificação total do metal em solução.

Com esses dados, foi definida a interseção no ponto (0, 0) e foi possível traçar a curva de resposta analítica por concentração para leitura de samário no espectrofotômetro UV-Vis.

Na Figura 4-4, apresentamos a curva de calibração em conjunto com sua equação característica. Observa-se que a curva padrão apresenta boa correlação de ajuste da leitura dos pontos das soluções padrão.

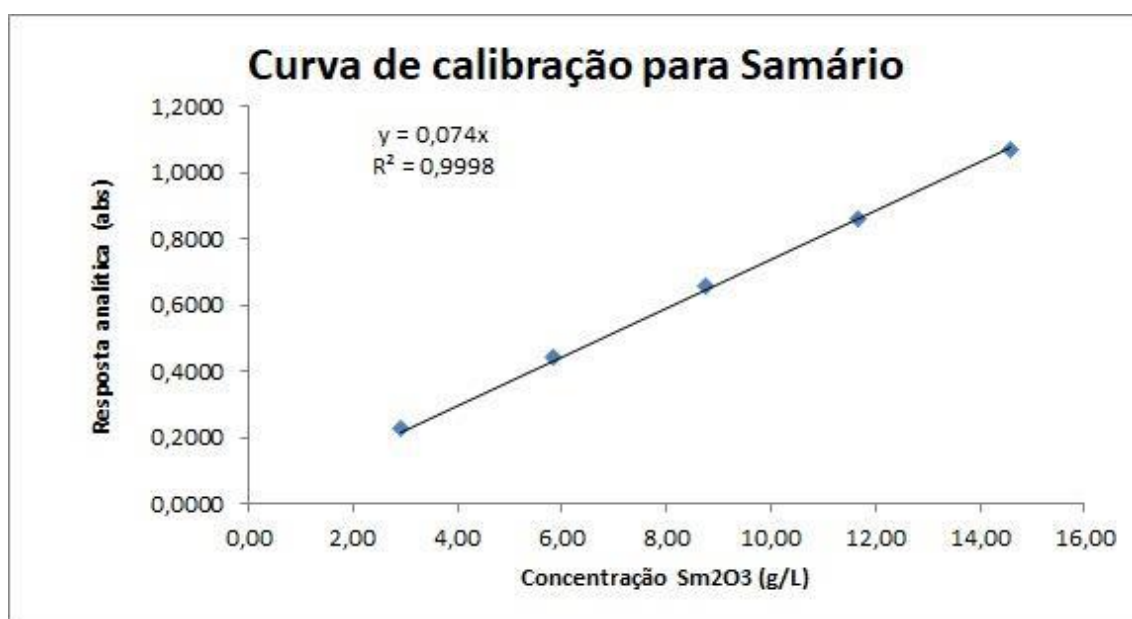


Figura 4-4 Curva de calibração para Samário

4.1.3. EURÓPIO

Nas análises das soluções padrão de európio preparada conforme descrito no capítulo anterior, obteve-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 4-2:

Tabela 4-2 Resultados das análises dos padrões de európio

[Eu₂O₃] (g/L) - teórica	[Eu₂O₃] (g/L) - real	Abs (394nm)
2,40	2,12	0,1150
4,80	4,23	0,2218
7,20	6,35	0,3155
9,60	8,46	0,4036
12,00	10,58	0,4783

É importante salientar que, embora as concentrações teóricas para a curva fossem diluições do padrão de 12,00 g/L, analiticamente foram encontradas concentrações levemente discrepantes das esperadas (nominais), conforme apresentado acima.

As concentrações analíticas dos padrões utilizados na curva de calibração foram determinadas pela titulação complexométrica com EDTA, que permite a quantificação total do metal em solução.

Com esses dados, foi definida a interseção no ponto (0, 0) e foi possível traçar a curva de resposta analítica por concentração para leitura de samário no espectrofotômetro UV-Vis.

Na Figura 4-5, apresentamos a curva de calibração em conjunto com sua equação característica. Observa-se que a curva padrão apresenta boa correlação de ajuste da leitura dos pontos das soluções padrão.

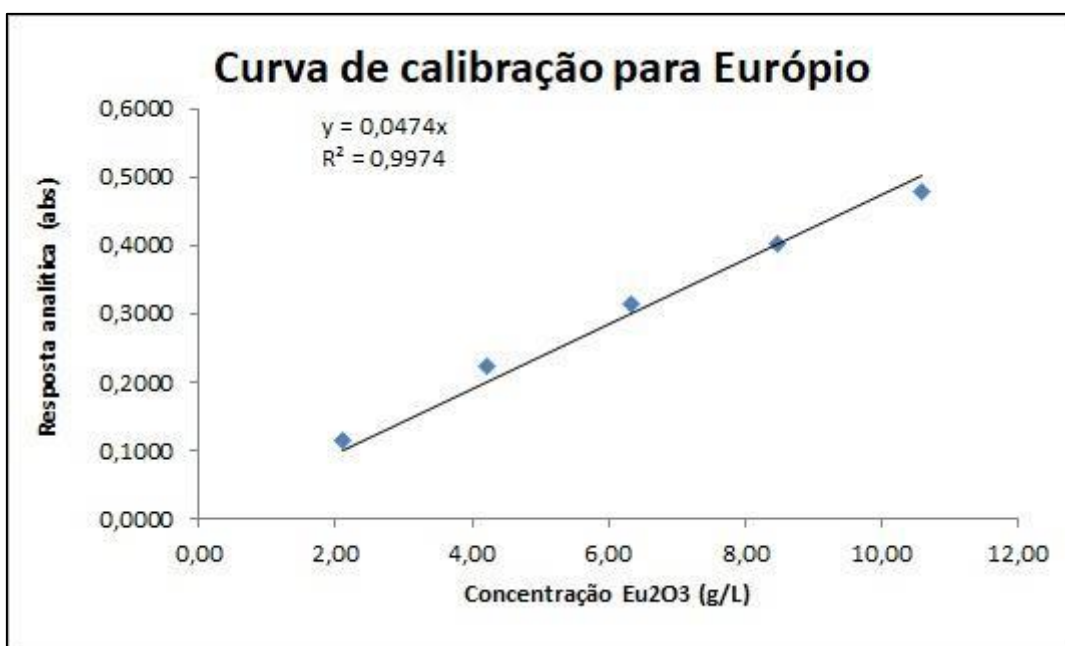


Figura 4-5 Curva de calibração para Európio

4.2. TESTES EM BATELADA

Os testes em batelada foram realizados visando demonstrar como cada condição escolhida previamente influenciaria na eficiência de extração dos ETRs, em relação a seletividade e operacionalização na etapa em regime contínuo.

Sendo assim, para cada condição estudada, obtivemos os seguintes resultados:

Em pH 2,0, os resultados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4-3 Resultados dos ensaios de extração em batelada para pH 2,0

[HL _a] (mol/L)	Extratante	Ensaio	[Sm ₂ O ₃] (g/L)	[Eu ₂ O ₃] (g/L)	Extração Sm ₂ O ₃	Extração Eu ₂ O ₃
0,3	P507 10%	A	11,852	4,645	17%	45%
		B	12,132	4,714	15%	44%
		C	12,123	4,591	15%	46%
		<i>Média</i>	<i>12,036</i>	<i>4,650</i>	<i>16%</i>	<i>45%</i>
		<i>Desvio Padrão</i>	<i>0,160</i>	<i>0,062</i>	<i>1,11%</i>	<i>0,73%</i>
	P507 + D2EPHA	A	11,919	4,371	17%	48%
		B	12,065	4,385	16%	48%
		C	11,987	4,220	16%	50%
		<i>Média</i>	<i>11,987</i>	<i>4,325</i>	<i>16%</i>	<i>49%</i>
		<i>Desvio Padrão</i>	<i>0,068</i>	<i>0,091</i>	<i>0,48%</i>	<i>1,08%</i>
	Alimentação			14,333	8,464	N/A

Ressalta-se que as concentrações dos óxidos apresentadas acima, exceto a última linha, são referentes às análises feitas no refinado, ou seja, após a reação de extração.

Além disso, os cálculos dos percentuais de extração foram feitos conforme a (5), explicitado em 2.3.1.

Em pH 3,0, os resultados são apresentados na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 Resultados dos ensaios de extração em batelada para pH 3,0

[HL _a] (mol/L)	Extratante	Ensaio	[Sm ₂ O ₃] (g/L)	[Eu ₂ O ₃] (g/L)	Extração Sm ₂ O ₃	Extração Eu ₂ O ₃	
0,3	P507 10%	A	11,362	4,618	15%	45%	
		B	11,515	4,604	14%	45%	
		C	11,609	4,481	13%	47%	
		<i>Média</i>	<i>11,495</i>	<i>4,568</i>	<i>14%</i>	<i>46%</i>	
		<i>Desvio Padrão</i>	<i>0,125</i>	<i>0,076</i>	<i>0,93%</i>	<i>0,90%</i>	
	Alimentação			13,363	8,437	N/A	N/A
	P507 + D2EPHA	A	11,021	3,643	26%	56%	
		B	11,086	3,602	26%	57%	
		C	10,971	3,478	27%	58%	
		<i>Média</i>	<i>11,026</i>	<i>3,574</i>	<i>26%</i>	<i>57%</i>	
		<i>Desvio Padrão</i>	<i>0,057</i>	<i>0,086</i>	<i>0,38%</i>	<i>1,03%</i>	
	Alimentação			14,949	8,368	N/A	N/A

Em todas as condições estudadas, a operacionalização do teste foi considerada favorável para o escalonamento do estudo para a planta semi-piloto, pois não foram observadas a geração de emulsões das soluções e nem precipitações.

Ademais, buscou-se escolher como melhor condição operacional a que apresenta maiores percentuais de extração para o elemento mais pesado, európio, e com menores perdas de seletividade.

A Tabela 4-5 apresenta os valores médios de β de cada condição, cuja variável é indicativo da seletividade da reação, sendo calculada de acordo com a Equação 6, na seção 2.3.1.

Tabela 4-5 Resultados dos fatores de separação Eu/Sm médios obtidos nos ensaios de extração para condições estudadas

HLac	pH	Extratante	$\beta_{\text{Médio}}$
0,3	2,0	P507	4,31 \pm 0,36
		P507 + D2EPHA	4,90 \pm 0,26
	3,0	P507	5,24 \pm 0,58
		P507 + D2EPHA	3,77 \pm 0,12

Para todos os ensaios realizados, obteve-se um β maior do que 1, significando a ocorrência de separação significativa dos elementos e mostra que em todos os casos avaliadas, obtém-se uma separação satisfatória.

Embora o β da condição com pH 3,0 e mistura de extratantes tenha apresentado o menor valor, quando comparada com as outras variáveis, a diferença na seletividade não é tão expressiva, uma vez que pode ser contornada em etapas posteriores à extração, como a etapa de lavagem, por exemplo. Dessa forma, a variável mais relevante na escolha da condição a ser escalonada foi a eficiência de extração do elemento mais pesado, que contribui, ainda, para redução do número de estágios quando se leva em conta o regime contínuo.

Portanto, todos os testes a seguir foram desenvolvidos com a alimentação em pH 3,0, com adição de 0,3 molar de ácido láctico e mistura dos extratantes, P507 (8%) e D₂EPHA (2%).

4.3. ISOTERMA DE EXTRAÇÃO EM BATELADA

De modo a determinar os parâmetros operacionais para a condução da extração em regime contínuo em uma unidade semi-piloto, foi construída uma isoterma de extração e a partir da metodologia de McCabe-Thiele, se definiram as condições para realizar a extração em regime contínuo.

A isoterma foi construída com enfoque no elemento mais pesado, ou seja, európio, buscando ajustar as seguintes variáveis:

- Recuperação de Eu no orgânico
- Número de estágios
- Razão A/O das correntes

Em diferentes razões A/O, as extrações foram conduzidas conforme explicitado no item 3.5 e apresentaram os seguintes resultados expostos na Tabela 4-6. O cálculo das concentrações em fase orgânica dos ETRs foi realizado a partir da Equação 3, na seção 2.3.1.

Tabela 4-6 Isoterma de extração em batelada - Eu

Razão A/O	[Eu₂O₃] (g/L) – aq.	[Eu₂O₃] (g/L) – org	Extração Eu₂O₃
1/8	0,034	1,243	99,7%
1/4	0,876	2,275	91,2%
1/2	2,185	3,896	78,1%
1/1	4,460	5,517	55,3%
2/1	6,362	7,231	36,2%
4/1	7,951	8,104	20,3%
8/1	8,995	7,855	9,8%
Alimentação	9,977	-	-

Com os dados acima, foi possível plotar a curva com os pontos de equilíbrio para as diferentes razões A/O (Figura 4-6).

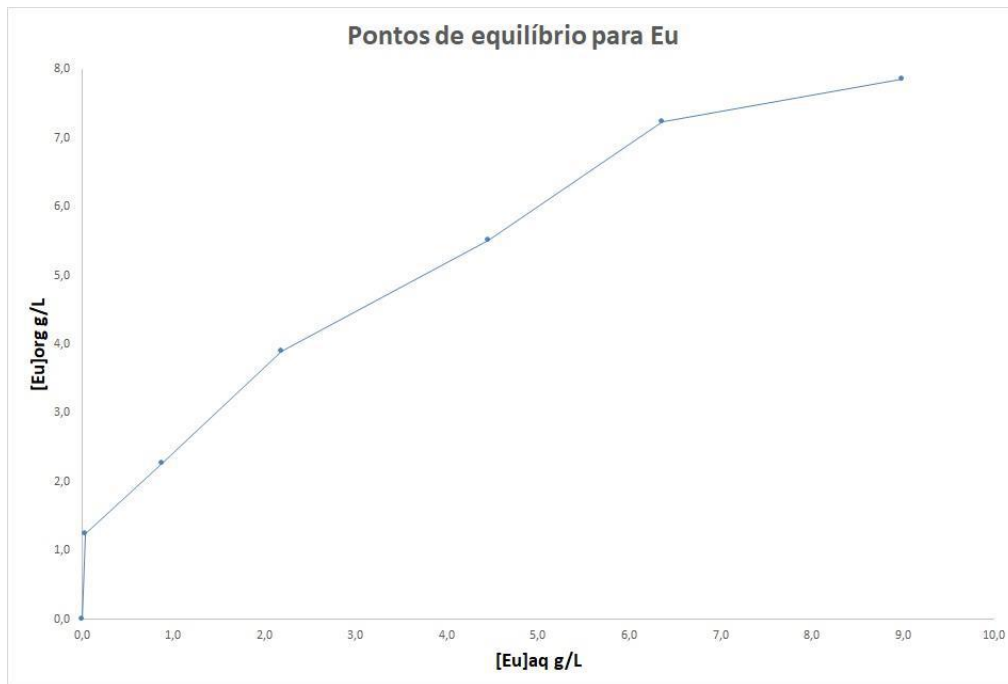


Figura 4-6 Pontos de equilíbrio em batelada – Eu

Com os pontos de equilíbrio definidos, diversos cenários puderam ser propostos ao variar a recuperação de Eu no orgânico e razão A/O. Tendo como critérios de escolha uma reta de operação que estivesse sempre abaixo da curva dos pontos de equilíbrio e a maior recuperação de Eu no orgânico possível, chegou-se ao cenário otimizado, com 99,0% de recuperação teórica de Eu no orgânico e 0,75 de razão A/O.(Figura 4-7)

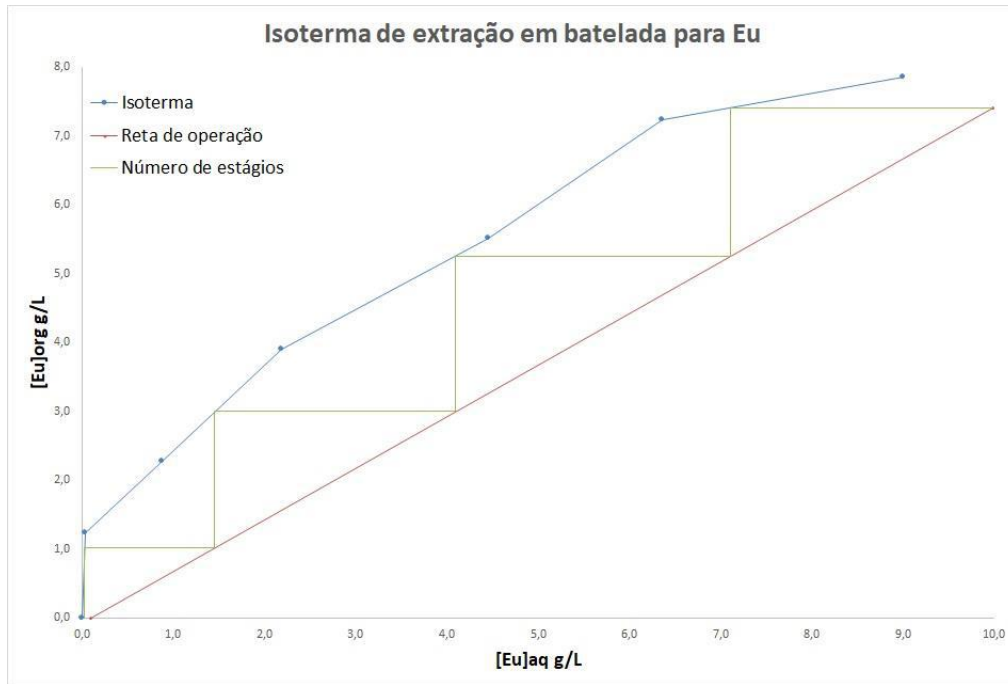


Figura 4-7 Isoterma de extração em batelada - Eu

Utilizando a metodologia de McCabe-Thiele foi possível determinar o número de estágios de extração para a operação em regime contínuo, sendo assim, os parâmetros operacionais obtidos foram:

- Número de estágios = 4
- Razão A/O = 0,75
 - Vazão aquoso = 15 mL/min
 - Vazão orgânico = 20 mL/min

Analogamente para o samário, as extrações foram conduzidas conforme explicitado no item 3.5 e apresentaram os seguintes resultados expostos na Tabela 4-7:

Tabela 4-7 Isoterma de extração em batelada - Sm

Razão A/O	[Sm ₂ O ₃] (g/L) – aq.	Extração Sm ₂ O ₃	[Sm ₂ O ₃] (g/L) – org
1/8	4,065	71,4%	1,267
1/4	6,313	55,5%	1,971
1/2	8,787	38,1%	2,706
1/1	11,424	19,5%	2,774
2/1	12,580	11,4%	3,236
4/1	13,383	5,7%	3,258
8/1	13,688	3,6%	4,078
Alimentação	14,198	-	-

Com os dados acima, foi possível plotar a curva com os pontos de equilíbrio para as diferentes razões A/O (Figura 4-8).

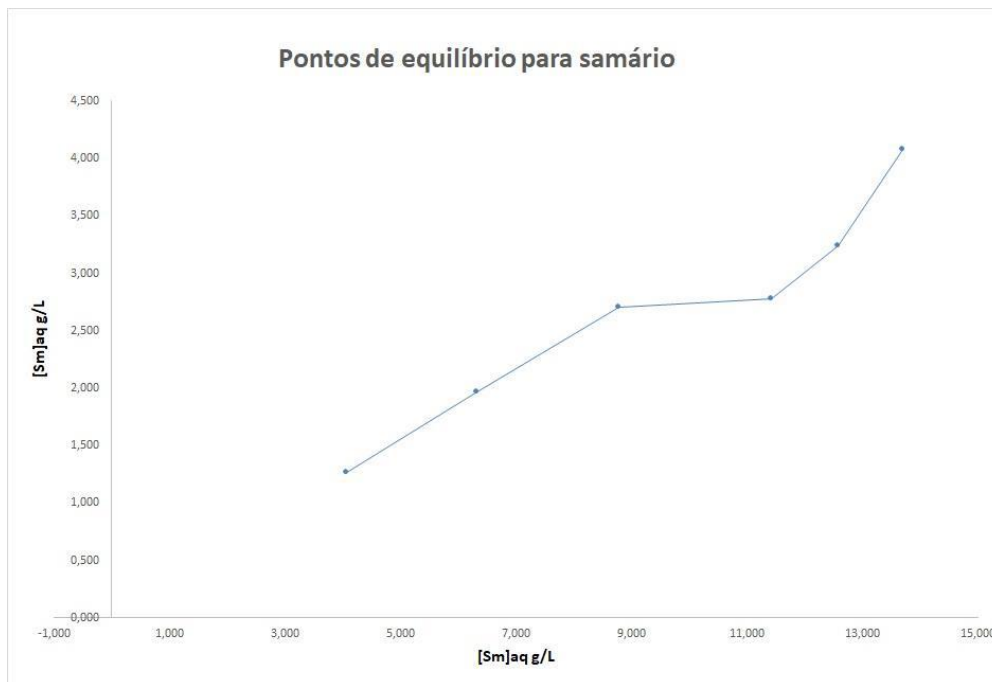


Figura 4-8 Pontos de equilíbrio em batelada - Sm

Buscou-se construir a isoterma de extração para o Samário de acordo com os mesmos parâmetros operacionais obtidos na de Európio, seguindo os critérios de escolha: Uma reta de operação abaixo da curva de equilíbrio, a

mesma razão A/O e o mesmo número de estágios encontrados para a isoterma do Európio (Figura 4-9).

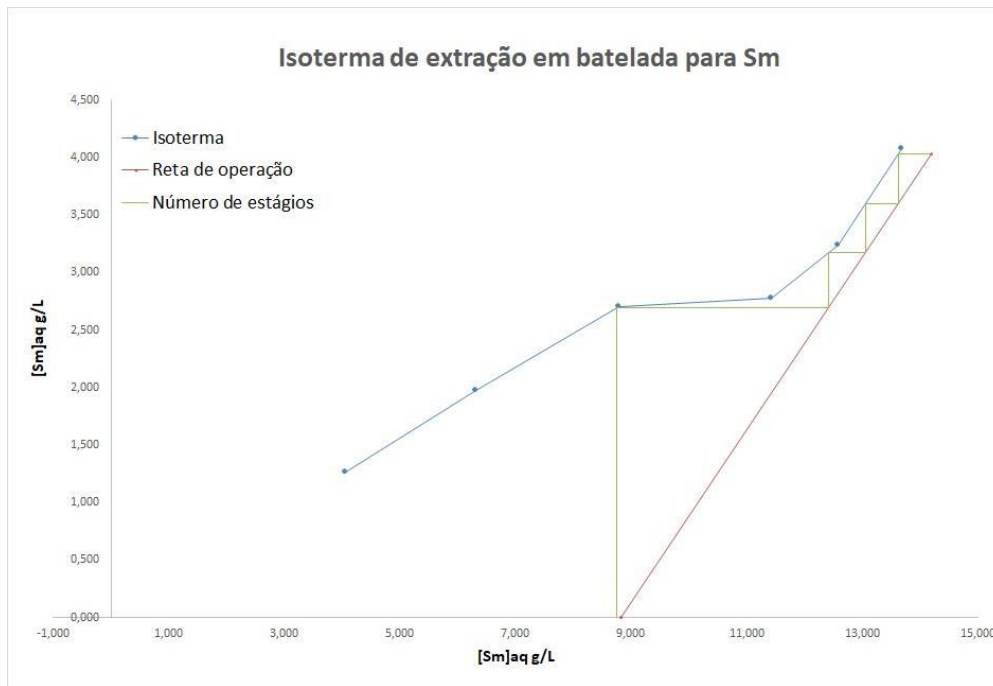


Figura 4-9 Isoterma de extração em batelada - Sm

Desse modo, com auxílio da metodologia de McCabe-Thiele, definiu-se que se teria uma recuperação de Samário no orgânico de 37,8%, com os mesmos 4 estágios de operação e 0,75 de razão A/O.

4.4. PLANTA EM REGIME CONTÍNUO

Uma vez conhecendo os parâmetros operacionais determinados pela isoterma de extração em batelada para a condução da operação de extração em regime contínuo, realizou-se o teste conforme descrito no item 3.6.2.

Nessa operação, foram necessários cerca de 4,5 L de solução aquosa e 13 L de solução orgânica, além de um tempo de residência no misturador de 6,20 minutos. Esses valores foram determinados de acordo com as equações (11), (12), (15) e (17), explicitados em 3.6.

Foram retiradas alíquotas para análise em três instantes, primeiramente com 2 horas de operação, momento em que teoricamente o estado estacionário é alcançado; posteriormente com 4 horas de operação e por fim com 6 horas de

operação, momento final do nosso teste, totalizando 6 horas de operação. Além disso, ao fim dessa etapa, os volumes de fase orgânica e aquosa que percorreram a planta foram medidos, sendo 5,55 litros de aquoso e 7,05 litros de orgânico, o que nos leva a concluir que a razão A/O operacional foi exatamente 0,79.

Teoricamente, o estado estacionário seria atingido em cerca de duas horas de operação, considerando a menor vazão na operação (corrente aquosa), volumes das células e número de células utilizadas. Porém, foi possível verificar que em até quatro horas de operação, os valores obtidos foram de certo modo divergentes do esperado, levando-se a concluir a ocorrência de algum erro experimental na coleta e/ou análise dessas alíquotas.

Desse modo, foram considerados os dados obtidos na última retirada de alíquotas (6 horas de operação) (Tabela 4-8 e Tabela 4-9).

Tabela 4-8 Dados de concentração em fase orgânica e aquosa e de extração de Eu obtidos na primeira planta de extração após 6 horas de operação

Teste 6 horas	[Eu₂O₃] (g/L) – aq.	Extração Eu₂O₃	[Eu₂O₃] (g/L) – org
Célula 1	2,07	77,9%	0,40
Célula 2	2,57	72,5%	1,72
Célula 3	4,25	54,6%	3,32
Célula 4	6,29	32,9%	5,74
Alimentação	9,37	-	-

Tabela 4-9 Dados de concentração em fase orgânica e aquosa e de extração de Sm obtidos na primeira planta de extração após 6 horas de operação

Teste 6 horas	[Sm₂O₃] (g/L) – aq.	Extração Sm₂O₃	[Sm₂O₃] (g/L) – org
Célula 1	5,82	47,2%	1,85
Célula 2	7,54	31,7%	2,43
Célula 3	8,92	19,2%	3,06
Célula 4	9,72	11,9%	4,10
Alimentação	11,04	-	-

Assim, obtiveram-se resultados semelhantes aos teoricamente esperados e, de acordo com a Figura 4-10, é possível verificar a evolução da extração em cada célula, onde pode-se observar a eficácia do uso de células de extração em série visando aumentar o percentual de extração.

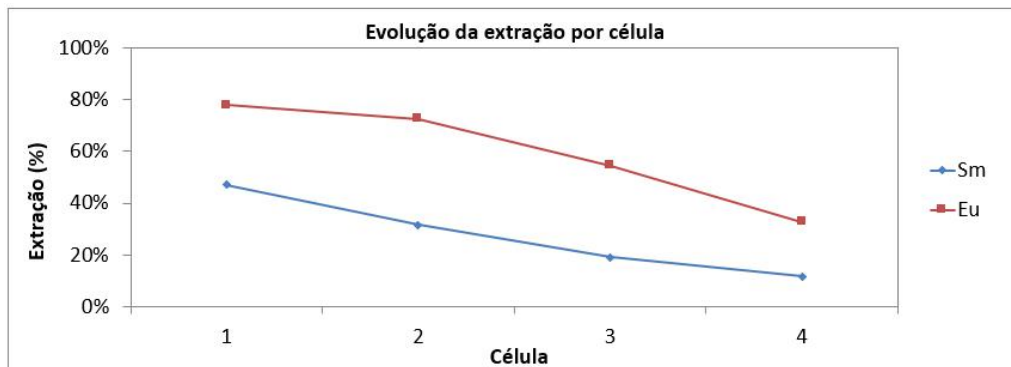


Figura 4-10 Evolução de extração por célula em 6h de operação.

De modo geral, os resultados obtidos ao fim da operação foram semelhantes ao modelado teoricamente. Esperava-se uma extração de 99,0% de Eu na primeira célula (com maior extração) e obteve-se uma extração de 77,9%. Para o Sm, esperava-se uma extração de 37,8% e obteve-se uma extração de 47,2%.

Como o equilíbrio de extração entre os extratantes organofosforados e os ETRs geralmente se alcança em menos de 5 minutos e o tempo de residência da corrente aquosa no compartimento de mistura é de aproximadamente 6 minutos, os valores de concentração nas fases aquosa e orgânica de cada célula podem ser considerados valores de equilíbrio do processo de extração. Desta forma, utiliza-se os pontos de equilíbrio de cada célula para obter uma nova isoterma de extração, sendo essa obtida com os testes executados na planta piloto e, assim como na isoterma em batelada, a isoterma foi construída com enfoque no elemento mais pesado, ou seja, európio, buscando ajustar as seguintes variáveis:

- Recuperação de Eu no orgânico
- Número de estágios
- Razão A/O das correntes

Primeiramente, para o Európio, os valores de concentração em fase aquosa e orgânica em cada uma das células de extração considerados pontos de equilíbrio após seis horas de operação são apresentados na Figura 4-11.

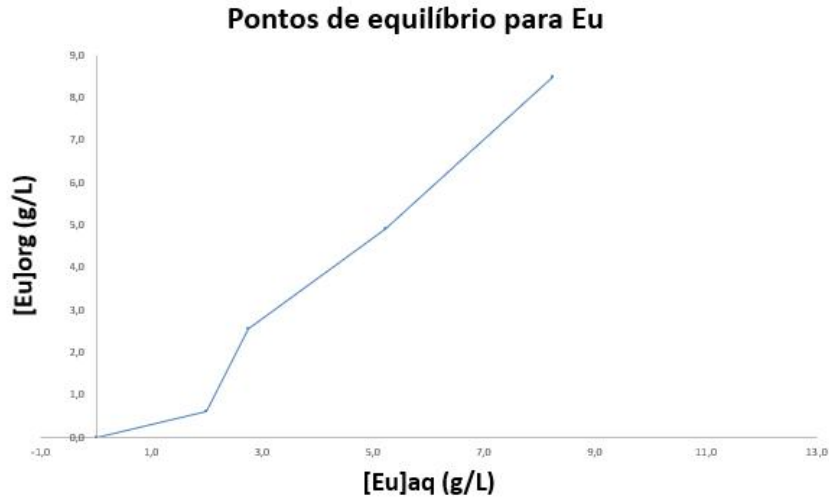


Figura 4-11 Pontos de equilíbrio sob regime contínuo – Eu

Com os pontos de equilíbrio definidos, diversos cenários puderam ser propostos ao variar a recuperação de Eu no orgânico e razão A/O. Tendo como critérios de escolha uma reta de operação que estivesse sempre abaixo da curva dos pontos de equilíbrio e a maior recuperação de Eu no orgânico possível, chegou-se ao cenário otimizado, com 95,75% de recuperação teórica de Eu no orgânico e 0,30 de razão A/O (Figura 4-12).

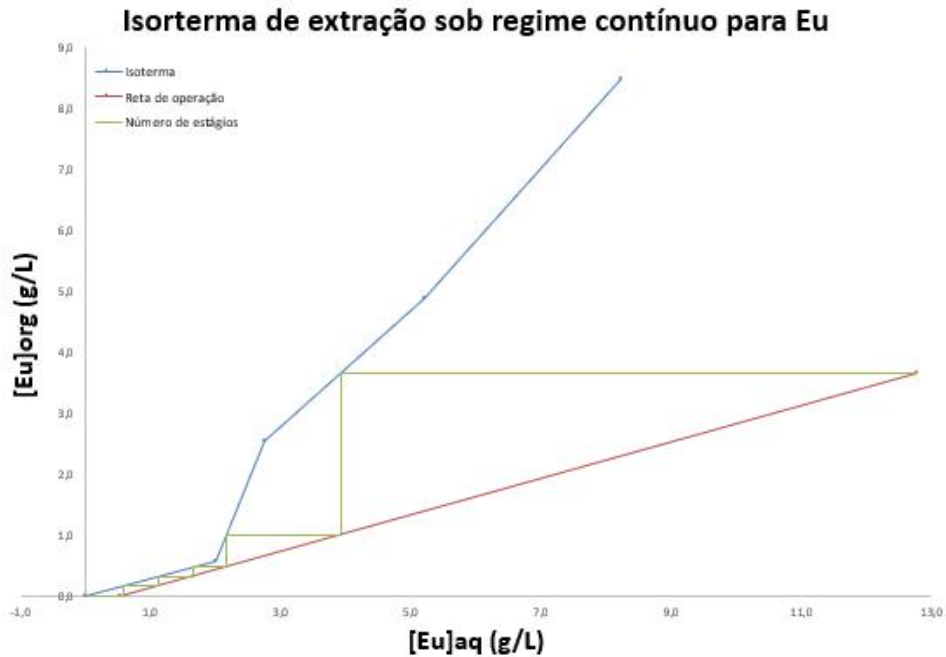


Figura 4-12 Isoterma de extração do Eu obtida a partir de ensaio de extração em regime contínuo.

Utilizando a metodologia de McCabe-Thiele foi possível determinar o número de estágios de extração para a operação em regime contínuo, sendo assim, os parâmetros operacionais obtidos foram:

- Número de estágios = 5
- Razão A/O = 0,30
 - Vazão aquoso = 9 mL/min
 - Vazão orgânico = 30 mL/min

Analogamente para o Samário, foram utilizadas as concentrações em fase aquosa e orgânica após seis horas de operação como pontos de equilíbrio da isoterma de extração do samário, de acordo com a Figura 4-13.

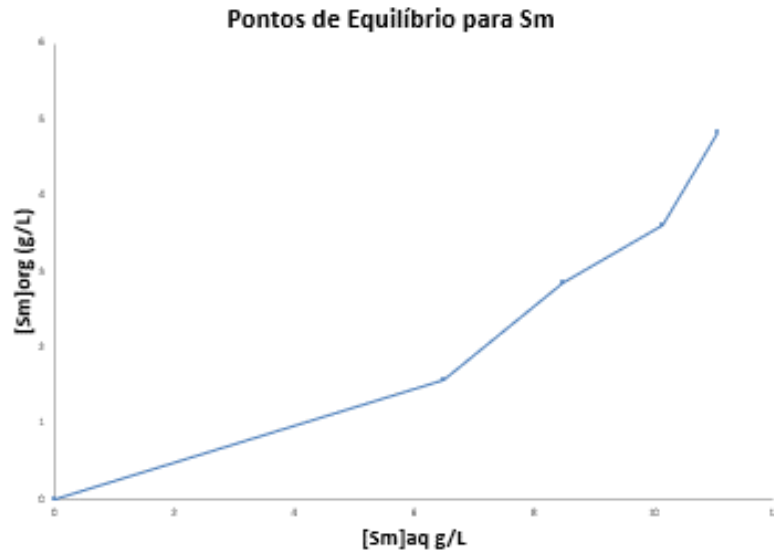


Figura 4-13 Pontos de equilíbrio sob regime contínuo – Sm

Buscou-se construir a isoterma para o Samário de acordo com os parâmetros operacionais obtidos na de Európio, seguindo os critérios de escolha: Uma reta de operação abaixo da curva de equilíbrio, a mesma razão A/O e o mesmo número de estágios encontrados para a isoterma do Európio (Figura 4-14).

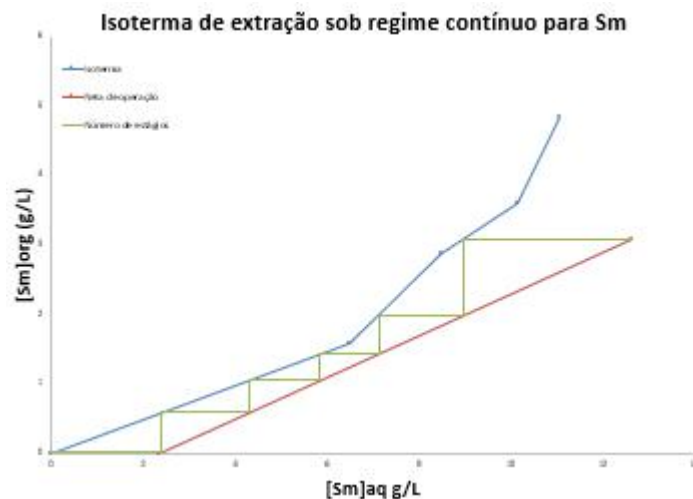


Figura 4-14 Isoterma sob regime contínuo - Eu

Desse modo, com auxílio da metodologia de McCabe-Thiele, definiu-se que se teria uma recuperação de Samário no orgânico de 81,4%, com os mesmos 5 estágios de operação e 0,30 de razão A/O.

Conhecendo os parâmetros operacionais determinados pela isoterma em regime contínuo para a condução da operação, realizou-se o teste conforme descrito no item 3.6.

Foram retiradas alíquotas para análise em três momentos, primeiramente com 2 horas de operação, momento em que teoricamente a operação entraria em estado estacionário; posteriormente, com 4 horas de operação e por fim com 6 horas de operação, momento final do teste, totalizando 6 horas de tempo de operação. Além disso, ao fim da operação, os volumes de fase orgânica e aquosa utilizados foram medidos, sendo 3,65 litros de aquoso e 10,90 litros de orgânico, o que nos leva a concluir que a razão A/O operacional, na verdade, foi de 0,33. Desse modo, chega-se aos seguintes resultados dos valores médios de toda a operação (Tabela 4-10 e Tabela 4-11):

Tabela 4-10 Dados de concentração em fase orgânica e aquosa e de extração de Eu obtidos na operação

Teste	[Eu₂O₃] (g/L) aq.	Extração Eu₂O₃	[Eu₂O₃] (g/L) org
Célula 1	0,25 ± 0,12	97,6 ± 1,2%	0,15 ± 0,08
Célula 2	0,69 ± 0,34	93,1 ± 3,4%	0,24 ± 0,04
Célula 3	0,97 ± 0,23	90,4 ± 2,3%	0,56 ± 0,06
Célula 4	1,91 ± 0,26	81,1 ± 2,6%	1,39 ± 0,05
Célula 5	4,40 ± 0,27	56,5 ± 2,8%	3,29 ± 0,06
Alimentação	10,11 ± 0,07	-	-

Tabela 4-11 Dados de concentração em fase orgânica e aquosa e de extração de Eu obtidos na operação

Teste	[Sm ₂ O ₃] (g/L) – aq.	Extração Sm ₂ O ₃	[Sm ₂ O ₃] (g/L) – org
Célula 1	2,25 ± 0,38	75,7 ± 4,4%	0,52 ± 0,13
Célula 2	3,81 ± 0,70	58,9 ± 8,1%	0,85 ± 0,03
Célula 3	4,81 ± 0,42	48,1 ± 5,2%	1,27 ± 0,05
Célula 4	6,06 ± 0,35	34,6 ± 4,6%	1,80 ± 0,07
Célula 5	7,63 ± 0,18	17,7 ± 2,9%	2,35 ± 0,16
Alimentação	9,28 ± 0,11	-	-

A Figura 4-15 mostra a evolução da extração em cada célula durante a operação, onde se pode verificar, novamente, a eficácia das células de extração em série visando aumentar o percentual de extração.

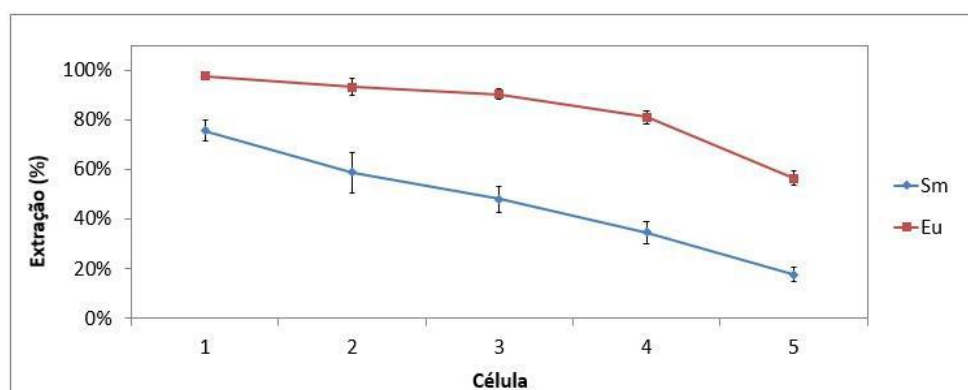


Figura 4-15 Evolução de extração por célula em 6h de operação.

De modo geral, os resultados obtidos ao fim da operação foram ainda mais semelhantes ao modelado teoricamente pela isoterma do contínuo, em comparação com ao primeiro teste realizado na unidade em escala semi-piloto. Esperava-se uma recuperação de 95,75% de Eu na primeira célula (com maior extração) e obteve-se em torno de 98%. Para o Sm, esperava-se uma recuperação de 81,4% e obteve-se uma extração de aproximadamente 75,7%.

Também é possível perceber que a extração de Samário foi muito elevada, mas como descrito no item 4.2, buscou-se nesse trabalho aumentar a extração do elemento mais pesado e sugerir a utilização de etapas posteriores para realizar uma maior purificação dessas correntes.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. Conclusões

Foi implementada uma metodologia de análise baseada na espectrofotometria UV-Vis, na qual curvas de calibração para cada elemento estudado foram obtidas e serviram para realizar a quantificação química dos elementos em fase aquosa.

De acordo com todo o referencial teórico tomado como base na elaboração do presente trabalho, definiu-se como melhor dosagem de ácido láctico no licor sintético de ETRs a concentração de 0,3 mol/L. A partir dos resultados obtidos, também se determinou o pH desse licor de alimentação: 3,0.

Além disso, concluiu-se que a melhor opção de extratante orgânico para ser utilizado no caso estudado seria uma mistura dos extratantes P507 e D₂HEPA, com 8% e 2% (v/v) respectivamente.

De acordo com a isoterma de extração obtida com os ensaios em batelada, foi possível determinar o número de estágios de extração e razão A/O para a operação em regime contínuo, sendo assim os parâmetros operacionais obtidos foram:

- Número de estágios = 4
- Razão A/O = 0,75
 - Vazão aquoso = 15 mL/min
 - Vazão orgânico = 20 mL/min

Por fim, utilizando os pontos de equilíbrio determinados no primeiro teste em regime contínuo, indicado acima, foi possível construir uma isoterma de extração com esses resultados e determinar um novo número de estágios teóricos de extração para a operação e razão A/O, sendo assim os novos parâmetros operacionais obtidos foram:

- Número de estágios = 5
- Razão A/O = 0,30
 - Vazão aquoso = 9 mL/min
 - Vazão orgânico = 30 mL/min

Desse modo, nas condições apresentadas acima, foi possível alcançar uma extração de até 98,8% de Európio, elemento mais pesado do par Sm-Eu.

5.2. Recomendações

Ademais, uma recomendação de próxima etapa desse processo de separação é o estudo da etapa da lavagem da fase orgânica carregada, a fim de remover o Samário que foi extraído juntamente com o Európio e, dessa forma, se obter uma melhor separação desses elementos, uma vez que no presente trabalho a prioridade não foi a seletividade do processo e sim a extração de Európio da fase aquosa.

Outro ponto importante a ressaltar é que, visando a redução da contaminação dos efluentes do processo, o ácido láctico presente no refinado pode ser recuperado utilizando o fosfato de tributila como extratante (H. CHANG et al, 2010).

Também foi possível perceber a importância do estudo das tecnologias de separação dos ETRs e também o de suas aplicações, já que é indiscutível seu grande valor, uma vez que podem ser estratégicos para a economia de um país. Mesmo que atualmente o Brasil já tenha uma base sólida em relação à pesquisa desses elementos, é necessário evoluir ainda mais para que se tenha um impacto concreto na comunidade científica e, para isso, é indiscutível a necessidade de maiores incentivos governamentais na pesquisa científica brasileira.

6. BIBLIOGRAFIA

ABRÃO, A. QUÍMICA E TECNOLOGIA DAS TERRAS-RARAS. **Tecnologia Mineral**, 18 abr. 1994.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral 2016**. [s.l: s.n.]. v. 36

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Sumário Mineral 2017**. Brasília: Agência Nacional de Mineração, 2019. v. 37

ANPEI. **IPT e CBMM se unem para desenvolver produção de terras-raras**. Disponível em: <<https://anpei.org.br/ipt-e-cbmm-se-unem-para-desenvolver-producao-de-terras-raras/>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

BELL-YOUNG, L. **This Day in Chemistry: Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran**. Disponível em: <<https://www.reagent.co.uk/paul-emile-lecoq-de-boisbaudran/>>. Acesso em: 30 abr. 2020.

Berber, J.S., Shaw, V.E., Rice, A.C., Lindstrom, R.E. and Bauer, D.J. (1960) **Technology of bastnasite**, Bureau of Mines Report of Investigations 5599, U.S. Department of the Interior, Washington, DC.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY. **Rare Earth Elements Definitions, mineralogy and deposits Definitions and characteristics**, 2011. [s.l: s.n.].

CAMPOS, M. F. DE; CASTRO, J. A. DE; RODRIGUES, D. **Terras-Raras: Aplicações e Tendências do Mercado para os Próximos Anos**, 2015. [s.l: s.n.].

CHPCANOFF, V. **Desenvolvimento de uma metodologia para separação de Samário e Európio a partir de mistura de óxidos de terras raras por redução eletroquímica/precipitação**, 2006. São Paulo: [s.n.].

CROOKES, W. On the phosphorescent spectra of Sd and Europium. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 76, n. 511, p. 411–414, 4 ago. 1905.

DE SOUSA FILHO, P. C.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. **Rare earths: Periodic table, discovery, exploration in brazil and applications** *Quimica Nova* Sociedade Brasileira de Química, , 1 out. 2019.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. **Terras raras no brasil: Histórico, produção e perspectivas** *Quimica Nova* Sociedade Brasileira de Química, , 2014.

DOUGLASS, D. A.; BAUER, D. J. **LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF CERIUM**, 1959. Washington DC.: [s.n.].

EDISON EXPLAINS. **Electric vehicles and rare earths What does the electric vehicle revolution mean for rare earth elements?** 2019 [s.l: s.n.].

GOMES, A. **Lagoa Santa (MG) sedia primeiro LabFab de Ímãs de Terra-rara do hemisfério sul.** Disponível em: <<https://www.brasildefatomb.com.br/2019/07/30/lagoa-santa-mg-sedia-primeiro-labfab-de-imas-de-terra-rara-do-hemisferio-sul>>. Acesso em: 13 abr. 2020.

GOMES, R. DE C. et al. The Influence of Lactic Acid Concentration on the Separation of Light Rare Earth Elements by Continuous Liquid–Liquid Extraction with 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 49, n. 1, p. 460–465, 1 fev. 2018.

HURST, C. **China’s Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn? Institute for the Analysis of Global Security (IAGS)**, 2010. [s.l: s.n.].

HYKAWY, J.; CHUDNOVSKY, T. **Rare Earth Update 2020: Things are not Great, but They Will Get Better**, 2020. [s.l: s.n.].

JORNAL INTERAÇÃO. **CBMM surpreende e anuncia exploração de Terras Raras.** Disponível em: <<https://jornalinteracao.com.br/?p=3209>>. Acesso em: 9 abr. 2020.

KRISHNAMURTHY, N. (NAGAIYAR); GUPTA, C. K. **Extractive metallurgy of rare earths**. 2nd. ed., 2016. [s.l: s.n.].

Lide, D.R. (1997) **Abundance of elements in the earth’s crust and sea**. In Lide, D.R. (ed.) CRC

LUZ, A. B. DA; LINS, F. A. F. **Rochas & Minerais Industriais Usos e especificações**. 2nd. ed. Rio de Janeiro : CETEM/MCT, 2008.

OLIVEIRA, A. V. DE. **Boletim do Setor Mineral**. 3ª ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2020.

Parker, J.G. and Baroch, C.T. (eds.) (1971) **The rare earth elements, yttrium and thorium—A materials survey**, Bureau of Mines Information Circular 8476, U.S. Department of the Interior, Washington, DC.

ROSENTAL, S. 30. Terras Raras. In: **Rochas e Minerais Industriais – CETEM**, 2005.[s.l: s.n.]. p. 629–653.

SANTOS, G.; VERA, Y. M. **DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DA EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO EM REGIME CONTÍNUO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS SAMÁRIO E EURÓPIO**. Editora Edgard Blucher, Ltda., 26 set. 2018

SANTOS, G.; VERA, Y. M. **ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE SAMÁRIO E EURÓPIO A PARTIR DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE**, 2019. [s.l: s.n.].

SCAL, M. L. W.; SERUFF, L. A.; VERA, Y. M. Study of the separation of didymium from lanthanum using liquid-liquid extraction: Comparison between saponification of the extractant and use of lactic acid. **Minerals Engineering**, v. 148, 15 mar. 2020.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**, 2020 [s.l: s.n.].

VERA, Y. M. Separação de Terras Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos Organofosforados. **Série Tecnologia Mineral**, 2015.

VERA, Y. M.; BRAGA, F. DA S. Separation of gadolinium and europium from chloride media by the solvent extraction technique. **Revista Escola de Minas**, v. 73, n. 1, p. 59–68, 1 jan. 2020.

VERA, Y. M.; SANTOS, G. **Obtenção de Samário presente em uma mistura de elementos terras-raras pesados a partir da técnica de extração por solventes**, 2017.[s.l: s.n.].