



Separação dos elementos terras raras gadolínio e európio utilizando ácido lático como complexante na extração por solventes

Frank da Silva Braga

Projeto Final de Curso

Orientadores:

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


Maio de 2021

SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS GADOLÍNIO E EURÓPIO UTILIZANDO ÁCIDO LÁTICO COMO COMPLEXANTE NA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Frank da Silva Braga

Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

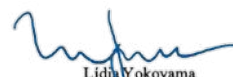


Bianca de Souza Manhães Valverde, D.Sc.



Yordanka Reyes Cruz, D.Sc.

Orientado por:


Lídia Yokoyama
Professora Titular - DPLEQUFRJ
SIAPE 1125205

Lídia Yokoyama, D.Sc.


Ysrael Marrero Vera
Pesquisador
SIAPE: 2049967

Ysrael Marrero Vera, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2021

FICHA CATALOGÁFRICA

Braga, Frank S.

Separação dos elementos terras raras gadolínio e európio utilizando ácido láctico como complexante na extração por solventes / Frank da Silva Braga. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ 2021.

xii, 104 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2021.

Orientadores: Lídia Yokoyama e Ysrael Marrero Vera.

1. Terras Raras. 2. Gadolínio. 3. Európio. 4. Extração por solventes. 5. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Lídia Yokoyama, Ysrael Marrero Vera. I. Separação dos elementos terras raras gadolínio e európio utilizando a extração por solventes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por todo o suporte durante essa trajetória, por acreditarem em mim e me ajudarem sempre que foi necessário. Aos meus orientadores Ysrael Marrero Vera e Lídia Yokoyama por todo o conhecimento compartilhado sem o qual não seria possível concluir esse trabalho. E aos colegas, amigos de laboratório e profissionais do CETEM, pela companhia diária e troca de experiências que contribuíram tanto em minha jornada. Também gostaria de agradecer em especial a Bianca Manhães, que foi minha orientadora quando eu era bolsista PIBIC; Luciana Seruff e Izabel Ivancko, que me ajudaram não só no dia a dia como na elaboração desse trabalho e se tornaram verdadeiras amigas durante o tempo em que fui bolsista junto com elas.

Frank da Silva Braga

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

Separação dos elementos terras raras gadolínio e európio utilizando ácido láctico como complexante na extração por solventes

Frank Braga

Maio, 2021

Orientadores: Professora Lídia Yokoyama

Pesquisador Ysrael Marrero Vera

Com diversas aplicações tecnológicas, os Elementos Terras Raras (ETRs) são alvo de muitos estudos visando a otimização dos processos de separação e purificação. Alguns minerais que contêm esses elementos são a bastnasita e a monazita, podendo ser encontrados em grandes reservas brasileiras passíveis de serem extraídos. No cenário mundial, a China detém cerca de 90% da produção de ETRs e estima-se que a demanda por esses elementos aumente nos próximos anos, reforçando a importância da pesquisa para desenvolver o processo produtivo brasileiro de ETRs. Nesse trabalho, foi investigada a separação de elementos terras raras, especificamente Gd e Eu, fazendo uso da técnica hidrometalúrgica de extração por solventes. Foram feitos ensaios exploratórios de extração em batelada para obter a melhor condição de separação na etapa de extração (pH de alimentação, concentração de extratante), comparando o processo de saponificação do extratante com o uso do ácido láctico na solução de alimentação. Então, foram elaboradas as isotermas de extração pela metodologia de McCabe-Thiele com o extratante éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507) 15% v/v e ácido láctico 0,15 mol.L⁻¹ para obter os parâmetros operacionais (razão A/O e número de estágios) da etapa de extração em regime contínuo. O circuito de extração em regime contínuo com HLa foi operado com 10 estágios e razão A/O 0,25 promovendo 95,70% de extração de Gd e 82,05% de Eu, e um coeficiente de separação $\beta_{Gd/Eu}$ de 3,08. Ensaios exploratórios para definir as melhores condições para realizar a etapa de lavagem da fase orgânica obtida na etapa de extração também foram feitos, seguidos das isotermas de lavagem. E por fim, o processo de lavagem e extração em regime contínuo simultaneamente, sendo 8 estágios para extração e 6 para lavagem. O circuito de lavagem da fase orgânica em regime contínuo foi operado em 6 estágios com razão A/O 2,0. Foram obtidos 71,3% de extração do elemento Gd e 64,98% do Eu recuperado da fase orgânica, e o coeficiente de separação $\beta_{Gd/Eu}$ foi de 1,32.

Constatou-se o potencial do ácido láctico na eficiência de separação dos elementos terras-raras, uma vez que foi possível obter um coeficiente positivo de separação na fase de extração, porém observou-se que, na fase de lavagem, a separação foi menos eficiente.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO | 14 |
| 1.2 OBJETIVOS | 17 |
| 2. OS ELEMENTOS TERRAS RARAS TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO | 19 |
| 2.1 CARACTERÍSTICAS E DESCOBRIMENTO DOS ELEMENTOS | 19 |
| 2.1.1 CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS | 19 |
| 2.1.2 DESCOBRIMENTO | 21 |
| 2.1.3 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA | 22 |
| 2.1.4 CONTRAÇÃO LANTANÍDICA | 23 |
| 2.1.5 BASICIDADE | 23 |
| 2.1.6 REATIVIDADE | 24 |
| 2.1.7 DEMANDA GLOBAL DE ETRS | 25 |
| 2.1.8 RESERVAS E PRODUÇÃO | 28 |
| 2.2 EURÓPIO E GADOLÍNIO | 31 |
| 2.2.1 EURÓPIO | 31 |
| 2.2.2 GADOLÍNIO | 32 |
| 2.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO | 32 |
| 2.3.1 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES | 32 |
| 2.3.2 SAPONIFICAÇÃO | 33 |
| 2.3.3 USO DE AGENTES COMPLEXANTES | 34 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS | 36 |
| 3.1.1 ÁCIDOS INORGÂNICOS | 36 |
| 3.1.2 REAGENTES ORGÂNICOS | 36 |
| 3.1.3 EQUIPAMENTOS | 36 |
| 3.1.4 VIDRARIAS E RECIPIENTES | 36 |
| 3.1.5 OUTROS | 37 |
| 3.2 PREPARO DO EXTRATANTE ORGANOFOSFORADO | 37 |
| 3.2.1 Procedimento para P507 | 37 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.2.2 | Procedimento para saponificação da fase orgânica | 37 |
| 3.3 | PREPARO DO LICOR DE ALIMENTAÇÃO..... | 38 |
| 3.3.1 | DEFINIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDOS DE Eu E Gd NO LICOR DE ALIMENTAÇÃO | 38 |
| 3.3.2 | CÁLCULO DO VOLUME DE ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO LÁTICO NECESSÁRIO PARA DIGESTÃO DOS ÓXIDOS DE ETRs..... | 40 |
| 3.3.3 | AJUSTE DE PH DO LICOR DE ALIMENTAÇÃO..... | 44 |
| 3.4 | ENSAIOS PARA DEFINIÇÃO DE MELHORES CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO | 44 |
| 3.4.1 | PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM BATELADA..... | 44 |
| 3.5 | DEFINIÇÃO DE ISOTERMAS DE EXTRAÇÃO EM BATELADA | 46 |
| 3.5.1 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DEFINIÇÃO DE ISOTERMAS DE EXTRAÇÃO EM BATELADA..... | 47 |
| 3.6 | ENSAIOS DE EXTRAÇÃO REGIME CONTÍNUO | 48 |
| 3.7 | ENSAIOS PARA DEFINIÇÃO DE MELHORES CONDIÇÕES DE LAVAGEM..... | 53 |
| 3.8 | DEFINIÇÃO DE ISOTERMA DE LAVAGEM EM BATELADA | 54 |
| 3.8.1 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DEFINIÇÃO DE ISOTERMAS DE LAVAGEM EM BATELADA | 55 |
| 3.9 | ENSAIO DE EXTRAÇÃO + LAVAGEM EM REGIME CONTÍNUO | 55 |
| 3.10 | ISOTERMA DE LAVAGEM DE EU A PARTIR DO TESTE CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO+LAVAGEM | 58 |
| 3.11 | ANÁLISES QUÍMICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE ETRS | 58 |
| 4. | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 61 |
| 4.1 | CURVA DE CALIBRAÇÃO Eu | 61 |
| 4.2 | DEFINIÇÃO DE MELHORES CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO | 63 |
| 4.3 | OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE MCCABE-THIELE PARA EXTRAÇÃO EM BATELADA..... | 85 |
| 4.4 | ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DE EU E GD EM REGIME CONTÍNUO..... | 87 |
| 4.5 | ENSAIOS DE LAVAGEM DO ORGÂNICO CARREGADO | 89 |
| 4.6 | OBTENÇÃO DE ISOTERMA DE MCCABE-THIELE PARA LAVAGEM DO EURÓPIO..... | 96 |
| 4.7 | EXTRAÇÃO E LAVAGEM CONSECUTIVA..... | 96 |
| 4.8 | ISOTERMA DE LAVAGEM A PARTIR DO TESTE CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO+LAVAGEM | 99 |
| 5. | CONCLUSÃO..... | 101 |

6. REFERÊNCIAS 103

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1-1 ESTRUTURA QUÍMICA DO EXTRATANTE P507 | 15 |
| FIGURA 1-2 ESTRUTURA QUÍMICA DO ÁCIDO LÁTICO..... | 16 |
| FIGURA 1-3 ESQUEMA COM N CÉLULAS PARA EXTRAÇÃO/LAVAGEM EM REGIME CONTÍNUO. | 16 |
| FIGURA 2-1 CONTRAÇÃO LANTANÍDICA..... | 23 |
| FIGURA 2-2 DEMANDA GLOBAL DE TERRAS RARAS EM 2010 EM A). E PROJEÇÃO DE DEMANDA EM 2020 EM B)..... | 27 |
| FIGURA 3-1 FLUXOGRAMA DO REFINO DE ETRS COM DESTAQUE NAS ETAPAS DE EXTRAÇÃO E LAVAGEM. | 35 |
| FIGURA 3-2 RECIPIENTE ONDE FICA ARMazenADO ÓXIDO DE EURÓPIO | 38 |
| FIGURA 3-3 RECIPIENTE ONDE FICA ARMazenADO ÓXIDO DE GADOLÍNIO..... | 39 |
| FIGURA 3-4 PLACA DE AQUECIMENTO E AGITAÇÃO MAGNÉTICA MARCA IKA..... | 43 |
| FIGURA 3-5 BALÃO VOLUMÉTRICO DE VIDRO USADO PARA AVOLUMAR LICOR DE ALIMENTAÇÃO | 43 |
| FIGURA 3-6 FRASCO PLÁSTICO UTILIZADO PARA MISTURAR AS FASES AQUOSA E ORGÂNICA..... | 45 |
| FIGURA 3-7 MESA AGITADORA RECÍPROCA MARCA IKA | 45 |
| FIGURA 3-8 FILTRAÇÃO PARA SEPARAR FASES AQUOSA E ORGÂNICO USANDO PAPEL 1PS | 46 |
| FIGURA 3-9 FRASCO PLÁSTICO USADO PARA ARMazenAR RAFINADO ATÉ ANÁLISE | 46 |
| FIGURA 3-10 FUNIL DE SEPARAÇÃO USADO PARA MISTURA E REPOUSO DAS FASES | 48 |
| FIGURA 3-11 APARATO DE PLANTA MINI-PILOTO PARA EXTRAÇÃO EM REGIME CONTÍNUO..... | 53 |
| FIGURA 4-1 RESPOSTA ANALÍTICA (ABS) DE EU POR COMPRIMENTO DE ONDA (NM)..... | 61 |
| FIGURA 4-2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DE EU | 63 |
| FIGURA 4-3 TABELA ANOVA PARA VARIÁVEL “% EXTRAÇÃO DE Gd” SEM USO DE SAPONIFICAÇÃO E SEM HLA..... | 64 |
| FIGURA 4-4 DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE E DO PH DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A EXTRAÇÃO DE Gd..... | 65 |
| FIGURA 4-5 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A EXTRAÇÃO DE Gd EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE E DO PH DE ALIMENTAÇÃO. | 66 |
| FIGURA 4-6 TABELA ANOVA PARA VARIÁVEL “BETA Gd/EU” SEM USO DE SAPONIFICAÇÃO E SEM HLA | 67 |
| FIGURA 4-7 DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE E DO PH DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FATOR DE SEPARAÇÃO DO PAR Gd/EU. | 68 |
| FIGURA 4-8 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O FATOR DE SEPARAÇÃO DO PAR Gd/EU EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE E DO PH DE ALIMENTAÇÃO. | 69 |
| FIGURA 4-9 TABELA ANOVA PARA VARIÁVEL “% EXTRAÇÃO Gd” COM USO DE SAPONIFICAÇÃO | 71 |
| FIGURA 4-10 DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DO GRAU DE SAPONIFICAÇÃO E DO PH DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A EXTRAÇÃO DE Gd. | 72 |
| FIGURA 4-11 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A EXTRAÇÃO DE Gd EM FUNÇÃO DO GRAU DE SAPONIFICAÇÃO E DO PH DE ALIMENTAÇÃO..... | 73 |
| FIGURA 4-12 TABELA ANOVA PARA VARIÁVEL “BETA Gd/EU” COM USO DE SAPONIFICAÇÃO ... | 74 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4-13 DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DO GRAU DE SAPONIFICAÇÃO E DO PH DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FATOR DE SEPARAÇÃO DO PAR Gd/EU..... | 75 |
| FIGURA 4-14 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O FATOR DE SEPARAÇÃO DO PAR Gd/EU EM FUNÇÃO DO GRAU DE SAPONIFICAÇÃO E DO PH DE ALIMENTAÇÃO. | 76 |
| FIGURA 4-15 TABELA ANOVA PARA VARIÁVEL “% EXTRAÇÃO Gd” COM USO DE HLA | 78 |
| FIGURA 4-16 DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO E DO PH DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A EXTRAÇÃO DE Gd. | 79 |
| FIGURA 4-17 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA A EXTRAÇÃO DE Gd EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO E DO PH DE ALIMENTAÇÃO. | 80 |
| FIGURA 4-18 TABELA ANOVA PARA VARIÁVEL “BETA Gd/EU” COM USO DE HLA..... | 81 |
| FIGURA 4-19 DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO E DO PH DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O FATOR DE SEPARAÇÃO DO PAR Gd/EU..... | 82 |
| FIGURA 4-20 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O FATOR DE SEPARAÇÃO DO PAR Gd/EU EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO E DO PH DE ALIMENTAÇÃO. | 83 |
| FIGURA 4-21 GRÁFICO DE PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO DE Gd VERSUS PH DE ALIMENTAÇÃO PARA OS 3 TIPOS DE TESTE. | 84 |
| FIGURA 4-22 GRÁFICO DE FATOR DE SEPARAÇÃO VERSUS PH DE ALIMENTAÇÃO PARA OS 3 TIPOS DE TESTE..... | 85 |
| FIGURA 4-23 ISOTERMA DE EXTRAÇÃO PARA Gd EM PH 3,0 COM RAZÃO A/O 0,50 E CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO 0,13 MOL.L ⁻¹ | 86 |
| FIGURA 4-24 ISOTERMA DE EXTRAÇÃO COM ÁCIDO LÁTICO 0,20 MOL.L ⁻¹ PARA Gd EM PH 3,0 COM RAZÃO A/O 0,50 E CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO 0,13 MOL.L ⁻¹ | 87 |
| FIGURA 4-25 EXTRAÇÃO (%) DOS ELEMENTOS Gd E EU POR CÉLULA NOS TESTES EM REGIME CONTÍNUO NA UNIDADE MINI-PILOTO, COM E SEM USO DE ÁCIDO LÁTICO. CONDIÇÕES DOS TESTES: P507 15% v/v; RAZÃO A/O IGUAL A 0,5; 15 ESTÁGIOS DE SEPARAÇÃO (SEM HLA) E 10 ESTÁGIOS (COM HLA); PH 3,0. NA UNIDADE COM HLA A CONCENTRAÇÃO USADA FOI 0,15 MOL.L ⁻¹ . A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE EU ERA 4,86 G/L E Gd 18,12 G/L..... | 88 |
| FIGURA 4-26 TABELA ANOVA PARA VARIÁVEL “% LAVAGEM DE EU” EM FUNÇÃO DO PH E CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE LAVAGEM | 90 |
| FIGURA 4-27 DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DE PH E DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE LAVAGEM SOBRE O PERCENTUAL DE LAVAGEM DE EU. | 91 |
| FIGURA 4-28 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O PERCENTUAL DE LAVAGEM DE EU EM FUNÇÃO DO PH E DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE LAVAGEM. | 92 |
| FIGURA 4-29 TABELA ANOVA PARA VARIÁVEL “BETA Gd/EU” EM FUNÇÃO DO PH E CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE LAVAGEM. | 93 |
| FIGURA 4-30 DIAGRAMA DE PARETO DOS EFEITOS DE PH E CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE LAVAGEM SOBRE O COEFICIENTE DE SEPARAÇÃO EU/Gd. | 94 |
| FIGURA 4-31 SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O FATOR DE SEPARAÇÃO EU/Gd EM FUNÇÃO DE PH E CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÃO DE LAVAGEM. | 95 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4-32 ISOTERMA DE LAVAGEM DE EU. ORGÂNICO CARREGADO: EU 0,82 G.L ⁻¹ E GD 2,99 G.L ⁻¹ ; PH 1,0; CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO 0,3 MOL.L ⁻¹ , RAZÃO A/O IGUAL A 2,0; GD ₂ O ₃ 5,5 G.L ⁻¹ NA SOLUÇÃO DE LAVAGEM E 6 ESTÁGIOS TEÓRICOS DE SEPARAÇÃO. | 96 |
| FIGURA 4-33 EXTRAÇÃO (%) DOS ELEMENTOS GD E EU POR CÉLULA NA ETAPA DE EXTRAÇÃO EM REGIME CONTÍNUO NA UNIDADE MINI-PILOTO (EXTRAÇÃO+LAVAGEM), COM USO DE ÁCIDO LÁTICO. RAZÃO A/O 0,25; PH 3,0; CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO IGUAL A 0,2 MOL.L ⁻¹ | 97 |
| FIGURA 4-34 LAVAGEM E EXTRAÇÃO (%) DOS ELEMENTOS GD E EU POR CÉLULA NA ETAPA DE LAVAGEM EM REGIME CONTÍNUO NA PLANTA MINI-PILOTO (EXTRAÇÃO + LAVAGEM), COM USO DE ÁCIDO LÁTICO 0,3 MOL.L ⁻¹ . RAZÃO A/O 1,89; PH 1,0; GD ₂ O ₃ 5,5 G.L ⁻¹ NA SOLUÇÃO DE LAVAGEM. | 98 |
| FIGURE 4-35 ISOTERMA DE LAVAGEM DE EU OBTIDA COM PONTOS DE EQUILÍBRIO DO TESTE CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO+LAVAGEM. CONDIÇÕES: FASE ORGÂNICA CARREGADA OBTIDA NA EXTRAÇÃO- EU 1,7 G.L ⁻¹ E GD 4,89 G.L ⁻¹ ; PH 1,0; CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO 0,3 MOL.L ⁻¹ , RAZÃO A/O IGUAL A 4,5; GD ₂ O ₃ 5,5 G.L ⁻¹ NA SOLUÇÃO DE LAVAGEM E 10 ESTÁGIOS TEÓRICOS DE SEPARAÇÃO..... | 99 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 2-1 ETRs, SÍMBOLOS, NÚMEROS ATÔMICOS E ABUNDÂNCIA NA CROSTA TERRESTRE EM PPM..... | 20 |
| TABELA 2-2 RESERVAS MUNDIAIS DE ETRs EM 2019..... | 29 |
| TABELA 2-3 COMPARAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ETRs EM 2019 E 2020..... | 31 |
| TABELA 3-1 PONTOS DE EQUILÍBRIO, RAZÕES A/O E VOLUMES DOS TESTES PARA ISOTERMA DE EXTRAÇÃO EM BATELADA..... | 47 |
| TABELA 3-2 PONTOS DE EQUILÍBRIO, RAZÕES A/O E VOLUMES DOS TESTES PARA ISOTERMA DE LAVAGEM EM BATELADA | 55 |
| TABELA 3-3 VOLUME DA SOLUÇÃO 1,5 G/L DE EURÓPIO ADICIONADO E CONCENTRAÇÃO DE CADA BALÃO VOLUMÉTRICO | 59 |
| TABELA 4-1 RESULTADOS DAS ANÁLISES DOS PADRÕES DE EURÓPIO..... | 62 |
| TABELA 4-2 RESUMO DE RESULTADOS DE TESTE DE EXTRAÇÃO COM APENAS COM P507 (SEM SAPONIFICAÇÃO E SEM HLA). FORAM ANALISADAS FAIXAS DE PH E CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE P507..... | 64 |
| TABELA 4-3 RESUMO DE RESULTADOS DO TESTE DE EXTRAÇÃO COM SAPONIFICAÇÃO. FORAM ANALISADAS FAIXAS DE PH E DE GRAU DE SAPONIFICAÇÃO. | 70 |
| TABELA 4-4 RESUMO DE RESULTADOS DE EXTRAÇÃO COM USO DE HLA, FORAM ANALISADAS FAIXAS DE PH E DE CONCENTRAÇÃO DE HLA..... | 77 |
| TABELA 4-5 DADOS DE EXTRAÇÃO E $B_{GD/EU}$ DOS TESTES DE EXTRAÇÃO EM REGIME CONTÍNUO. | 89 |
| TABELA 4-6 RESUMO DE RESULTADOS TESTES DE LAVAGEM DA FASE ORGÂNICA OBTIDA DO TESTE DE EXTRAÇÃO. FORAM ANALISADAS FAIXAS DE PH E CONCENTRAÇÃO DE Gd NA SOLUÇÃO DE LAVAGEM..... | 90 |
| TABELA 4-7 DADOS DA ETAPA DE EXTRAÇÃO E $B_{GD/EU}$ DOS TESTES DE EXTRAÇÃO + LAVAGEM EM REGIME CONTÍNUO..... | 98 |

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|------|--|
| ETRs | ELEMENTOS TERRAS RARAS |
| HLA | ÁCIDO LÁTICO |
| OTRs | ÓXIDOS DE TERRAS RARAS |
| P507 | ÉSTER MONO-2-ETIL-HEXÍLICO DO ÁCIDO 2-ETIL-HEXIL FOSFÔNICO |

1. INTRODUÇÃO

Esse capítulo trata da motivação para estudar o processo de separação de ETRs, seguido pela proposta de uma rota tecnológica e por fim, os objetivos desse trabalho.

1.1 MOTIVAÇÃO

Constituído por 15 elementos lantanídeos de propriedades químicas semelhantes, além de Ítrio (Y) e Escândio (Sc), o grupo dos elementos terras-raras (ETRs) faz parte do grupo 3 dos metais de transição, do bloco d da tabela periódica. Geralmente, estes elementos são divididos em terras raras leves e terras raras pesadas (ZHANG, ZHAO, 2016). Com número atômico variando de 57 até 71, todos têm ocorrência na natureza, com exceção de promécio (Pm).

A descoberta desses elementos se deu a partir de 1787, sendo muito difícil obtê-los separados com alta pureza. Apenas a partir de 1940 foi possível obter uma separação mais eficiente, possibilitando produzir compostos com os elementos terras-raras individualmente e estudar melhor as propriedades dos mesmos (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016)

A China ainda detém a maior parte da produção mundial de óxidos de terras raras (OTRs), dominando esse mercado. Nos anos 80, o país começou a investir intensamente na cadeia produtiva de ETRs e cerca de duas décadas depois se tornou o maior produtor, consumidor e exportador desses elementos com suas reservas naturais representando cerca de 40% do total mundial (SUMÁRIO MINERAL, 2014).

Os estudos envolvendo elementos terras-raras têm grande importância devido às aplicações de tais elementos na indústria de tecnologia de ponta. Como exemplo, gadolínio (Gd) pode ser usado no sistema de segurança de reatores nucleares e európio (Eu) na fabricação de lâmpadas para televisores (ABRÃO, 1994). Por possuírem propriedades físico-químicas muito semelhantes e de ocorrência natural em conjunto, os ETRs impõem certa dificuldade à sua separação e purificação. O Brasil possui a segunda maior reserva natural desses elementos, que ocorrem geralmente no mineral monazita, reforçando a importância da pesquisa científica sobre o assunto.

Atualmente, a técnica da extração por solventes é muito empregada na separação dos ETRs e são os extratantes ácidos organofosforados os mais utilizados (RITCEY, 2006). O éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507) cuja estrutura é representada pela Figura 1-1 é muito utilizado na separação de ETRs.

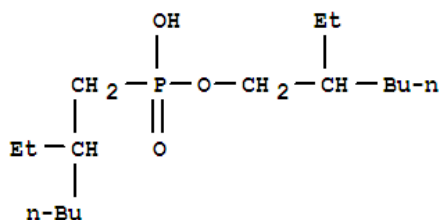
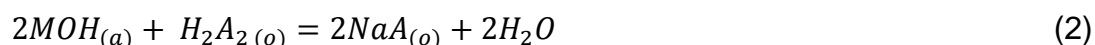
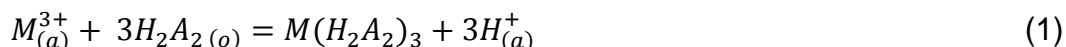


Figura 1-1 Estrutura química do extratante P507

A força de extração do P507 reside na eletronegatividade ao redor do átomo de fósforo devido a ligação direta aos átomos de oxigênio, permitindo que, durante o contato com a solução aquosa contendo ETRs, o ácido se ligue ao átomo de terra-rara, formando um complexo (a reação será descrita adiante).

Para aumentar a eficiência de separação dos ETRs pode-se realizar o processo de saponificação do extratante, de forma que o mesmo seja neutralizado parcialmente, favorecendo a reação de extração (equação 1) e consequente separação dos ETRs. Contudo, essa prática pode gerar efluentes nocivos provenientes da reação de saponificação (equação 2), os quais são tóxicos ao meio ambiente e devem ser removidos da corrente efluente, antes do seu descarte. É comum as operações de tratamento apresentarem elevados custos, como a dessalinização. Uma reação genérica de saponificação é representada a seguir:



Na reação de extração, há a formação do complexo com o ETR e a liberação de íon H^+ , responsável pela diminuição do pH do meio após a reação. A reação de saponificação do extratante ácido deve ser feita antes da reação de extração.

Neste contexto, faz-se necessária uma busca por processos alternativos de separação. Um deles é o uso de ácidos orgânicos de baixa massa molecular, como o ácido láctico (Figura 1-2), o qual é ambientalmente mais amigável por ser biodegradável, sendo possível sua remoção da fase aquosa, por operação simples e de menor custo (por exemplo, processo de lodos ativados). O ácido láctico (HLA) em conjunto com o íon lactato, em meio aquoso, funcionam como um tampão de pH, evitando a diminuição drástica do pH do meio, favorecendo a reação de extração e aumentando a eficiência da separação dos elementos segundo (Gomes et al., 2017).

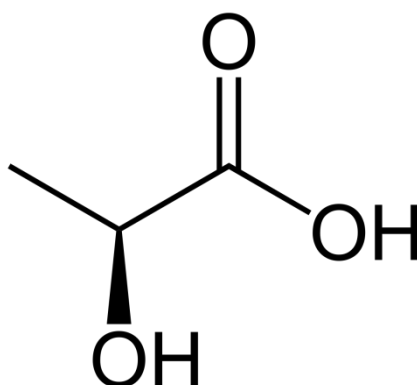


Figura 1-2 Estrutura química do ácido láctico

Para estimar a razão A/O (vazão volumétrica ou volume da fase aquosa/vazão volumétrica da ou volume da fase orgânica) e o número de estágios teóricos para estudos em escala contínuo, é necessário realizar testes em batelada de extração para construir a isoterma de equilíbrio e posteriormente aplicar a metodologia de McCabe-Thiele para definir o número de estágios e razão A/O para atingir a separação desejada. Uma isoterma de extração ou de lavagem consiste em um gráfico que reúne um conjunto de pontos das concentrações dos ETRs após cada etapa de extração e lavagem realizadas em batelada. Cada ponto representa a concentração de equilíbrio do elemento em fase aquosa e orgânica, caracterizando um sistema com composição diferente à composição dos outros pontos. Para obter pontos de equilíbrio do sistema em diferentes concentrações, nos ensaios de extração ou lavagem em batelada, se avalia também, diferentes razões A/O .

Após a construção das isotermas, é possível estimar o número de células necessárias, bem como a razão A/O para operação em escala mini-piloto contínuo de uma planta de extração/lavagem com o auxílio de uma reta de operação. Uma forma muito utilizada para esse teste em regime contínuo é o circuito contracorrente, representada a seguir (Figura 1-3).

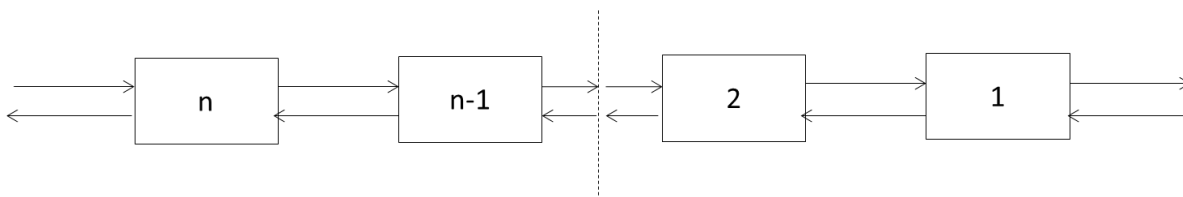


Figura 1-3 Esquema com n células para extração/lavagem em regime contínuo.

Nesse circuito, a fase aquosa, que contém os elementos a serem separados, percorre um sentido, gerando uma solução final chamado de refinado. E a fase orgânica percorre o sentido contrário, recebendo os elementos que migram da fase aquosa, chegando ao final

do circuito como uma fase orgânica carregada.

A etapa posterior a extração de ETRs é a lavagem da fase orgânica carregada, podendo ser feita de maneira análoga ao que é feito na extração. Agora, pode-se usar uma solução ácida para reverter a equação 1 e retirar os ETRs da fase orgânica. As isotermas de lavagem também são elaboradas pela metodologia McCabe-Thiele para calcular o número de estágios necessários para uma lavagem em regime contínuo.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar o processo de separação por extração líquido-líquido dos elementos terras raras európio e gadolínio presentes em um licor sintético de cloreto de ETRs.

Os objetivos específicos são:

- Definir a composição da fase orgânica (extratante e concentração) segundo os parâmetros-objetivo: Fator de Separação Gd/Eu e Percentual de Extração do elemento mais pesado (Gd).
- 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 mini-piloto e a razão entre a vazão da fase aquosa e da fase orgânica (razão A/O) necessários para extrair no mínimo 95% de Gadolínio, a partir de uma isoterma de extração obtida em batelada.
- Realizar a extração por solvente em regime contínuo em planta mini-piloto visando extrair 95% do Gadolínio presente na mistura de Gadolínio e Európio.
- Definir a composição da fase aquosa de lavagem (concentração do elemento gadolínio, concentração de ácido láctico e pH) segundo os

parâmetros-objetivo: Fator de Separação Eu/Gd e Percentual de Lavagem do elemento mais leve (Eu).

- Definir o número teórico de estágios de separação em escala mini-piloto e a razão entre a vazão da fase aquosa e da fase orgânica (razão A/O) necessários para lavar no mínimo 95% de európio presente na fase orgânica carregada, a partir de uma isoterma de lavagem obtida em batelada.
- Realizar a lavagem logo após a extração por solvente em regime contínuo em planta mini-piloto visando a lavar pelo menos 95% do Európio proveniente da fase orgânica carregada, produzida na etapa de extração.

2. OS ELEMENTOS TERRAS RARAS E TÉCNICAS DE SEPARAÇÃO

Este capítulo trata das características dos elementos terras raras, com detalhamento maior para os elementos Európio e Gadolínio. Também são apresentadas as técnicas para separação de tais elementos.

2.1 CARACTERÍSTICAS E DESCOBRIMENTO DOS ELEMENTOS

2.1.1 CARACTERÍSTICAS DOS ELEMENTOS

Na Tabela 2-1, os elementos terras-raras estão listados com seus respectivos números atômicos e abundância (ppm) na crosta terrestre (ZHANG, ZHAO, 2016), mostrando que ao contrário do que seu nome indica, esses elementos têm uma ampla distribuição na natureza.

Tabela 2-1 ETRs, símbolos, números atômicos e abundância na crosta terrestre em ppm.

| Elemento | Símbolo | Número atômico | Abundância (ppm) |
|-----------------|----------------|-----------------------|-------------------------|
| Lantânio | La | 57 | 30 |
| Cério | Ce | 58 | 64 |
| Praseodímio | Pr | 59 | 7,1 |
| Neodímio | Nd | 60 | 26 |
| Promécio | Pm | 61 | N/A |
| Samário | Sm | 62 | 4,5 |
| Európio | Eu | 63 | 0,88 |
| Gadolínio | Gd | 64 | 3,8 |
| Térbio | Tb | 65 | 0,64 |
| Disprósio | Dy | 66 | 3,5 |
| Hólmio | Ho | 67 | 0,80 |
| Érbio | Er | 68 | 2,3 |
| Túlio | Tm | 69 | 0,33 |
| Ytérbio | Yb | 70 | 2,2 |
| Lutécio | Lu | 71 | 0,32 |
| Escândio | Sc | 21 | 13,6 |
| Ítrio | Y | 39 | 22 |

Fonte: ZHANG, ZHAO, 2016

Devido à semelhança química entre os grupos, o desafio em separar e obter esses elementos em sua forma com alta pureza é grande.

Os oito primeiros ETRs, de lantânio a gadolínio, são frequentemente chamadas de o

subgrupo de cério dos ETRs ou ETRs leves, e os oito elementos restantes, de térbio a lutécio, juntamente com ítrio, são considerados como pertencentes ao subgrupo ítrio ou ETRs pesados.

Também existe outra subdivisão das terras raras em três subgrupos. De lantânio ao neodímio são chamados de "terras raras leves", do samário ao disprósio são conhecidas como "terras raras médias" e de hólmio a lutécio, incluindo ítrio, são chamadas de "terras raras pesadas" (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

2.1.2 DESCOBRIMENTO

A descoberta de quase todos os elementos terras raras de ocorrência natural se deu por volta do início do século XX, com início em 1787 e se estendendo por mais de 160 anos até 1940. Carl Axel Arrhenius, um mineralogista amador, foi quem deu início aos estudos desses elementos, na Suécia. Ele encontrou um mineral negro em 1787, até então desconhecido, que foi analisado por um químico Johan Gadolin in 1794. Foi constatado por Gadolin que o mineral era composto por ferro e silicato e também 30% de uma substância chamada "nova terra". No ano seguinte, o químico Anders Gustaf Ekeberg confirmou a descoberta de Gadolin e deu o nome de ítria para a "nova terra" e gadolinita para o mineral.

O químico Antal Ruprecht afirmou que "terras" na verdade se referia aos compostos e não os elementos em si. Esse fato foi comprovado por Humphrey Davy, que obteve metais a partir de terras raras, o que levou os químicos da época a utilizarem a palavra ítrio para se referir ao metal e não ítria, mesmo o metal ítrio ainda não tendo sido isolado.

Em 1804, foi anunciado o descobrimento de outro elemento simultaneamente por alguns cientistas, Jöns Jakob Berzelius e Wilhelm Hisinger na Suécia, e Martin Heinrich Klaproth na Alemanha. O elemento foi nomeado cério em homenagem ao asteroide Ceres que havia sido descoberto anos antes, o mineral que continha cério foi chamado cerita.

Carl Gustaf Mosander descobriu com Berzelius o elemento lantânio em 1839. E prosseguindo com seus experimentos, Mosander descobriu o elemento dídimo em 1842. Conforme novas técnicas surgiam, como a espectroscopia, a análise e confirmação de novos elementos continuou.

Não se sabia ao certo como explicar a similaridade entre os elementos e ainda havia confusão sobre alguns elementos serem de fato, elementos diferentes. O desenvolvimento da teoria atômica e a introdução do número atômico em 1912, por van den Broek, ajudaram nesse processo (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

2.1.3 CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA

Os elementos escândio, ítrio e lantânio iniciam três séries de elementos de transição. 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 entre esses elementos. A família dos lantanídeos faz parte da série de elementos de transição interna. Não total certeza quanto as configurações eletrônicas desses elementos, devido à grande complexidade de seus espectros eletrônicos e a dificuldade em analisá-los.

Embora os ETRs sejam altamente eletropositivos e formem compostos que são essencialmente iônicos na natureza, não há grande diferença entre seus valores de potencial de ionização. 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, sendo de muita importância quando se trata de metalurgia extrativa de terras raras, que está relacionada às suas estruturas eletrônicas e potenciais de ionização.

Escândio, ítrio e lantânio formam apenas os íons da forma M^{3+} , resultando 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 à 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, pode haver efeitos termodinâmicos e/ou cinéticos que são tão importantes para a estabilidade de espécies quanto os estados de oxidação (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

2.1.4 CONTRAÇÃO LANTANÍDICA

O termo contração lantanídica é utilizado para se referir 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.

Os orbitais $4f$ vão sendo preenchidos conforme o aumento do número atômico. Esses orbitais possuem uma capacidade de blindagem muito imperfeita e bem menor, 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 2-1.

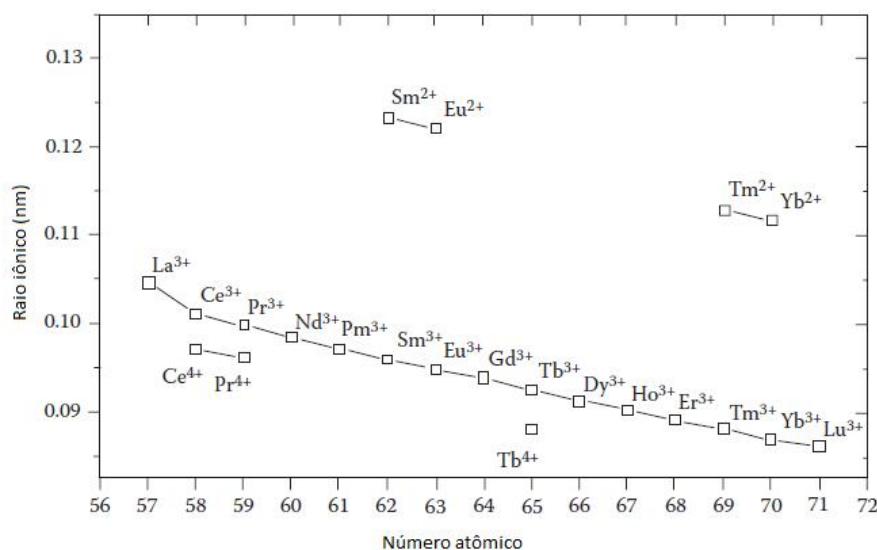


Figura 2-1 Contração Lantanídica

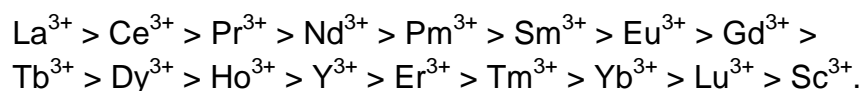
Fonte: Adaptado de KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016

2.1.5 BASICIDADE

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, a facilidade com que sais contendo oxianions se decompõem quando aquecidos e a estabilidade de íons complexos. Sendo uma das

propriedades mais importantes dos elementos terras raras, a basicidade está relacionada ao seu tamanho iônico que, por sua vez, está ligado à contração lantanídica.

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. Levando em conta 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).

2.1.6 REATIVIDADE

2.1.6.1 Ar/Oxigênio

Em temperatura ambiente, os metais de terras raras não são afetados pelo ar da mesma maneira. Alguns corroem muito rapidamente, enquanto outros permanecem brilhantes por anos. Um sólido bloco de európio mancha imediatamente com a exposição ao ar em temperatura ambiente, principalmente quando o ar está úmido. Se deixado nessa condição, será convertido em um óxido de európio em alguns dias ou semanas. Blocos maciços de lantânio, sob condições semelhantes, sofrerão corrosão superficial em alguns dias e desenvolverão uma espessa crosta de óxido em alguns meses. O neodímio se comporta da mesma maneira que o lantânio; entretanto, a maioria dos metais pesados de terras raras permanecerá brilhante por muito tempo (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

2.1.6.2 Ácidos e bases

Em geral, todos os ETRs se dissolvem rapidamente em ácidos inorgânicos diluídos, tendo o hidrogênio envolvido, com uma taxa de dissolução proporcional a concentração do ácido. Quando é usado ácido fluorídrico na abertura química de ETRs, 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 . A mistura de ácido nítrico e fluorídrico (em proporções iguais) pode ser usada para limpar a superfície de metais de ETRs, uma vez que essa mistura ataca superficialmente esses metais. Já o ataque com ácidos orgânicos tem reações a taxas mais lentas.

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

2.1.6.3 Água

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

2.1.7 DEMANDA GLOBAL DE ETRS

Terras raras, pelo menos algumas delas, são indispensáveis para apoiar a missão de cada nação no que diz respeito ao programa de energia verde - fornecer energia elétrica de forma renovável, ambientalmente benigna e eticamente sustentável. Além disso, as terras raras, ou algumas delas, são indispensáveis para a segurança nacional, para a criação e implantação de armas eficazes e sistemas de controle e comunicação associados. Na situação atual, é inconcebível o não desenvolvimento de pesquisas voltados para a produção dos ETRs.

Em 1988, o consumo de terras raras e seus produtos era de cerca de 18000 toneladas, e a maior parte era usada na indústria química, mais especificamente na indústria ótica. Anos depois, houve demanda de usos variados pelas indústrias, exigindo terras raras separadas (puras) e usos de misturas de terras raras puras.

Ao longo dos anos, a análise da demanda mundial de terras raras em uma base anual mostrou que permaneceu mais ou menos a mesma. As terras raras têm uma ampla gama de usos, sendo os mais conhecidos em catalisadores, ímãs e fósforos, com importantes e extensos usos também em eletrônica, vidro, cerâmica e ligas metálicas, entre outros. O consumo mundial total de terras raras é dividido de forma

bastante desigual nessas categorias. Esse tipo de divisão é verdadeiro apenas para o volume de material de terras raras usado globalmente, mas mesmo quando o valor do material em dólar é considerado. Os dados de demanda de ETRs segundo suas aplicações e 2010 e a projeção de demanda em 200 são apresentados na Figura 2-2 (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

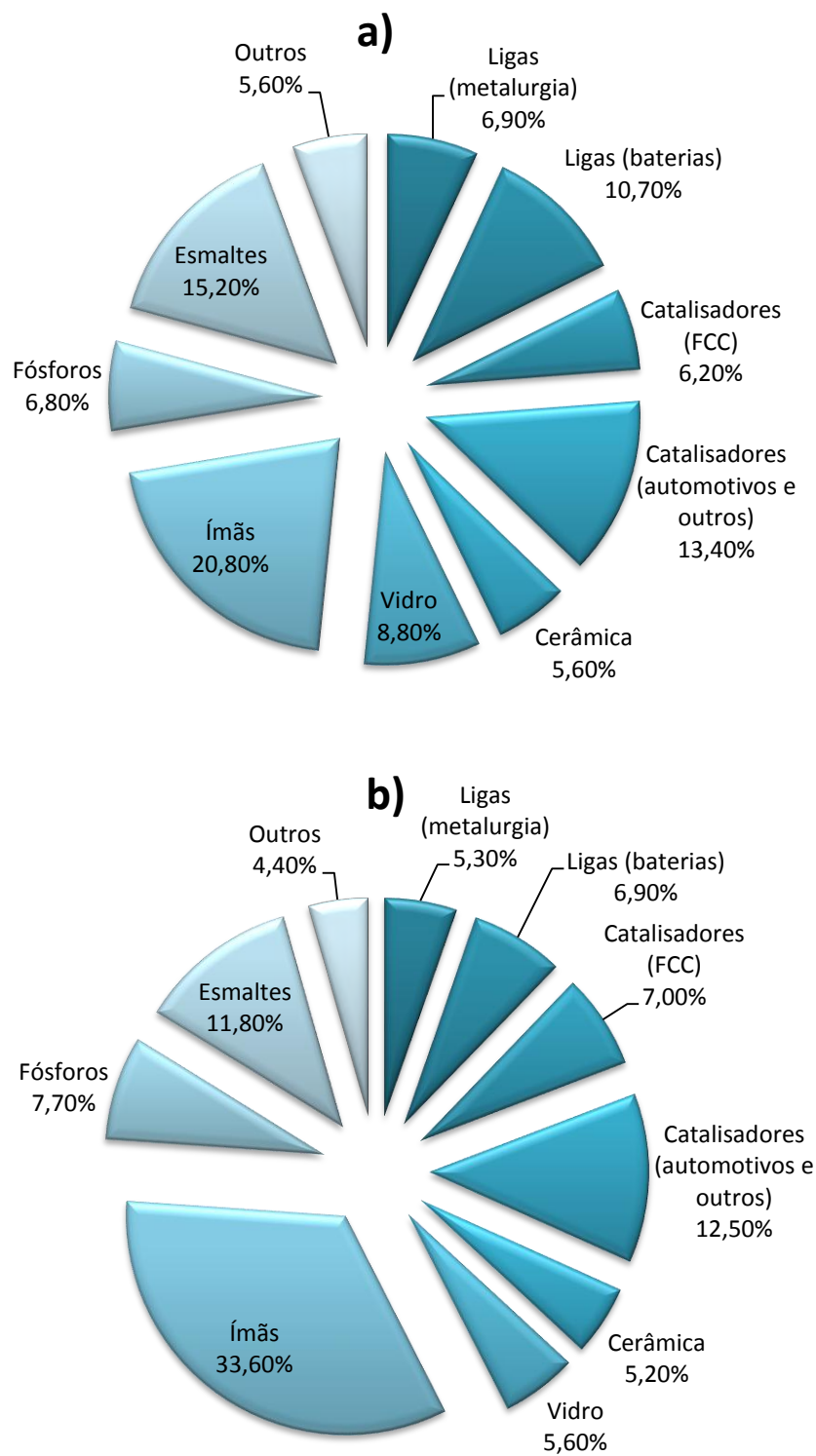


Figura 2-2 Demanda global de terras raras em 2010 em a). E projeção de demanda em 2020 em b).

Fonte: Adaptado de KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016

2.1.8 RESERVAS E PRODUÇÃO

Os depósitos de terras raras estão distribuídos em todo o mundo. As ocorrências são relativamente menores na Europa, sudoeste da Ásia, América do Sul, exceto o Brasil, e também no nordeste da África. A descoberta de muitas ocorrências de terras raras aconteceu quando pesquisas com muitos recursos foram conduzidas para depósitos de urânio, no auge da energia nuclear (1950-1980). Numericamente, a maioria dos depósitos está localizada nos Estados Unidos, seguidos pela Austrália, Brasil, China, Canadá, Índia, Rússia e África do Sul. Esses depósitos pertencem aos tipos rocha dura (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 2-2)(U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

Tabela 2-2 Reservas mundiais de ETRs 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 |

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.

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.

Vale ressaltar o papel da Austrália que já foi o segundo maior produtor mundial devido à produção da mina Mount Weld da Lynas Corporation, na Austrália Ocidental. Mineração experimental e processamento no projeto Browns Range da Northern Minerals Ltd, também na Austrália Ocidental, contribuiu com uma pequena quantidade para a produção da Austrália (HULEATT M., 2019)

Essa mudança do cenário é ilustrada na Tabela 2-3, na qual se pode observar a crescente de produção nos EUA, que passou de 28.000 toneladas em 2019 para 38.000 em 2020, respondendo por quase 16% da produção global.

Tabela 2-3 Comparação da produção de ETRs em 2019 e 2020

| País | Produção em toneladas | |
|--------------------|-----------------------|---------|
| | 2019 | 2020 |
| Estados Unidos | 28.000 | 38.000 |
| Austrália | 20.000 | 17.000 |
| Brasil | 710 | 1.000 |
| Birmânia (Mianmar) | 25.000 | 30.000 |
| Burundi | 200 | 500 |
| China | 132.000 | 140.000 |
| Índia | 2.900 | 3.000 |
| Madagascar | 4.000 | 8.000 |
| Rússia | 2.700 | 2.700 |
| Tailândia | 1.900 | 2.000 |
| Vietnã | 1.300 | 1.000 |
| Outros países | 66 | 100 |
| Total no mundo | 220.000 | 240.000 |

Fonte: Adaptado de U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2021

2.2 EURÓPIO E GADOLÍNIO

2.2.1 EURÓPIO

Eugene Demarcay, um químico francês, nomeou o elemento európio após conseguir preparar um nitrato duplo desse elemento com magnésio em 1901. Alguns anos depois, em 1904, o químico francês Georges Urbain também conseguiu obter o elemento európio, separando-o de seu elemento vizinho, gadolínio (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Dentre as mais representativas aplicações de terras raras está o uso em forma de fósforos a partir de óxidos de alta pureza, como o óxido de európio. O seu uso em fósforo vermelho é responsável pela cor em televisores e outros displays. Outra notável aplicação de európio é para fabricação de fósforo multicolor devido às propriedades luminescentes, qualidade de cor e também a sua duração em lâmpadas fluorescentes (ZHANG, ZHAO, 2016).

2.2.2 GADOLÍNIO

O elemento gadolínio foi descoberto em 1886 pelo químico suíço Jean Charles Marignac quando investigava samarskita e observou a presença de um elemento com características que não eram encontradas em nenhum outro elemento descoberto até aquele período. Posteriormente a existência desse ETR foi confirmada pelo químico suíço-americano Marc Delafontaine (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

Com aplicações variadas, o metal gadolínio pode ser usado na fabricação de ímãs, ligas metálicas de alta resistência, granadas e também reatores nucleares. O óxido de gadolínio pode ser usado para fabricar fósforos destinados a telas de raio-X, que basicamente convertem esses raios em luz (ZHANG, ZHAO, 2016).

2.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

A separação dos ETRs das impurezas e uns dos outros tem sido realizada por uma variedade de tecnologias. Historicamente, a precipitação fracionada e a cristalização fracionada foram usadas para produzir pequenas quantidades de terras raras individuais com pureza de até 99,9% (3 N). Essas tecnologias não são mais interessantes devido à sua ineficiência e processo pouco seletivo quando a matriz é uma mistura de ETRs.

Como uma das tecnologias de separação de extração sólido-líquido, a troca iônica é usada para separar e produzir produtos de terras raras de alta pureza com pureza de até 7 N, mas com quantidades limitadas devido à sua baixa capacidade e baixa eficiência (ZHANG, ZHAO, 2016).

A oxidação seletiva é uma técnica muito 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+} , é possível 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 técnica de separação por extração por solventes usada neste trabalho será descrita a seguir.

2.3.1 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

As terras raras produzidas a partir de diferentes minérios ou soluções é um produto misto que contém vários elementos individuais de terras raras. Separá-los em

elementos individuais apresenta uma das tarefas de separação mais desafiadoras na hidrometalurgia de metais.

Em comparação com os processos complexos e demorados, como precipitação fracionada e cristalização, a extração com solvente, também chamada de extração líquido-líquido, oferece uma abordagem mais flexível que permite a produção de elementos de terras raras individuais nas purezas e quantidades necessárias. A extração por solvente é atualmente a tecnologia dominante para separar e purificar os elementos individuais de terras raras (ZHANG, ZHAO, 2016).

2.3.1.1 Extração

A capacidade dos íons metálicos de se distribuir entre uma solução aquosa e uma solução orgânica imiscível tem sido utilizada por hidrometalúrgicos para transferir os metais valiosos da solução aquosa para a solução orgânica e deixar os metais indesejados e as impurezas na solução aquosa.

A solução aquosa, normalmente a alimentação, contém metais valiosos, ácido livre e impurezas dissolvidas na água. A solução orgânica geralmente contém um extratante e um modificador dissolvido em diluente ou transportador. Diluente ou veículo é o líquido ou mistura homogênea de líquidos em que o extratante e o modificador são dissolvidos para formar o componente principal da fase orgânica. A maioria dos diluentes usados na extração com solvente são frações de petróleo bruto com várias proporções de componentes alifáticos, naftênicos e aromáticos (ZHANG, ZHAO, 2016).

2.3.1.2 Lavagem

Posterior a extração, uma fase de lavagem, ou *scrubbing*, é sempre realizada pelo contato da solução orgânica carregada para remover quaisquer solutos indesejáveis que são arrastados na solução orgânica. A lavagem pode melhorar a pureza do metal valioso. Normalmente, a lavagem é realizada com água, ácido diluído ou solução de base. A solução de lavagem pode conter uma quantidade relativamente alta de metal valioso. Por esta razão, é normalmente reciclado de volta para a extração e misturado com a solução aquosa de alimentação (ZHANG, ZHAO, 2016).

2.3.2 SAPONIFICAÇÃO

O coeficiente de distribuição de terras raras e a porcentagem de extração diminuem com o aumento da acidez da solução aquosa. Para superar os problemas relacionados ao aumento da acidez e redução da extração, a saponificação é usada

antes da extração. Conforme mostrado pela Eq. 2, a saponificação consiste em substituir o H^+ do extratante por Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} ou outros cátions. Os agentes de saponificação disponíveis incluem NH_4OH , NH_4HCO_3 , $NaOH$, Na_2CO_3 e $Ca(OH)_2$. $NaOH$ e Na_2CO_3 são álcalis fortes com muita geração de calor durante a saponificação, que pode causar falha do equipamento e outros problemas de operação (ZHANG, ZHAO, 2016).

Uma grande quantidade de efluentes é produzida nesse processo de saponificação. 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 REO em 2005 (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016).

2.3.3 USO DE AGENTES COMPLEXANTES

Para minimizar os efeitos de efluentes danosos ao meio ambiente provenientes da saponificação, pode-se utilizar agentes complexantes, por terem efeitos similares ao aumento de seletividade e melhora da extração proporcionados pela saponificação.

O ácido láctico (HLA) pode ser adicionado à fase aquosa, que em conjunto com o íon lactato, funcionam como um tampão de pH, evitando a diminuição drástica do mesmo, favorecendo a reação de extração e aumentando a eficiência da separação dos elementos (Gomes et al., 2017).

Os agentes complexantes como o HLa 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).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados todos os materiais e métodos utilizados para separar os elementos gadolínio e európio, especificamente as etapas de extração e lavagem. Essas etapas são uma parte de um processo mais amplo de separação de ETRs, conforme a Figura 3-1 ilustra.

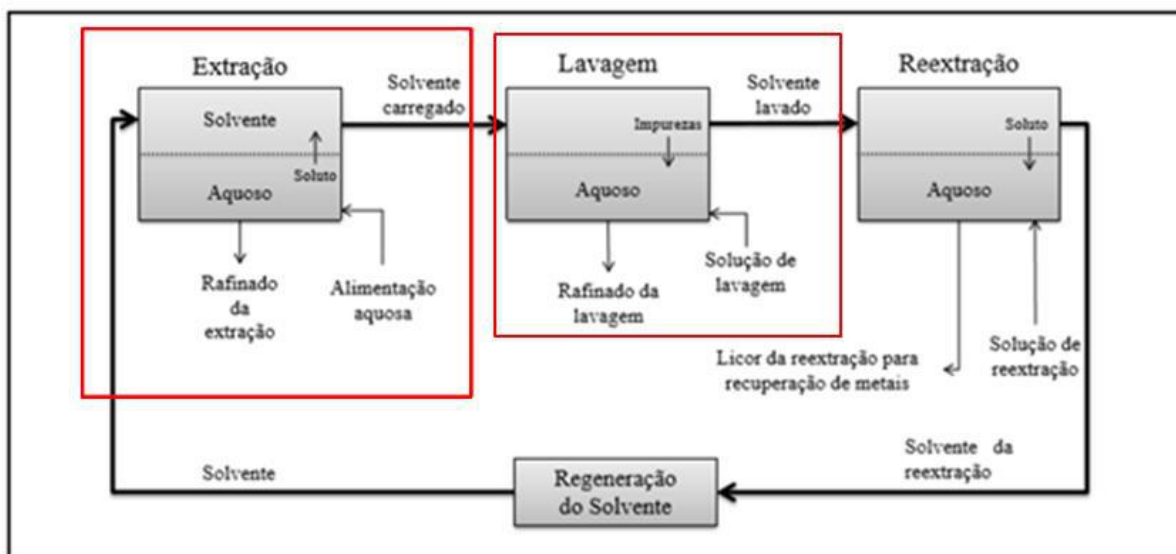


Figura 3-1 Fluxograma do refino de ETRs com destaque nas etapas de extração e lavagem.

Fonte: Adaptado de VERA, 2015

Para os testes realizados, foram avaliados o pH e concentração de extratante em diferentes níveis, assim como níveis de saponificação 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 para extração, pois se mostraram as mais eficientes:

- Faixa de concentração de ácido láctico (HLA): $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$;
- Faixa pH: 2,5; 3,0 e 3,5.
- Faixa de concentração de extratante P507: $0,285 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,4275 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,57 \text{ mol.L}^{-1}$
- Graus de saponificação: 10%, 20% e 30% do extratante P507

3.1 MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS

3.1.1 ÁCIDOS INORGÂNICOS

Ácido Clorídrico PA marca Vetec Química

Hidróxido de Sódio PA marca Vetec Química

Óxido de Gadolínio 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 (éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico) marca Shanghai Chemical Co., Ltda

Isoparafina 17/21 marca Ypiranga Brasil

3.1.3 EQUIPAMENTOS

Balança analítica 0,0001 marca BEL Engineering

Placa de aquecimento e agitação magnética marca IKA

Mesa agitadora recíproca 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 E RECIPIENTES

Provetas

Funil de vidro

Béqueres de vidro e de plástico

Balão Volumétrico

Tubos Falcons de 50 mL

Frascos plásticos de 50 mL com tampa

Funil de vidro de Separação 500 mL

3.1.5 OUTROS

Papel de filtração 1PS.

3.2 PREPARO DO EXTRATANTE ORGANOFOSFORADO

O procedimento para preparo da fase orgânica contendo o extratante organofosforado e para o preparo de fase orgânica saponificada será descrito nesse item.

3.2.1 Procedimento para P507

Nos ensaios de extração com o extratante organofosforado éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507) foram preparadas soluções nas concentrações necessárias pré-estabelecidas (v/v). As soluções de P507 foram preparadas a partir do reagente puro cuja concentração era de 2,95M. Pegou-se uma alíquota do extratante P507 puro, de acordo com a concentração desejada, e a mesma foi adicionada a um balão volumétrico de 1L, que foi aferido utilizando isoparafina como diluente. O mesmo foi feito para demais concentrações.

3.2.2 Procedimento para saponificação da fase orgânica

A saponificação do extratante foi realizada adicionando uma quantidade adequada de uma solução de NaOH 10 mol.L^{-1} para neutralizar a quantidade desejada do extratante (Equação 2). Foram feitas soluções com P507 saponificado em 10%, 20% e 30%. A solução de NaOH era adicionada aos poucos na solução de P507 em béquer sob agitação magnética, depois a solução foi transferida para balão volumétrico e avolumado com isoparafina 17/21, o solvente da solução orgânica.

3.3 PREPARO DO LICOR DE ALIMENTAÇÃO

3.3.1 DEFINIÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ÓXIDOS DE Eu E Gd NO LICOR DE ALIMENTAÇÃO

Foi preparado um licor de alimentação sintético a partir dos óxidos de európio (Figura 3-2) e gadolínio (Figura 3-3). As concentrações de ETRs no licor sintético nos testes foram definidas de modo a representar uma solução de ETRs proveniente da lixiviação do mineral contendo ETRs, monazita, após serem retirados os ETRs La, Ce, Pr, Nd e Sm em etapas anteriores.

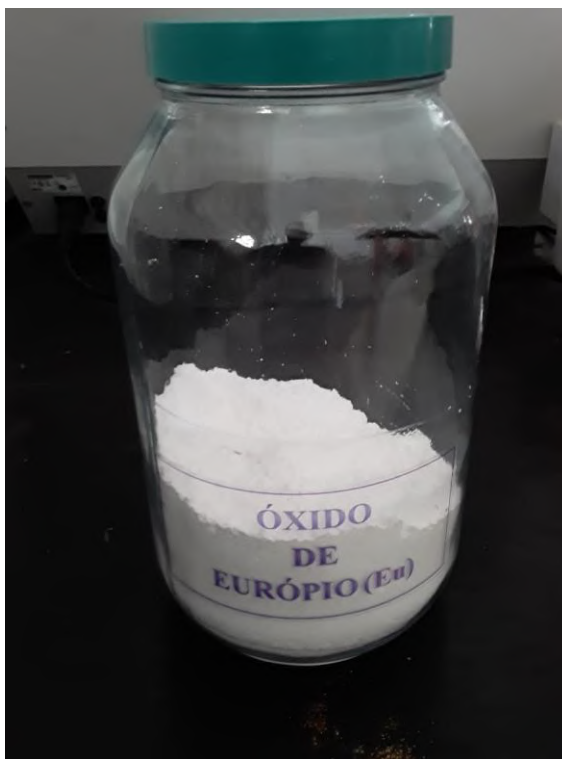


Figura 3-2 Recipiente onde fica armazenado óxido de európio

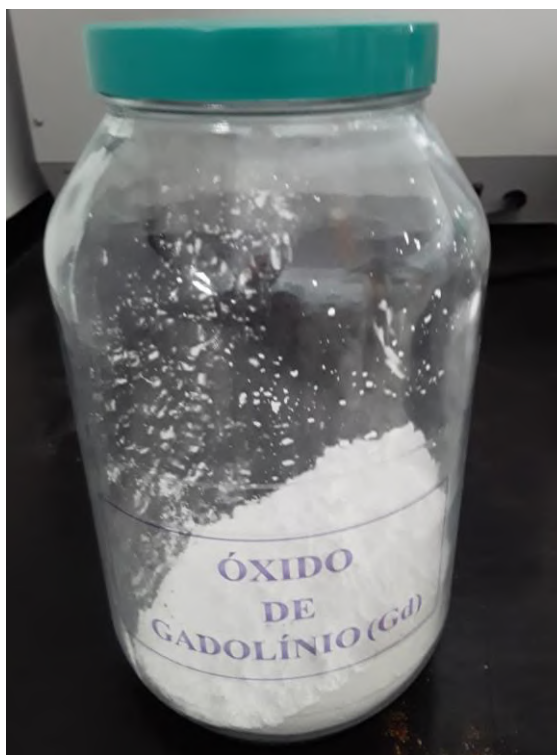


Figura 3-3 Recipiente onde fica armazenado óxido de gadolínio

Considerou-se que a concentração do óxido de európio no licor sintético seria igual 4,86 g/L e a concentração do óxido de gadolínio igual à soma da concentração de gadolínio e a de todos os óxidos de ETRs mais pesados. Esta consideração se baseia no fato dos extratantes ácidos organofosforados possuírem preferência na extração dos ETRs de maior número atômico, ou seja, os elementos mais pesados são extraídos preferencialmente. Se um sistema extratante é capaz de extrair todo o gadolínio presente no licor sintético de alimentação significa que este sistema extratante será capaz de extrair não somente o gadolínio, mas também, os ETRs mais pesados.

Então, o licor utilizado teve as seguintes concentrações de óxidos:

$$\text{Eu}_2\text{O}_3 = 4,86 \text{ g.L}^{-1}$$

$$\text{Gd}_2\text{O}_3 = 18,12 \text{ g.L}^{-1}$$

3.3.2 CÁLCULO DO VOLUME DE ÁCIDO CLORÍDRICO E ÁCIDO LÁTICO NECESSÁRIO PARA DIGESTÃO DOS ÓXIDOS DE ETRs

Para preparar o licor sintético dos ETRs foi necessário realizar a digestão dos óxidos de terras raras, a fim de solubilizar seus íons em fase aquosa. Optou-se por digeri-los em ácido clorídrico (HCl), seguindo os seguintes passos:

3.3.2.1 Volume de HCl para Gd_2O_3

Seguindo a reação estequiométrica expressa na Equação 3 e a massa molar do óxido, foi possível definir o volume de HCl necessário para a digestão desse óxido.



$$MM(Gd_2O_3) = 362,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$MM(HCl) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$C(HCl) = 12 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

Nas equações anteriores:

“MM” é a massa molar (g.mol^{-1}).

“m” é a massa.

“n” é o número de mols.

Para um litro de licor, temos a seguinte relação:

$$\frac{m(HCl)}{m(Gd_2O_3)} = \frac{m'(HCl)}{m'(Gd_2O_3)}$$

$$\frac{219 \text{ g de HCl}}{362,5 \text{ g Gd}_2\text{O}_3} = \frac{m'(\text{HCl})}{18,12 \text{ g}} \rightarrow m'(\text{HCl}) = 10,95 \text{ g de HCl}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{m'(\text{HCl})}{MM(\text{HCl})} = \frac{10,95 \text{ g}}{36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \rightarrow n(\text{HCl}) = 0,3 \text{ mol de HCl}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{C(\text{HCl})} = \frac{0,3 \text{ mol}}{12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \rightarrow V(\text{HCl}) = 0,025 \text{ L}$$

Onde:

“m'” é a massa necessária para 1L de licor.

“V” é 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, o volume necessário para digestão de 18,12 g de óxido de gadolínio foi de aproximadamente 27,5 mL de HCl para um volume total de 1L.

3.3.2.2 Volume de HCl para Eu_2O_3

Com o mesmo procedimento para o európio, a partir da reação estequiométrica representada pela Equação 4, calculou-se as relações a seguir para definir o volume de HCl necessário.



$$MM(\text{Eu}_2\text{O}_3) = 351,89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$MM(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C(\text{HCl}) = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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

Onde:

“MM” é a massa molar.

“m” é a massa.

“n” é o número de mols.

Para um litro de licor, temos a seguinte relação:

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

$$\frac{219 \text{ g de HCl}}{351,89 \text{ g Sm}_2\text{O}_3} = \frac{m'(\text{HCl})}{4,86 \text{ g}} \rightarrow m'(\text{HCl}) = 3,02 \text{ g de HCl}$$

$$n(\text{HCl}) = \frac{m'(\text{HCl})}{MM(\text{HCl})} = \frac{3,02 \text{ g}}{36,5 \text{ g.mol}^{-1}} \rightarrow n(\text{HCl}) = 0,083 \text{ mol de HCl}$$

$$V(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{C(\text{HCl})} = \frac{0,083 \text{ mol}}{12 \text{ mol.L}^{-1}} \rightarrow V(\text{HCl}) = 0,006 \text{ L}$$

Novamente, foi considerado um excesso estequiométrico de 10%, então o volume em mL necessário para digerir 4,86 g de óxido de európio foi cerca de 7 mL para 1L de solução.

Para o preparo do licor contendo os dois óxidos, o volume de HCl necessário pode ser obtido somando os dois volumes calculados.

$$V_{total}(\text{HCl}) = V_{\text{Gd}_2\text{O}_3}(\text{HCl}) + V_{\text{Eu}_2\text{O}_3}(\text{HCl}) \rightarrow 27,5\text{mL} + 7\text{mL} = 33,5 \text{ mL}$$

3.3.2.3 Volume ácido láctico (HLa)

Para o preparo de um litro de licor com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido láctico (HLa), utilizou-se a relação para diluição de concentrações específicas, de modo a definir o volume necessário de HLa.

$$C(\text{HLa}) = 11,4 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \rightarrow 11,4 \times V_1 = 0,1 \times 1000 \text{ mL}$$

$$V_1 = 8,77 \text{ mL de HLa}$$

Onde “ C_1 ” é a concentração de ácido láctico (C(HLa)), “ V_1 ” é o volume de ácido láctico necessário para diluição desejada, “ C_2 ” a concentração de ácido láctico desejada e “ V_2 ” o volume final da solução. O mesmo cálculo foi usado para outras concentrações.

O processo de digestão ácida foi feito em placa de aquecimento da marca IKA e agitação magnética (Figura 3-4) e depois o licor de alimentação foi avolumado em balão volumétrico (Figura 3-5).



Figura 3-4 Placa de aquecimento e agitação magnética marca IKA



Figura 3-5 Balão volumétrico de vidro usado para avolumar licor de alimentação

3.3.3 AJUSTE DE PH DO LICOR DE ALIMENTAÇÃO

Quando necessário diminuir o pH do licor de alimentação preparado, foi adicionada solução diluída de HCl 2 mol.L⁻¹, sempre aos poucos com o eletrodo do pHmetro em solução sob leve agitação magnética. Nos caso em que era necessário aumentar o pH do licor, era usada solução de NaOH 5 mol.L⁻¹, sendo também cuidadosamente adicionada com monitoramento do pHmetro.

3.4 ENSAIOS PARA DEFINIÇÃO DE MELHORES CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

O Planejamento Fatorial Experimental foi aplicado com três níveis e duas variáveis sendo o total de experimentos igual a 9 (3²) e mais 3 experimentos no ponto central somando um total de 12 ensaios de extração.

Nos ensaios sem modificação (sem saponificação do extratante e sem a adição de ácido láctico à alimentação) as duas variáveis avaliadas no planejamento foram a concentração do extratante e o pH da alimentação. O extratante orgânico utilizado foi o éster mono-2-etil-hexílico do ácido 2-etil-hexil fosfônico (P507) e as concentrações 10% v/v (0,285 mol.L⁻¹), 15% v/v (0,4275 mol.L⁻¹) e 20% v/v (0,57 mol.L⁻¹). O P507 foi diluído com isoparafina. Os valores de pH avaliados foram: 2,5; 3,0 e 3,5. Nos ensaios de extração com o extratante saponificado, as duas variáveis avaliadas no planejamento foram o grau de saponificação do extratante e o pH da alimentação. Os valores dos graus de saponificação do extratante avaliados foram 10%, 20% e 30% (com extratante 0,4275 mol.L⁻¹).

Nos ensaios de extração com adição de ácido láctico, as duas variáveis avaliadas no planejamento foram a concentração de ácido láctico e o pH da alimentação. As concentrações do ácido láctico investigadas foram 0,10; 0,15 e 0,20 mol.L⁻¹ (com extratante 0,4275 mol.L⁻¹). As variáveis resposta consideradas foram a extração de gadolínio e o fator de separação Gd/Eu.

Todos os ensaios foram feitos à temperatura do laboratório de 30°C.

3.4.1 PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO EM BATELADA

Para os testes de extração foi usada uma solução sintética contendo Gd e Eu com concentrações simulando concentrações típicas destes elementos em um licor real

proveniente da lixiviação de monazita. O licor de ETRs foi preparado a partir da digestão dos óxidos destes elementos com HCl concentrado. A concentração de cada ETR no licor de alimentação expressa como óxido foi $18,12 \text{ g.L}^{-1}$ de Gd_2O_3 e $4,86 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu_2O_3 .

Para realizar a extração, volumes iguais da fase aquosa e orgânica (20 mL) foram colocados em um frasco com tampa (Figura 3-6) e agitados durante 30 min em mesa agitadora recíproca a 280 rpm (Figura 3-7).



Figura 3-6 Frasco plástico utilizado para misturar as fases aquosa e orgânica

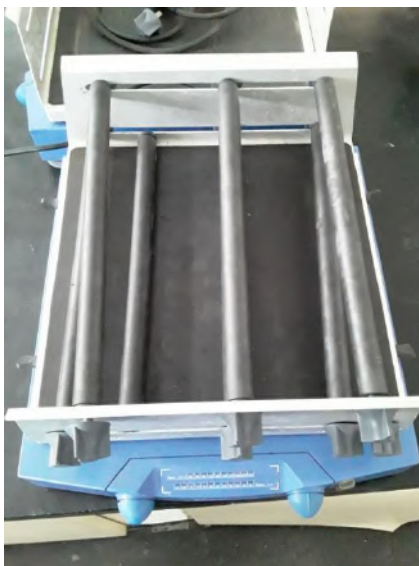


Figura 3-7 Mesa agitadora recíproca marca IKA

Após esse tempo, a mistura repousou para desagregação das fases durante 30 min. Em seguida, a fase aquosa foi filtrada em papel de filtro 1PS para reter o remanescente da solução orgânica (Figura 3-8). A amostra filtrada era reservada para análise quantitativa dos ETRs. Os ensaios foram feitos em triplicata e seus valores médios utilizados para tratamento estatístico.



Figura 3-8 Filtração para separar fases aquosa e orgânico usando papel 1PS

Todos os ensaios foram feitos à temperatura do laboratório de 30°C.

Após a separação das fases, a fase aquosa (refinado) foi armazenada em tubos falcon para posterior análise (Figura 3-9).



Figura 3-9 Tubo falcon usado para armazenar refinado até análise

3.5 DEFINIÇÃO DE ISOTERMAS DE EXTRAÇÃO EM BATELADA

Para elaborar as isotermas, foi feita a extração da mesma forma descrita no item 3.4.1, mas com a variação da razão entre as fases aquosa e orgânica (A/O) que compuseram os pontos de equilíbrio. As razões usadas foram 0,083; 0,100; 0,125; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8; 10; e 12. Todos os ensaios foram feitos em triplicata para cálculo de desvio padrão e do valor médio, os quais foram usados para elaboração dos gráficos. Aplicou-se a metodologia de McCabe-Thiele para definir os parâmetros para melhor separação entre Gd e Eu, visando aplica-los nos testes contínuos (WARADE et al., 2011).

Todos os ensaios foram feitos à temperatura do laboratório de 30°C.

Os pontos de equilíbrio e as razões entre fase aquosa e orgânica estão dispostos na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Pontos de equilíbrio, razões A/O e volumes dos testes para isoterma de extração em batelada

| Ponto de Equilíbrio | Razão A/O | Volume de Aquoso (mL) | Volume de Orgânico (mL) |
|----------------------------|------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,083 | 20 | 240 |
| 2 | 0,100 | 20 | 200 |
| 3 | 0,125 | 20 | 160 |
| 4 | 0,25 | 20 | 80 |
| 5 | 0,50 | 20 | 40 |
| 6 | 1,00 | 20 | 20 |
| 7 | 2,00 | 40 | 20 |
| 8 | 4,00 | 80 | 20 |
| 9 | 8,00 | 160 | 20 |
| 10 | 10,00 | 200 | 20 |
| 11 | 12,00 | 240 | 20 |

3.5.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DEFINIÇÃO DE ISOTERMAS DE EXTRAÇÃO EM BATELADA

Para realizar a extração, volumes determinados na Tabela 3-1 da fase aquosa e orgânica foram colocados em um funil de separação (Figura 3-10) e agitados durante 30 min em mesa agitadora recíproca a 280 rpm. Após esse tempo, a mistura repousou para desagregação das fases durante 30 min. Em seguida, a fase aquosa foi filtrada em papel de filtro 1PS para reter o remanescente da solução orgânica. A amostra filtrada era reservada para análise quantitativa dos ETRs. Os ensaios foram feitos em triplicata e seus valores médios utilizados para elaboração de gráficos.



Figura 3-10 Funil de separação usado para mistura e repouso das fases

3.6 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO REGIME CONTÍNUO

Os testes de extração em regime contínuo foram feitos em uma unidade de extração mini-piloto. O teste sem ácido láctico foi realizado em uma unidade que teve 15 estágios e o teste com ácido láctico em uma unidade com 10 estágios. Essas condições foram definidas a partir dos resultados obtidos nos ensaios em batelada. Foram coletadas amostras em triplicata e o valor médio foi utilizado, com desvio padrão calculado. A vazão da fase aquosa foi $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e da fase orgânica $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ equivalente a razão A/O de 0,25, definida com base na etapa de isotermas. As amostras foram coletadas após o sistema atingir o regime permanente, completadas 5 horas e depois 8 horas de funcionamento do circuito.

Todos os ensaios foram feitos à temperatura do laboratório de 30°C .

No circuito em contracorrente foram usadas células de extração do tipo misturador-decantador colocadas em série. Cada célula representa um estágio de separação. 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 CÁLCULO DO TEMPO NECESSÁRIO PARA SE ATINGIR REGIME PERMANENTE

Para calcular 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.

Cálculos para definir o tempo da corrente aquosa e orgânica no compartimento de mistura (Equações 5 e 6):

$$t_{mix\ a} = \frac{(241,605 \times (\frac{A}{A+O}))}{A} \quad (5)$$

$$t_{mix\ o} = \frac{(241,605 \times (\frac{O}{A+O}))}{O} \quad (6)$$

Nas equações anteriores:

“ $t_{mix\ a}$ ” é o tempo de residência da solução aquosa no misturador (min); colocar unidades em todas as variáveis desta seção

“ $t_{mix\ o}$ ” é o tempo de residência da solução orgânica no misturador (min);

“A” é a vazão da solução aquosa (mL);

“O” a vazão da solução orgânica (mL).

Cálculos para definir o tempo necessário para a decantação das fases (Equações 7 e 8):

$$t_{dec\ a} = \frac{371,1}{2 \times A} \quad (9)$$

$$t_{dec\ o} = \frac{371,1}{2 \times O} \quad (10)$$

Nas equações anteriores:

“ $t_{dec\ a}$ ” é o tempo de residência da solução aquosa no compartimento de decantação;

“ $t_{dec\ o}$ ” é o tempo de residência da solução orgânica no compartimento de decantação.

Cálculo para definir o tempo necessário para atingir o regime permanente (Equações 11 e 12):

$$t_a = \frac{t_{mix a} + t_{dec a}}{A} \times N \quad (11)$$

$$t_o = \frac{t_{mix o} + t_{dec o}}{O} \times N \quad (12)$$

Nas equações anteriores:

“ 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, portanto o tempo para alcançar o regime permanente é igual a “ t_a ”.

3.6.2 CÁLCULO DO VOLUME DE ALIMENTAÇÃO AQUOSA

Para calcular o volume necessário para preencher uma célula da planta, usa-se a Equação 13:

$$V = (241,605 \times 0,5 + \frac{371,1}{2}) \times N \quad (13)$$

Na equação anterior:

“ V ” é o volume necessário para preencher uma célula;

“ N ” é o número de estágios necessários.

Para calcular o volume necessário para a operação utiliza-se a Equação 14:

$$V_{op a} = t_a \times A \quad (14)$$

Na equação anterior:

“ $V_{op a}$ ” 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 15:

$$V_{total\ aq} = V + V_{op\ a} \quad (15)$$

Na equação anterior:

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

3.6.3 CÁLCULO DO VOLUME DE ALIMENTAÇÃO ORGÂNICA

A partir da Equação obtém-se o volume necessário para preencher uma célula, e para calcular o volume necessário para a operação utiliza-se a Equação 16:

$$V_{op\ o} = t_{total} \times O \quad (16)$$

Na equação anterior:

“ $V_{op\ o}$ ” 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 17:

$$V_{total\ org} = V + V_{op\ o} \quad (17)$$

3.6.4 CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE METAL EXTRAÍDO

Realizando balanço de massa, com a equação 18:

$$M_{ETR} (aq) + M_{ETR} (org) = M_{ETR} (raf) + M_{ETR} (org\ car) \quad (18)$$

Na equação anterior:

$M_{ETR} (aq)$ é a massa do elemento na fase aquosa de alimentação (g);

$M_{ETR} (org)$ é a massa do elemento na fase orgânica inicial (g);

$M_{ETR} (raf)$ é a massa do elemento no refinado, fase aquosa pós extração (g);

$M_{ETR} (org\ car)$ é a massa do elemento na fase orgânica carregada (g).

Multiplicando todos os termos pelo volume de suas fases e com algumas manipulações, chegaremos à equação 19:

$$A.[ETR](aq) + 0 = A.[ETR](raf) + O.[ETR](org\ car)$$

$$A.[ETR](aq) - A.[ETR](raf) = O.[ETR](org\ car)$$

$$O.[ETR](org\ car) = A.([ETR](aq) - [ETR](raf))$$

$$[ETR](org\ car) = \frac{A}{O}.([ETR](aq) - [ETR](raf)) \quad (19)$$

Nas equações anteriores:

$[ETR](aq)$ é a concentração do elemento na fase aquosa de alimentação (unidades);

$[ETR](org)$ é a concentração do elemento na fase orgânica inicial;

$[ETR](raf)$ é a concentração do elemento no refinado, fase aquosa pós-extração;

$[ETR](org\ car)$ é a concentração do elemento na fase orgânica carregada;

A é a vazão da fase aquosa;

O é a vazão da fase orgânica.

Então, é possível calcular $[ETR](org\ car)$, pois todos os outros termos são conhecidos.

3.6.5 CÁLCULO DE PERCENTUAL DE EXTRAÇÃO, COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO (D) E COEFICIENTE DE SEPARAÇÃO (β)

Com a concentração do metal na fase orgânica calculada, o percentual de extração e os coeficientes são calculados pelas equações 20, 21 e 22:

$$\%E = \frac{[ETR](aq) - [ETR](raf)}{[ETR](aq)} \times 100 \quad (20)$$

$$D_{ETR} = \frac{[ETR](org\ car)}{[ETR](raf)} \quad (21)$$

$$\beta_{Gd/Eu} = \frac{D_{Gd}}{D_{Eu}} \quad (22)$$

Nas equações anteriores:

$\%E$ é o percentual de extração do ETR;

$\beta_{Gd/Eu}$ é o coeficiente de separação entre gadolínio e európio;

D_{Gd} é o coeficiente de distribuição de gadolínio;

D_{Eu} é o coeficiente de distribuição de európio.

3.6.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O licor de ETRs foi preparado com o volume definido nos itens anteriores. Devido ao seu grande volume necessário, no preparo do licor a solução foi avolumada em um recipiente plástico e homogeneizado com um agitador com haste da marca IKA

A solução orgânica foi preparada de acordo com o item 3.7.3 e avolumada também em recipiente plástico de 20L tampado com filme plástico para evitar evaporação do solvente orgânico.

As células de extração são preenchidas com o volume definido e as bombas de alimentação das fases aquosa e orgânica foram programadas para as vazões definidas.

O aparato experimental usado para a extração em regime contínuo é apresentado na Figura 3-11.



Figura 3-11 Aparato de planta mini-piloto para extração em regime contínuo

3.7 ENSAIOS PARA DEFINIÇÃO DE MELHORES CONDIÇÕES DE LAVAGEM

Foi utilizado o planejamento fatorial estatístico de experimentos para avaliar os efeitos na solução de lavagem de: pH na faixa 0,5, 1,0 e 1,5; adição de ácido láctico nas concentrações $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; e concentração de Gd_2O_3 na faixa de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, $4,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $5,5 \text{ g.L}^{-1}$, a solução orgânica utilizada foi produzida na etapa de

extração. Os testes em batelada de lavagem foram feitos utilizando volumes iguais da fase aquosa e orgânica carregada, seguindo o mesmo procedimento dos testes extração em batelada. Avaliando condições de lavagem: variando o pH e também usando diferentes concentrações da solução de lavagem composta por Gd_2O_3 . A concentração de ETRs foi determinada do mesmo modo que os testes de extração. Todos os ensaios foram feitos em triplicata com cálculo de desvio padrão, o valor médio foi usado para tratamento estatístico.

Todos os ensaios foram feitos à temperatura do laboratório de 30°C.

Os cálculos de percentual de lavagem e coeficientes podem ser feitos com as equações 23, 24 e 25:

$$\%Lavagem = \frac{[ETR]_{(raf)}}{[ETR]_{(org\ car)}} \times 100 \quad (23)$$

$$D_{ETR} = \frac{[ETR]_{(raf)}}{[ETR]_{(org\ lav)}} \quad (24)$$

$$\beta_{Eu/Gd} = \frac{D_{Eu}}{D_{Gd}} \quad (25)$$

Nas equações anteriores:

$\%Lavagem$ é o percentual de lavagem do ETR;

$\beta_{Eu/Gd}$ é o coeficiente de separação entre európio e gadolínio na lavagem;

D_{Gd} é o coeficiente de distribuição de gadolínio;

D_{Eu} é o coeficiente de distribuição de európio.

3.8 DEFINIÇÃO DE ISOTERMA DE LAVAGEM EM BATELADA

Os ensaios foram feitos em batelada para obter as isotermas pela aplicação da metodologia de McCabe-Thiele. As razões A/O usadas para construir a isoterma de lavagem foram 0,125; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8. A fase aquosa continha Gd_2O_3 5,5 g.L⁻¹ e pH 1,0, condições definidas no ensaio anterior.

Todos os ensaios foram feitos em triplicata e com cálculo de desvio padrão, o valor médio foi usado para elaboração dos gráficos. Aplicou-se a metodologia de McCabe-Thiele para definir esses parâmetros para melhor separação entre Gd e Eu (WARADE et al., 2011).

Todos os ensaios foram feitos à temperatura do laboratório de 30°C.

Os pontos de equilíbrio e as razões entre fase aquosa e orgânica estão dispostos na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 Pontos de equilíbrio, razões A/O e volumes dos testes para isoterma de lavagem em batelada

| Ponto de Equilíbrio | Razão A/O | Volume de Aquoso (mL) | Volume de Orgânico (mL) |
|---------------------|-----------|-----------------------|-------------------------|
| 1 | 0,125 | 20 | 160 |
| 2 | 0,25 | 20 | 80 |
| 3 | 0,50 | 20 | 40 |
| 4 | 1,00 | 20 | 20 |
| 5 | 2,00 | 40 | 20 |
| 6 | 4,00 | 80 | 20 |
| 7 | 8,00 | 160 | 20 |

3.8.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DEFINIÇÃO DE ISOTERMAS DE LAVAGEM EM BATELADA

Para realizar a extração, volumes determinados na Tabela 3-2 da fase aquosa e orgânica foram colocados em um funil de separação com tampa e agitados durante 30 min em mesa agitadora recíproca a 280 rpm. Após esse tempo, a mistura repousou para desagregação das fases durante 30 min. Em seguida, a fase aquosa foi filtrada em papel de filtro 1PS para reter o remanescente da solução orgânica. A amostra filtrada era reservada para análise quantitativa dos ETRs. Os ensaios foram feitos em triplicata e seus valores médios utilizados para elaboração de gráficos.

3.9 ENSAIO DE EXTRAÇÃO + LAVAGEM EM REGIME CONTÍNUO

A planta foi operada com as duas etapas em sequência, onde a fase orgânica carregada da extração era diretamente lavada na etapa seguinte. Na etapa de extração, a vazão da fase aquosa foi $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e da fase orgânica $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ equivalente a razão A/O de 0,25. Na etapa de lavagem, a vazão da fase aquosa foi $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e da fase orgânica foi $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Essas razões foram definidas com base na etapa de isotermas. A etapa de extração foi feita em 8 estágios e a lavagem consecutiva, em 6 estágios.

Foram calculados o percentual de extração (%E), que mede o quanto do elemento migrou para a fase orgânica; o coeficiente de distribuição (D), que é maior

quanto maior for a afinidade do elemento com a fase orgânica; e o coeficiente de separação (β) do par Gd/Eu, que mostra a eficiência do processo de separação.

Os cálculos para volume de fase aquosa e orgânica são os mesmos dos itens 3.6.2 e 3.6.3, respectivamente. Nesse caso, as células estão conectadas em série também, mas a fase orgânica carregada segue direto para ser lavada.

3.9.1 Cálculo da concentração de Gd lavado

Realizando balanço de massa para Gd, temos pela equação 26:

$$M_{Gd}(aq) + M_{Gd}(org\ car) = M_{Gd}(raf) + M_{Gd}(org\ lav) \quad (26)$$

Na equação anterior:

$M_{Gd}(aq)$ é a massa do elemento na fase aquosa de solução de lavagem;

$M_{Gd}(org\ car)$ é a massa do elemento na fase orgânica carregada (que está vindo da etapa de extração);

$M_{Gd}(raf)$ é a massa do elemento no refinado, fase aquosa pós-lavagem;

$M_{Gd}(org\ lav)$ é a massa do elemento na fase orgânica lavada.

Multiplicando todos os termos pelo volume de suas fases, teremos a equação 27:

$$A.[Gd](aq) + O.[Gd](org\ car) = A.[Gd](raf) + O.[Gd](org\ lav)$$

$$A.[Gd](aq) + O.[Gd](org\ car) - A.[Gd](raf) = O.[Gd](org\ lav)$$

$$O.[Gd](org\ lav) = A.[Gd](aq) + O.[Gd](org\ car) - A.[Gd](raf)$$

$$[Gd](org\ lav) = \frac{A}{O}([Gd](aq) - [Gd](raf)) + [Gd](org\ car) \quad (27)$$

Nas equações anteriores:

$[Gd](aq)$ é a concentração de Gd na fase aquosa, solução de lavagem;

$[Gd](org\ car)$ é a concentração do elemento na fase orgânica carregada, que chega da extração;

$[Gd](raf)$ é a concentração do elemento no refinado, fase aquosa pós-lavagem;

$[Gd](org\ lav)$ é a concentração do elemento na fase orgânica lavada;

A é a vazão da fase aquosa;
O é a vazão da fase orgânica.

Então, é possível calcular $[Gd](org\ lav)$, pois todos os outros termos são conhecidos. E os demais dados também podem ser obtidos, % Lavagem e coeficientes de distribuição e separação.

3.9.2 Cálculo da concentração de Eu lavado

Realizando balanço de massa para Eu, temos a equação 28:

$$M_{Eu}(aq) + M_{Eu}(org\ car) = M_{Eu}(raf) + M_{Eu}(org\ lav) \quad (28)$$

Na equação anterior:

$M_{Eu}(aq)$ é a massa do elemento na fase aquosa de solução de lavagem;

$M_{Eu}(org\ car)$ é a massa do elemento na fase orgânica carregada (que está vindo da etapa de extração);

$M_{Eu}(raf)$ é a massa do elemento no refinado, fase aquosa pós-lavagem;

$M_{Eu}(org\ lav)$ é a massa do elemento na fase orgânica lavada.

Nesse caso, há ETR na fase orgânica inicialmente (org car) mas não na solução de lavagem, esse termo é equivalente a zero.

Multiplicando todos os termos pelo volume de suas fases, teremos a equação 29:

$$0 + O \cdot [Eu](org\ car) = A \cdot [Eu](raf) + O \cdot [Eu](org\ lav)$$

$$O \cdot [Eu](org\ car) - A \cdot [Eu](raf) = O \cdot [Eu](org\ lav)$$

$$[Eu](org\ lav) = [Eu](org\ car) - \frac{A}{O} \cdot [Eu](raf) \quad (29)$$

Nas equações anteriores:

$[Eu](aq)$ é a concentração de Eu na fase aquosa, solução de lavagem;

$[Eu](org\ car)$ é a concentração de Eu na fase orgânica carregada, que chega da extração;

$[Eu](raf)$ é a concentração de Eu no refinado, fase aquosa pós-lavagem;

$[Eu](org\ lav)$ é a concentração de Eu na fase orgânica lavada;

A é a vazão da fase aquosa;

O é a vazão da fase orgânica.

Então, é possível calcular $[Eu]_{(org\ lav)}$, pois todos os outros termos são conhecidos. E os demais dados também podem ser obtidos, % Lavagem e coeficientes de distribuição e separação.

3.10 ISOTERMA DE LAVAGEM DE EU A PARTIR DO TESTE CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO+LAVAGEM

Foi feita uma nova isoterma de lavagem de Eu pela aplicação da metodologia de McCabe-Thiele. Dessa vez, foram usados os pontos de equilíbrio, concentrações de Eu nas fases aquosa e orgânica, do teste em regime contínuo para elaboração dos gráficos. Aplicou-se a metodologia de McCabe-Thiele para definir esses parâmetros para melhor separação entre Gd e Eu (WARADE et al., 2011).

Isso significa que foram obtidos 6 pontos de equilíbrio para a elaboração dessa isoterma, pois a etapa de lavagem do testes contínuo extração+lavagem continha 6 estágios de lavagem.

3.11 ANÁLISES QUÍMICAS PARA QUANTIFICAÇÃO DE ETRS

3.11.1 Curva de calibração para Eu

A análise química do európio nas soluções antes e após a extração foi realizada por espectrofotometria UV-Vis, pois só foi possível ler esse elemento por espectrofotometria (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2016). O espectro de absorção UV-vis das amostras foi obtido usando um Espectrofotômetro Hach DR 6000 e a curva de calibração para o elemento Eu, em decorrência de o aparelho de ICP-OES se encontrar com problemas técnicos.

3.11.1.1 Procedimento

Preparou-se 500 mL de uma solução de európio com concentração 1,5 g/L segundo o procedimento descrito em 3.3.2 com exceção das etapas de adição de ácido láctico.

Em quatro balões volumétricos de 100 mL um determinado volume foi adicionado para obter os pontos da curva de calibração. (Tabela 3-3)

E esses balões volumétricos foram avolumados com água destilada.

Tabela 3-3 Volume da solução 1,5 g/L de európio adicionado e concentração de cada balão volumétrico

| Balão volumétrico | Volume de licor Eu (mL) | Concentração (g/L) |
|-------------------|-------------------------|--------------------|
| 1 | 20 | 0,3 |
| 2 | 40 | 0,6 |
| 3 | 60 | 0,9 |
| 4 | 80 | 1,2 |

Para determinar a concentração exata de európio 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 feitas (KINNUNEN, J.; WENNERSTRAND, B. 1957):

2 mL de solução foram adicionadas à um becker;

100 mL de água destilada foram adicionadas;

10 mL de urotropina foi adicionada;

5 gotas de indicador xinelol laranja 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. O espectro foi obtido 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.

3.11.2 Quantificação de Eu nas amostras

A quantificação de európio de todas as amostras foi feita por espectrofotometria UV-Vis, utilizando as curvas de calibração obtidas de acordo com o item 3.11.1.1

Em cubeta de quartzo com 5cm de percurso ótico, adicionava-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 fazia-se a relação da absorvância encontrada com a concentração utilizando a equação característica de cada curva de calibração.

A cada leitura, limpava-se a cubeta 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, fazia-se a quantificação da alimentação de cada teste para que assim fosse possível calcular o percentual de extração em cada condição estudada.

3.11.3 Titulação complexométrica para quantificação de Gd

A concentração total dos ETRs foi determinada a partir da titulação complexométrica usando ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) como titulante e alaranjado de xilenol como indicador (KINNUNEN J., WENNERSTRAND B., 1957)

A concentração do gadolínio foi determinada a partir da diferença entre a concentração total de ETRs e a concentração de európio. Os valores de pH dos refinados também foram medidos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO Eu

4.1.1 PICO DE ABSORBÂNCIA

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

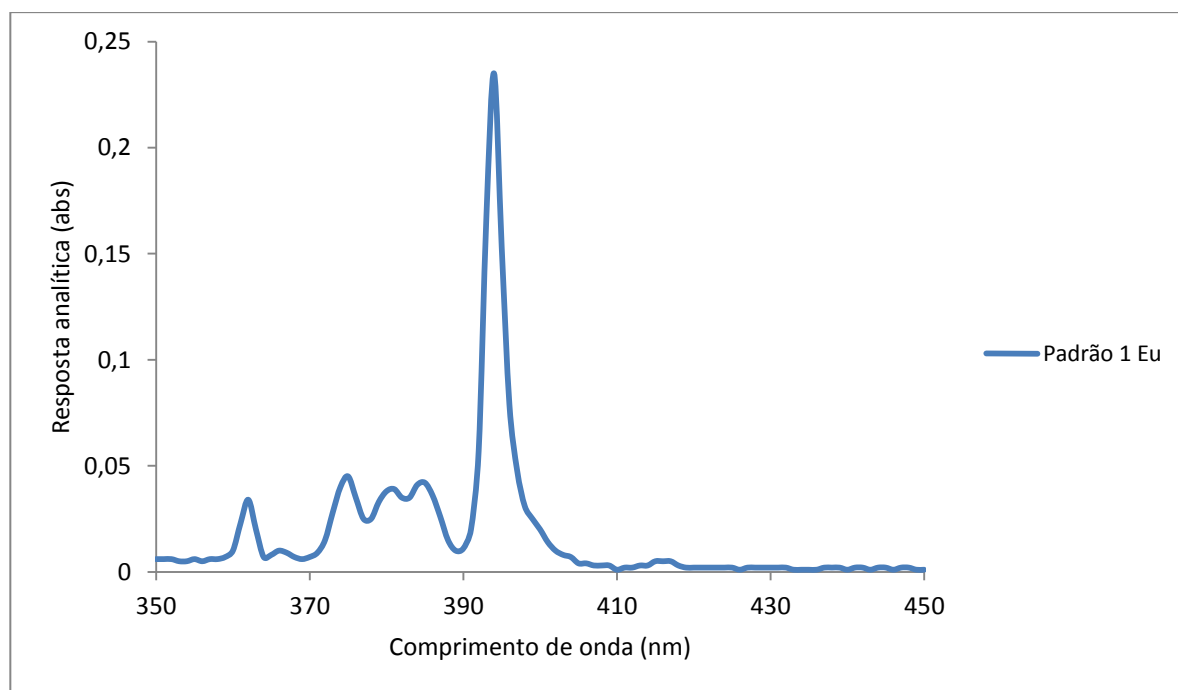


Figura 4-1 Resposta analítica (abs) de Eu por comprimento de onda (nm)

Assim, determinou-se que o pico de absorção seria em 394 nm para análise do európio.

4.1.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO

As análises das soluções padrão de európio preparada conforme descrito no capítulo anterior, obteve-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 4-1:

Tabela 4-1 Resultados das análises dos padrões de európio

| [Eu] (g/L) teórico | [Eu] (g/L) obtido por titulação | Abs (394nm) |
|---------------------------|--|--------------------|
| 0,3 | 0,29 | 0,035 |
| 0,6 | 0,58 | 0,069 |
| 0,9 | 0,88 | 0,097 |
| 1,2 | 1,17 | 0,124 |
| 1,5 | 1,46 | 0,151 |

Embora as concentrações teóricas para a curva fossem diluições do padrão de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, analiticamente foram encontradas concentrações bem semelhantes as 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 4-2, está 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.

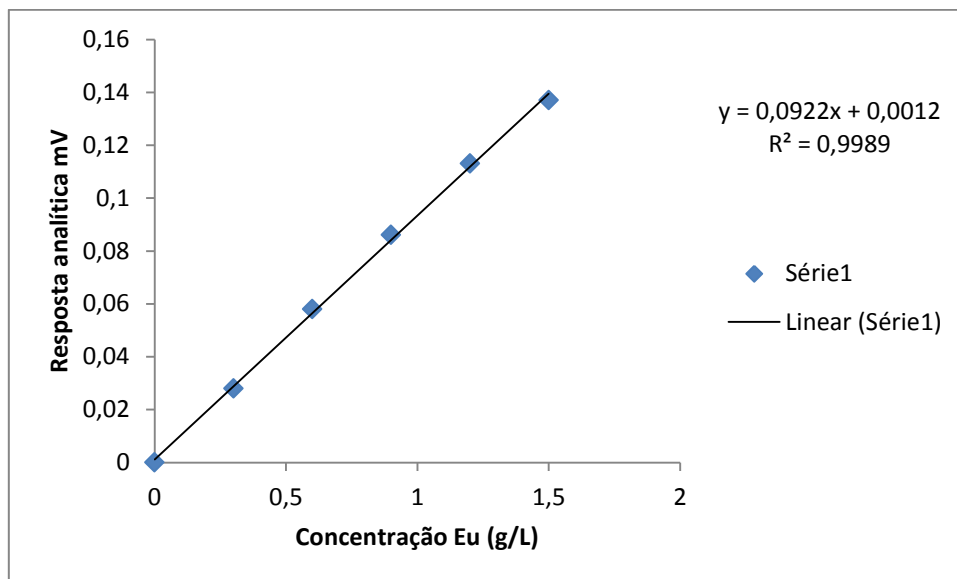


Figura 4-2 Curva de calibração de Eu

4.2 DEFINIÇÃO DE MELHORES CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

4.2.1 ENSAIO SEM SAPONIFICAÇÃO E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO

Os efeitos das variáveis independentes (%Extratante e pH alimentação) na forma de diagrama de Pareto (com 95% de confiança) são apresentados na Figura 4-4 e Figura 4-7. As superfícies de resposta referentes às variáveis dependentes extração de Gd e o fator de separação do par Gd/Eu são apresentadas na Figura 4-5 e Figura 4-8, respectivamente para os testes de extração com P507 sem saponificação e sem a adição de ácido lático, em função das variáveis independentes concentração de extratante e pH da alimentação. As análises a seguir foram obtidas no software Statistica® (StatSoft).

A Tabela 4-2 resume os resultados obtidos, que foram usados nas análise estatísticas.

Tabela 4-2 Resumo de resultados de teste de extração com apenas com P507 (sem saponificação e sem HLa). Foram analisadas faixas de pH e concentração do extratante P507.

| Ensaio | % Extratante (v/v) | pH | % E (Gd) | β (Gd/Eu) |
|--------|--------------------|-----|----------|-----------------|
| 1 | 10 | 2,5 | 26,51% | 2,29 |
| 2 | 10 | 3,0 | 32,29% | 3,31 |
| 3 | 10 | 3,5 | 36,02% | 5,29 |
| 4 | 15 | 2,5 | 30,98% | 1,07 |
| 5 | 15 | 3,0 | 38,60% | 1,54 |
| 6 | 15 | 3,5 | 38,98% | 2,48 |
| 7 | 20 | 2,5 | 41,72% | 1,73 |
| 8 | 20 | 3,0 | 47,70% | 2,67 |
| 9 | 20 | 3,5 | 52,65% | 7,52 |
| 10 | 15 | 3,0 | 37,71% | 3,35 |
| 11 | 15 | 3,0 | 39,20% | 3,18 |
| 12 | 15 | 3,0 | 37,82% | 3,43 |
| | | | desvio | desvio |
| | | | 0,83% | 0,128 |

A Figura 4-3 mostra a tabela Anova para a variável resposta “% extração de Gd”, que foi obtida considerando nenhuma interação entre as variáveis (linear x linear ou linear x quadrática).

| ANOVA; Var.:% extração Gd; R-sqr=.98495; Adj.:.97635 (Spreadsheet1 extração Gd Frank) | | | | | |
|---|----------|----|----------|----------|----------|
| 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.0000491 | | | | | |
| DV: % extração Gd | | | | | |
| Factor | SS | df | MS | F | p |
| (1)% Extratante v/v L+Q | 0.039536 | 2 | 0.019768 | 402.2582 | 0.000226 |
| (2)pH L+Q | 0.014614 | 2 | 0.007307 | 148.6856 | 0.000998 |
| Lack of Fit | 0.000668 | 4 | 0.000167 | 3.3982 | 0.171347 |
| Pure Error | 0.000147 | 3 | 0.000049 | | |
| Total SS | 0.054180 | 11 | | | |

Figura 4-3 Tabela ANOVA para variável “% extração de Gd” sem uso de saponificação e sem HLa

Como o valor encontrado de F para o Lack of Fit (Falta de ajuste) foi menor que o que valor tabelado de F (por isso não está em vermelho), não há evidência de falta de ajuste do modelo considerando nenhuma interação entre as variáveis. Dessa forma, prosseguiu-se com a geração dos gráficos de Pareto e da superfície de resposta.

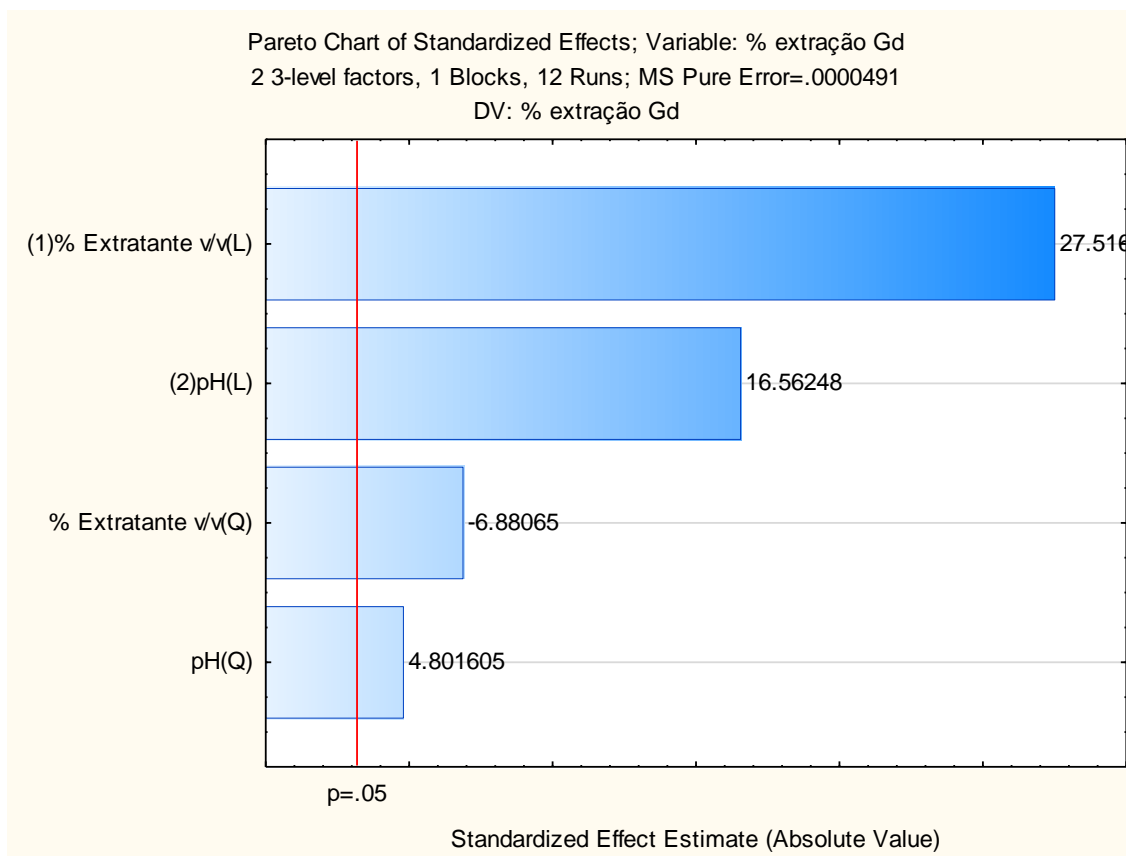


Figura 4-4 Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de extratante e do pH de alimentação sobre a extração de Gd.

As variáveis significantes considerando o nível de confiança de 95% foram o termo linear da variável “% extratante v/v”, o termo linear da variável “pH”, o termo quadrático da variável “% extratante v/v” e o termo quadrático da variável “pH”. O termo que mais impactou a extração de Gd foi a concentração de extratante, seguido do pH, ambos com impacto positivo, sugerindo que seu aumento deve aumentar a variável resposta, nesse caso, “% extração Gd”.

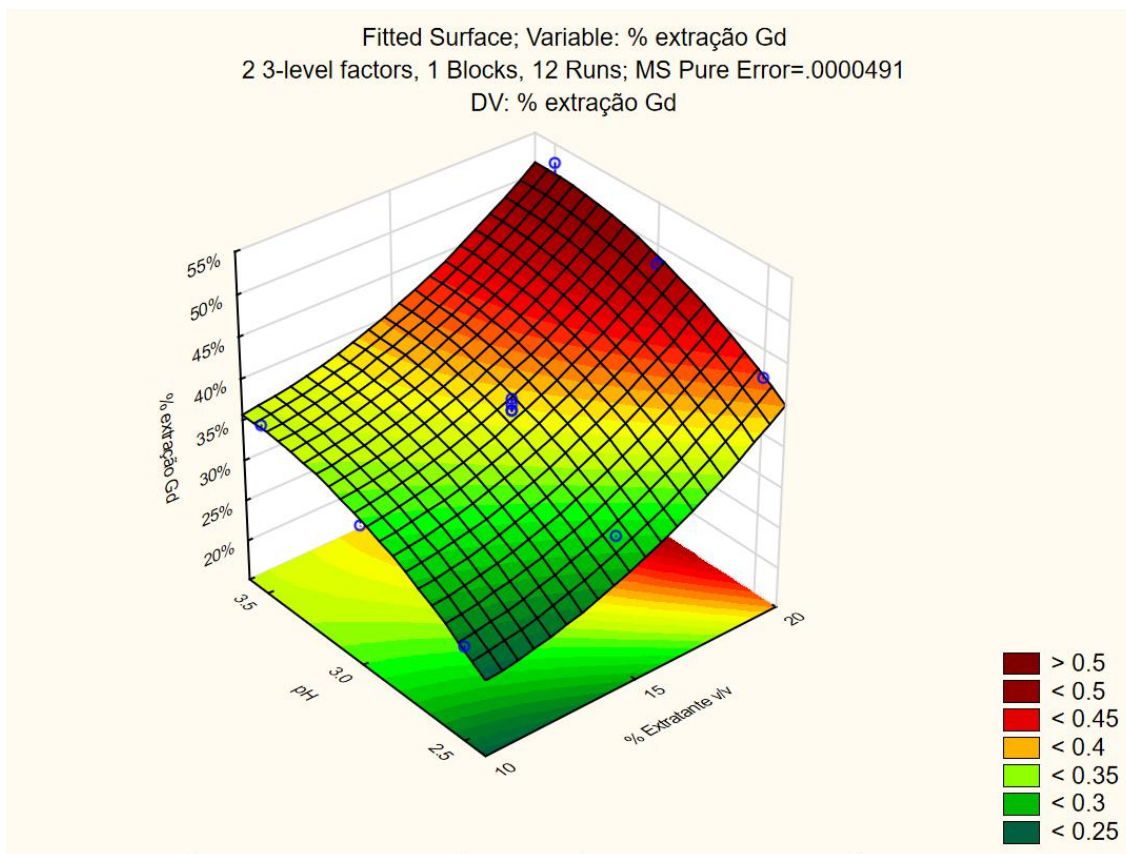


Figura 4-5 Superfície de resposta para a extração de Gd em função da concentração de extratante e do pH de alimentação.

A equação empírica obtida que descreve a superfície da Figura 4-5 é a equação 30:

$$z = -0.617841666666664 - 0.0196949999999999 * x + 0.0011815 * x^2 + 0.589499999999998 * y - 0.0824499999999996 * y^2 \quad (30)$$

Na equação anterior:

$$z = \% \text{ extração Gd}$$

$$x = \% \text{ Extratante } v/v$$

$$y = pH$$

A superfície de resposta confirma a influência positiva das variáveis avaliadas sobre a extração de Gd, indicando que o maior valor de extração Gd é obtido com os maiores valores de pH e concentração de extratante.

A Figura 4-6 mostra a tabela Anova para a variável resposta “beta Gd/Eu”, que foi obtida considerando nenhuma interação entre as variáveis (linear x linear ou linear x quadrática)

| ANOVA; Var.:Beta Gd/Eu; R-sqr=.65967; Adj:.4652 (Spreadsheet1 extração Gd Frank) | | | | | |
|--|----------|----|----------|----------|----------|
| 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.8029667 | | | | | |
| DV: Beta Gd/Eu | | | | | |
| Factor | SS | df | MS | F | p |
| (1)% Extratante v/v L+Q | 4.50332 | 2 | 2.251660 | 2.80418 | 0.205732 |
| (2)pH L+Q | 17.34920 | 2 | 8.674602 | 10.80319 | 0.042571 |
| Lack of Fit | 9.22185 | 4 | 2.305461 | 2.87118 | 0.206361 |
| Pure Error | 2.40890 | 3 | 0.802967 | | |
| Total SS | 34.17490 | 11 | | | |

Figura 4-6 Tabela ANOVA para variável “beta Gd/Eu” sem uso de saponificação e sem HLa

Como o valor encontrado de F para o Lack of Fit (Falta de ajuste) foi menor que o que valor tabelado de F (por isso não está em vermelho), não há evidência de falta de ajuste do modelo considerando nenhuma interação entre as variáveis, Dessa forma, prosseguiu-se com a geração dos gráficos de Pareto e da superfície de resposta. (Figura 4-7 e Figura 4-8).

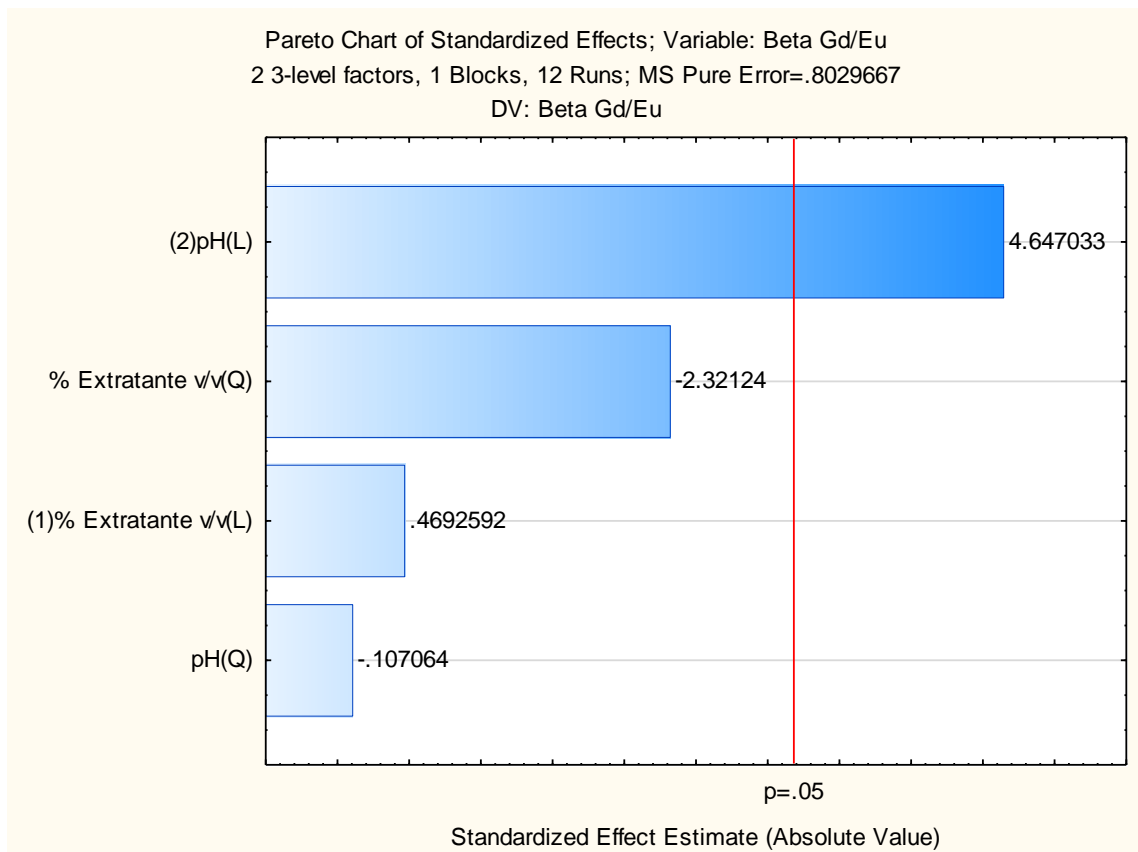


Figura 4-7 Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de extratante e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

A única variável significante considerando o nível de confiança de 95% foi o termo linear da variável “pH”, tendo um impacto positivo, sugerindo que seu aumento deve aumentar a variável resposta, nesse caso, “Beta Gd/Eu” (fator de separação Gd/Eu).

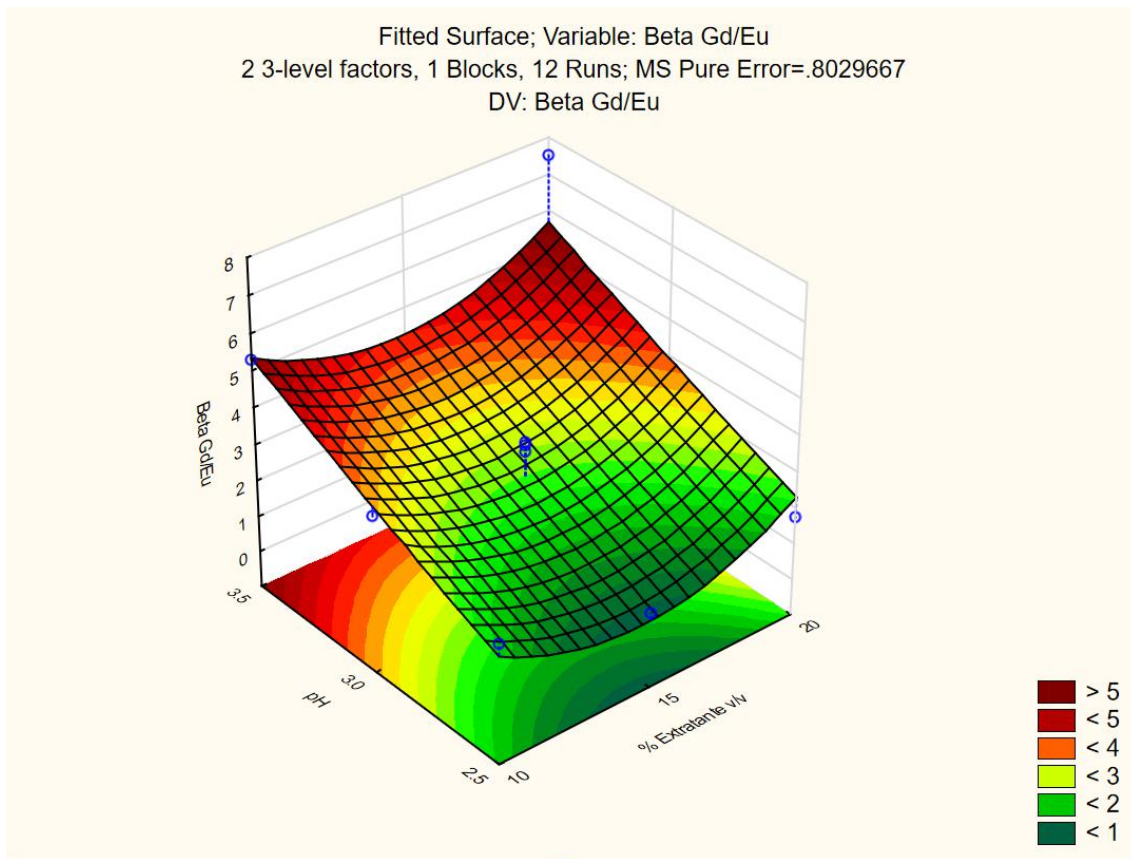


Figura 4-8 Superfície de resposta para o fator de separação do par Gd/Eu em função da concentração de extratante e do pH de alimentação.

A equação empírica obtida que descreve a superfície da Figura 4-8 é a equação 31:

$$z = 5.3525000000017 - 1.4941666666666 * x + .050949999999999 * x^2 + 1.9899999999988 * y + .23500000000021 * y^2 \quad (31)$$

Na equação anterior:

$$z = \text{Beta Gd/Eu}$$

$$x = \% \text{ Extratante } v/v$$

$$y = pH$$

A superfície de resposta confirma a influência positiva da variável pH avaliada sobre o fator de separação entre Gd e Eu, indicando que o maior valor deste é obtido com os maiores valores de pH.

O aumento do pH e da concentração do extratante favoreceram a reação de extração, pois diminuindo a concentração de íons H^+ na fase aquosa e aumentando a concentração do extratante, se desloca a reação no sentido da formação do complexo entre o elemento e o extratante (Equação 1). O aumento da concentração de P507 não resultou em um aumento da seletividade, pois não ocorreu a extração preferencial, então apenas o pH teve um efeito significativo sobre a seletividade.

4.2.2 ENSAIO COM SAPONIFICAÇÃO

Os efeitos na forma de gráfico de Pareto (com 95% de nível de confiança) (Figura 4-10 e Figura 4-13) e as superfícies de resposta referentes à extração de Gd e o fator de separação do par Gd/Eu nos testes de extração com P507 saponificado (Figura 4-11 e Figura 4-14), em função do grau de saponificação e do pH da alimentação são mostradas a seguir. As análises a seguir foram obtidas no software Statistica® (StatSoft).

A Tabela 4-3 resume os resultados obtidos, que foram usados nas análise estatísticas.

Tabela 4-3 Resumo de resultados do teste de extração com saponificação. Foram analisadas faixas de pH e de grau de saponificação.

| Ensaio | % Saponificação | pH | % E (Gd) | β (Gd/Eu) |
|--------|-----------------|-----|----------|-----------------|
| 1S | 10 | 2,5 | 38,94% | 2,19 |
| 2S | 10 | 3,0 | 40,25% | 2,86 |
| 3S | 10 | 3,5 | 41,30% | 3,44 |
| 4S | 20 | 2,5 | 42,67% | 1,92 |
| 5S | 20 | 3,0 | 44,53% | 2,21 |
| 6S | 20 | 3,5 | 45,42% | 2,76 |
| 7S | 30 | 2,5 | 49,93% | 2,08 |
| 8S | 30 | 3,0 | 50,53% | 2,26 |
| 9S | 30 | 3,5 | 52,60% | 2,87 |
| 10S | 20 | 3,0 | 47,75% | 2,19 |
| 11S | 20 | 3,0 | 48,04% | 2,02 |
| 12S | 20 | 3,0 | 49,06% | 2,24 |
| | | | desvio | desvio |
| | | | 0,69% | 0,114 |

A Figura 4-9 mostra a tabela Anova para a variável resposta “% extração Gd”, que foi obtida considerando nenhuma interação entre as variáveis (linear x linear ou linear x quadrática)

| ANOVA; Var.:% extração Gd; R-sqr=.90468; Adj:.85022 (Spreadsheet13) | | | | | |
|---|----------|----|----------|----------|----------|
| 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.0003837 | | | | | |
| DV: % extração Gd | | | | | |
| Factor | SS | df | MS | F | p |
| (1)% saponificação L+Q | 0.017686 | 2 | 0.008843 | 23.04415 | 0.015108 |
| (2)pH L+Q | 0.001608 | 2 | 0.000804 | 2.09486 | 0.269534 |
| Lack of Fit | 0.000894 | 4 | 0.000224 | 0.58266 | 0.699080 |
| Pure Error | 0.001151 | 3 | 0.000384 | | |
| Total SS | 0.021462 | 11 | | | |

Figura 4-9 Tabela ANOVA para variável “% extração Gd” com uso de saponificação

Como o valor encontrado de F para o Lack of Fit (Falta de ajuste) foi menor que o que valor tabelado de F (por isso não está em vermelho), não há evidência de falta de ajuste do modelo considerando nenhuma interação entre as variáveis. Dessa forma, prosseguiu-se com a geração dos gráficos de Pareto e da superfície de resposta.

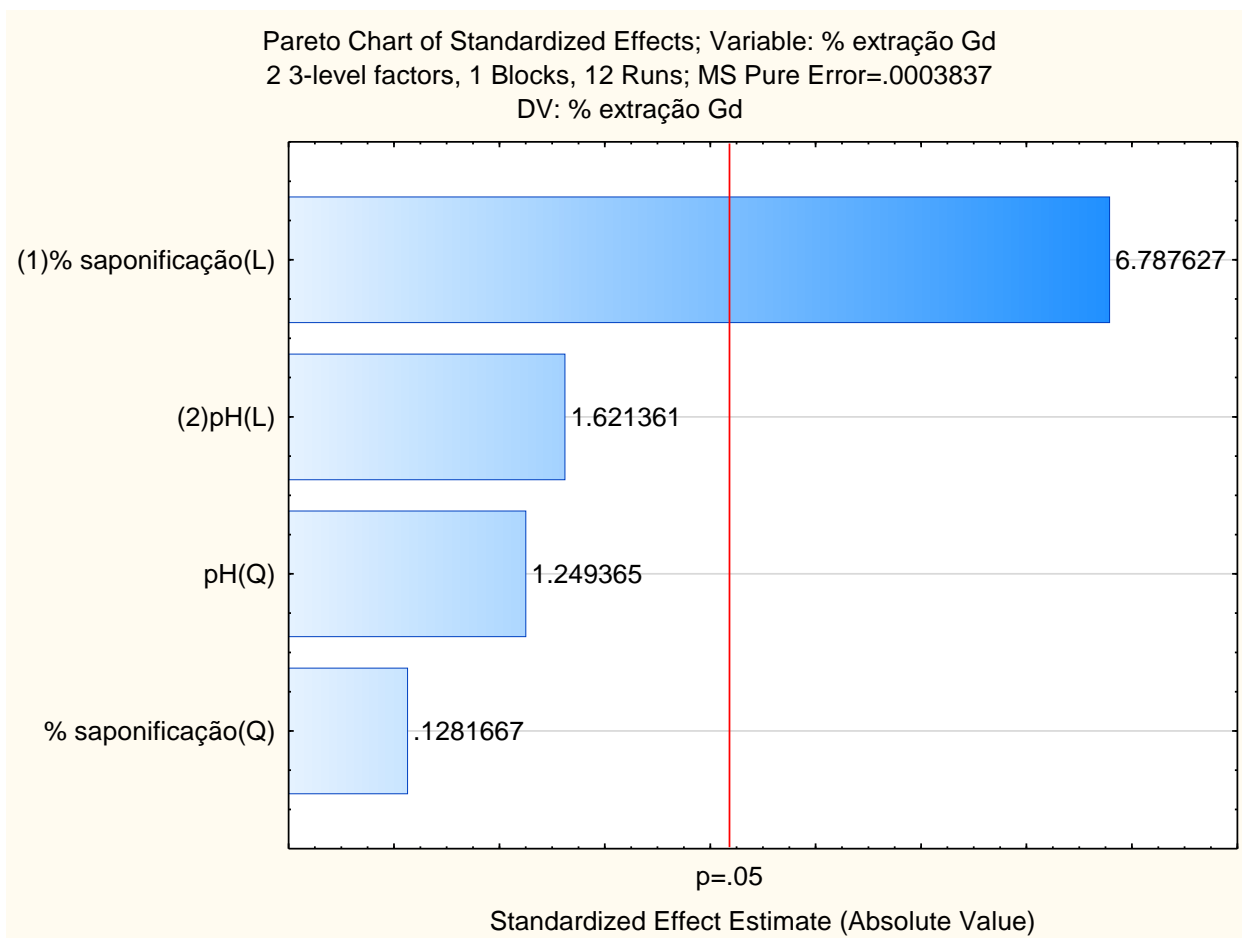


Figura 4-10 Diagrama de Pareto dos efeitos do grau de saponificação e do pH de alimentação sobre a extração de Gd.

A única variável significativa considerando o nível de confiança de 95% foi o termo linear da variável “% saponificação”. Este foi o parâmetro que mais impactou a extração de Gd, com impacto positivo, sugerindo que seu aumento deve aumentar a variável resposta, nesse caso, “% extração Gd”.

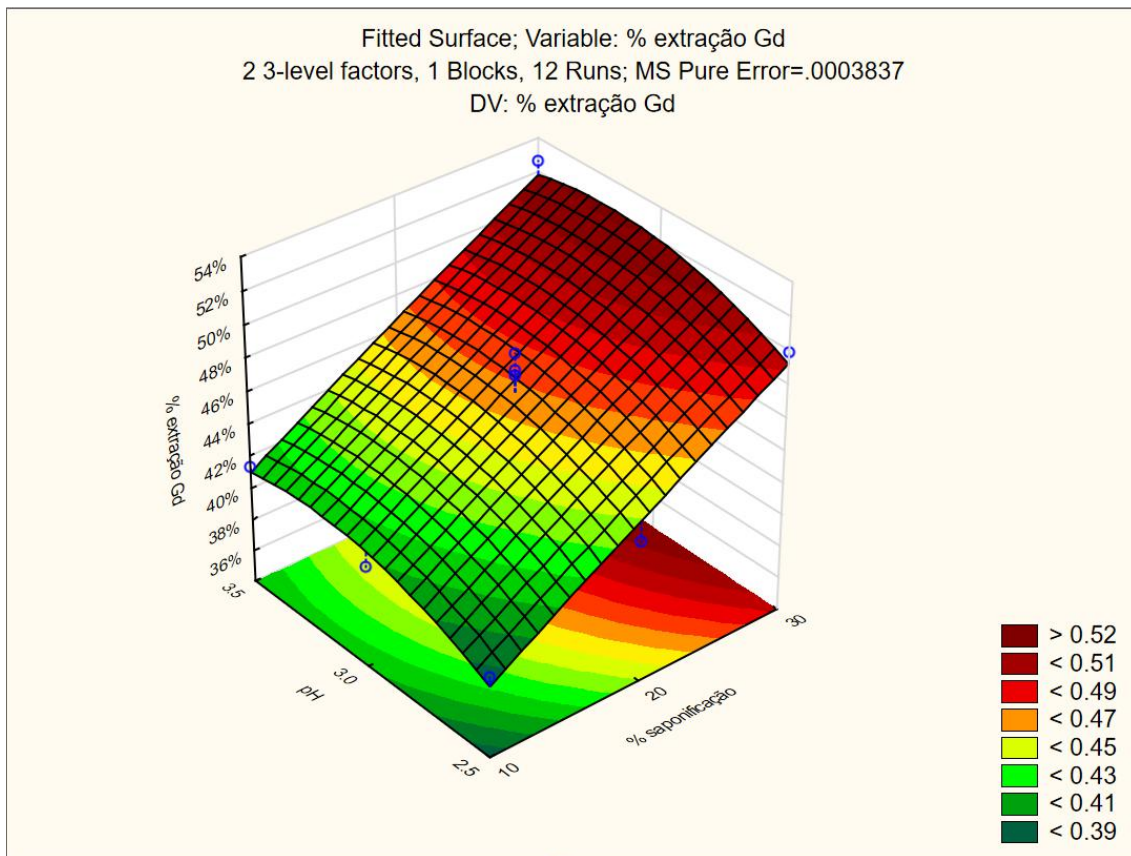


Figura 4-11 Superfície de resposta para a extração de Gd em função do grau de saponificação e do pH de alimentação.

A equação empírica obtida que descreve a superfície da Figura 4-11 é a equação 32:

$$z = -0.264620833333335 + 0.00604333333333335 * x - 0.0000153750000000004 * x^2 + 0.3856333333333334 * y - .05995000000000001 * y^2 \quad (32)$$

Na equação anterior:

$$z = \% \text{ extração Gd}$$

$$x = \% \text{ Saponificação}$$

$$y = \text{pH}$$

A superfície de resposta confirma a influência positiva das variáveis avaliadas sobre a extração de Gd, indicando que o maior valor de extração Gd é obtido com o maior valor de percentual de saponificação. Fixando cada grau de saponificação, a

mudança na variável resposta não é grande ao olhar toda a faixa de pH, por isso o grau de saponificação é o fator mais significativo.

A Figura 4-12 mostra a tabela Anova para a variável resposta “Beta Gd/Eu”, que foi obtida considerando nenhuma interação entre as variáveis (linear x linear ou linear x quadrática).

| ANOVA; Var.:Beta Gd/Eu; R-sqr=.94709; Adj.:.91685 (Spreadsheet13) 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.0097667 DV: Beta Gd/Eu | | | | | |
|---|----------|----|----------|----------|----------|
| Factor | SS | df | MS | F | p |
| (1)% saponificação L+Q | 0.599733 | 2 | 0.299867 | 30.70307 | 0.010053 |
| (2)pH L+Q | 1.427467 | 2 | 0.713733 | 73.07850 | 0.002852 |
| Lack of Fit | 0.091633 | 4 | 0.022908 | 2.34556 | 0.254801 |
| Pure Error | 0.029300 | 3 | 0.009767 | | |
| Total SS | 2.285600 | 11 | | | |

Figura 4-12 Tabela ANOVA para variável “beta Gd/Eu” com uso de saponificação

Como o valor encontrado de F para o Lack of Fit (Falta de ajuste) foi menor que o que valor tabelado de F (por isso não está em vermelho), não há evidência de falta de ajuste do modelo considerando nenhuma interação entre as variáveis. Dessa forma, prosseguiu-se com a geração dos gráficos de Pareto e da superfície de resposta (Figura 4-13 e Figura 4-14).

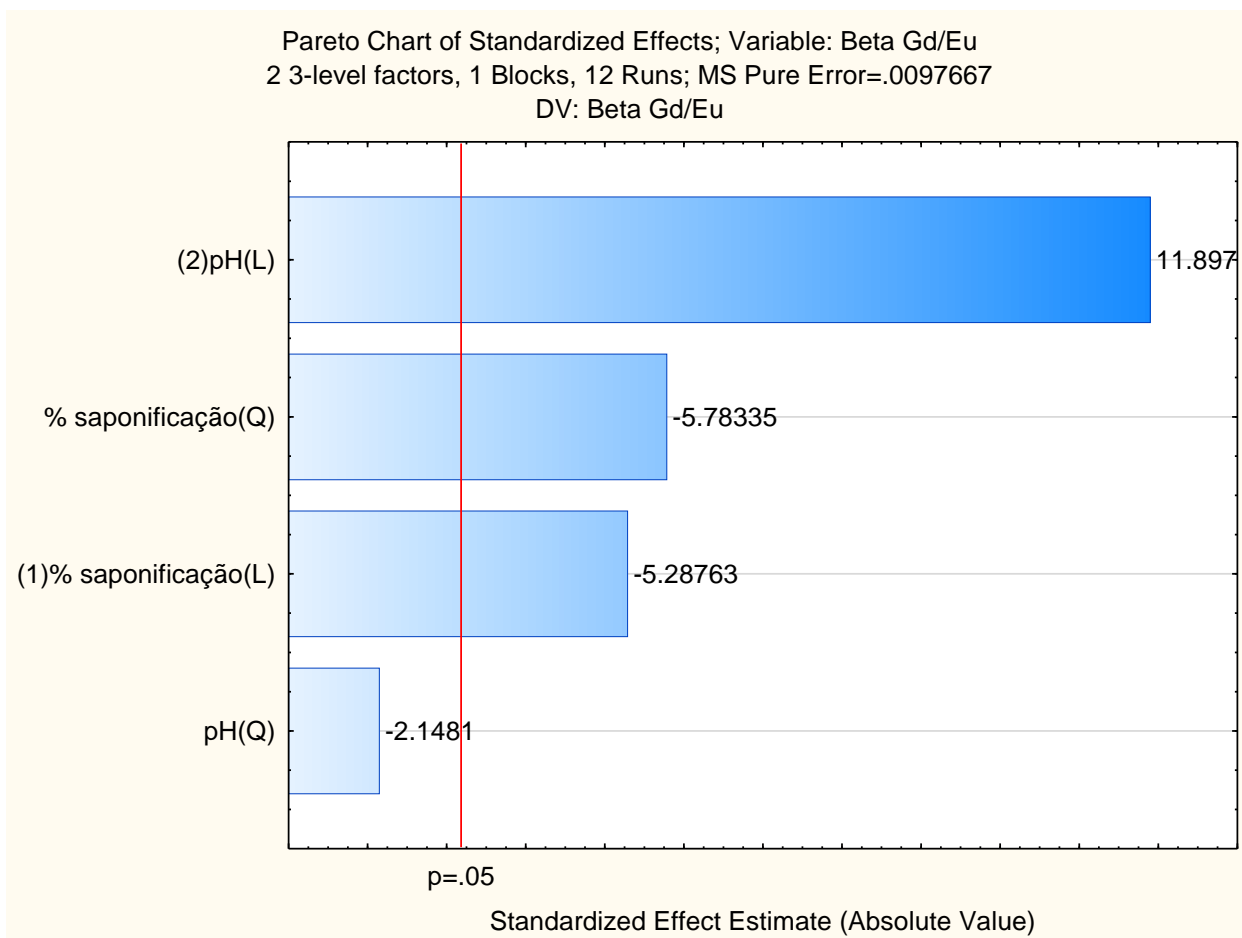


Figura 4-13 Diagrama de Pareto dos efeitos do grau de saponificação e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

As variáveis significantes considerando o nível de confiança de 95% foram o termo linear da variável “pH”; o termo quadrático da variável “% saponificação” e o termo linear da variável “% saponificação”. O pH foi o termo que mais impactou o fator de separação Gd/Eu, com impacto positivo, sugerindo que seu aumento deve aumentar a variável resposta, nesse caso, “Beta Gd/Eu”. Já os termos relacionados a saponificação têm efeito negativo, diminuem o coeficiente de separação entre Gd e Eu.

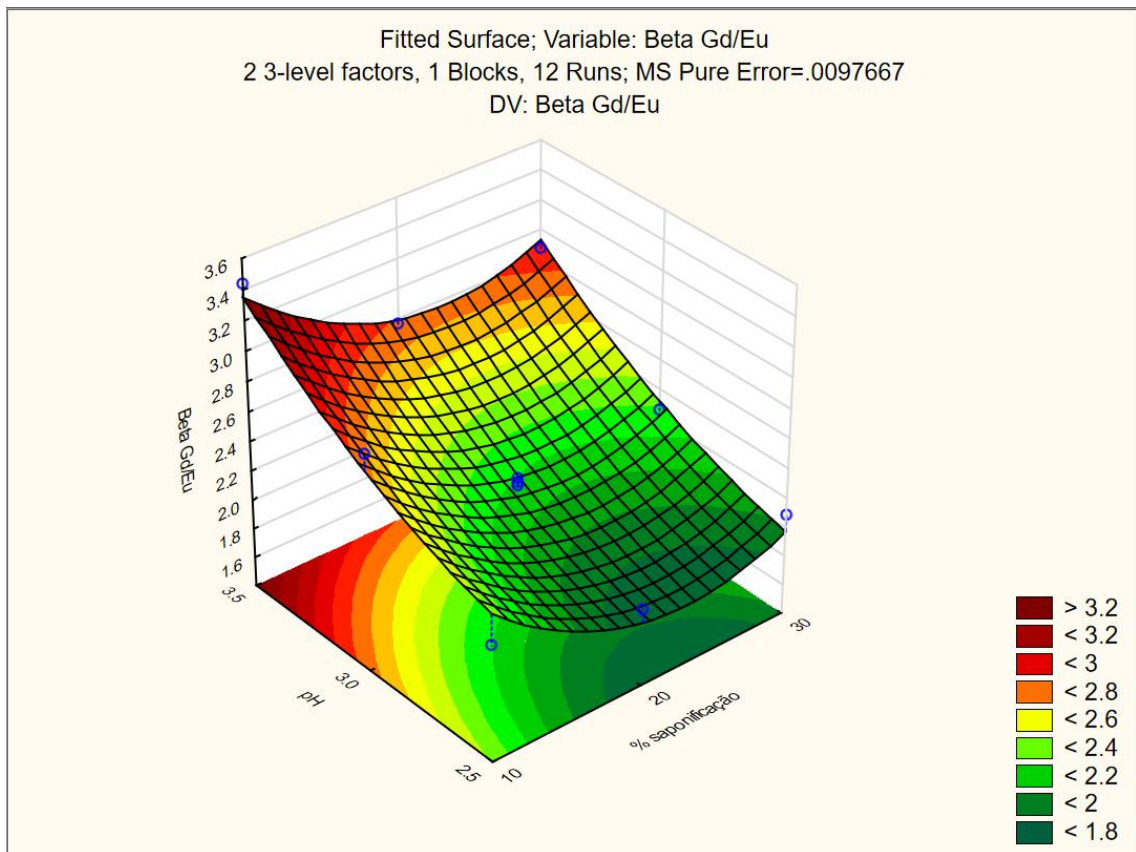


Figura 4-14 Superfície de resposta para o fator de separação do par Gd/Eu em função do grau de saponificação e do pH de alimentação.

A equação empírica obtida que descreve a superfície da Figura 4-14 é a equação 33:

$$z = 5.8066666666671 - 0.16133333333333 * x + 0.0035 * x^2 - 2.1600000000003 * y + 0.52000000000005 * y^2 \quad (33)$$

Na equação anterior:

$$z = \text{Beta Gd/Eu}$$

$$x = \% \text{ Saponificação}$$

$$y = \text{pH}$$

A superfície de resposta confirma a forte influência positiva da variável pH avaliada sobre o fator de separação entre Gd e Eu, indicando que o maior valor de deste é obtido com os maiores valores de pH. Já analisando o eixo da variável de grau

de saponificação, a curva decresce, confirmando o efeito negativo do aumento dessa variável sobre o coeficiente de separação.

Pode-se inferir que a neutralização parcial do extratante (que faz com que o pH diminua de forma menos enérgica) aliada ao aumento do pH de trabalho, aumentaram a extração do elemento mais pesado, porém não favorecendo a separação dos elementos Gd e Eu.

4.2.3 ENSAIO COM ADIÇÃO DE ÁCIDO LÁTICO

Os efeitos (na forma de gráfico de Pareto, com 95% de nível de confiança) (Figura 4-16 e Figura 4-19) e as superfícies de resposta referentes à extração de Gd e o fator de separação do par Gd/Eu nos testes de extração com P507 com adição de ácido láctico à fase aquosa (Figura 4-17 e Figura 4-20), em função da concentração de ácido láctico e do pH da alimentação são mostradas a seguir. As análises a seguir foram obtidas no software Statística® (StatSoft).

A Tabela 4-4 resume os resultados obtidos, que foram usados nas análise estatísticas.

Tabela 4-4 Resumo de resultados de extração com uso de HLa, foram analisadas faixas de pH e de concentração de HLa.

| Ensaio | [HLa] | pH | % E (Gd) | β (Gd/Eu) |
|--------|-------|-----|-------------|--------------------|
| 1 | 0,10 | 2,5 | 43,02% | 1,75 |
| 2 | 0,10 | 3,0 | 45,27% | 2,04 |
| 3 | 0,10 | 3,5 | 45,76% | 2,06 |
| 4 | 0,15 | 2,5 | 48,20% | 2,15 |
| 5 | 0,15 | 3,0 | 50,69% | 2,22 |
| 6 | 0,15 | 3,5 | 50,68% | 2,04 |
| 7 | 0,20 | 2,5 | 51,87% | 2,30 |
| 8 | 0,20 | 3,0 | 55,96% | 2,66 |
| 9 | 0,20 | 3,5 | 58,74% | 3,06 |
| 10 | 0,15 | 3,0 | 54,99% | 2,33 |
| 11 | 0,15 | 3,0 | 54,73% | 2,33 |
| 12 | 0,15 | 3,0 | 53,35% | 1,77 |
| | | | desvio | desvio |
| | | | 0,88% | 0,003 |

A Figura 4-15 mostra a tabela Anova para a variável resposta “% extração Gd”, que foi obtida considerando nenhuma interação entre as variáveis (linear x linear ou linear x quadrática)

| ANOVA; Var.:% extração Gd; R-sqr=.90223; Adj:.84637 (Spreadsheet13) | | | | | |
|---|----------|----|----------|----------|----------|
| 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.0003879 | | | | | |
| DV: % extração Gd | | | | | |
| Factor | SS | df | MS | F | p |
| (1)[HLa] L+Q | 0.018015 | 2 | 0.009008 | 23.22139 | 0.014946 |
| (2)pH L+Q | 0.003951 | 2 | 0.001976 | 5.09324 | 0.108515 |
| Lack of Fit | 0.001305 | 4 | 0.000326 | 0.84099 | 0.580290 |
| Pure Error | 0.001164 | 3 | 0.000388 | | |
| Total SS | 0.025250 | 11 | | | |

Figura 4-15 Tabela ANOVA para variável “% extração Gd” com uso de HLa

Como o valor encontrado de F para o Lack of Fit (Falta de ajuste) foi menor que o que valor tabelado de F (por isso não está em vermelho), não há evidência de falta de ajuste do modelo considerando nenhuma interação entre as variáveis. Dessa forma, prosseguiu-se com a geração dos gráficos de Pareto e da superfície de resposta.

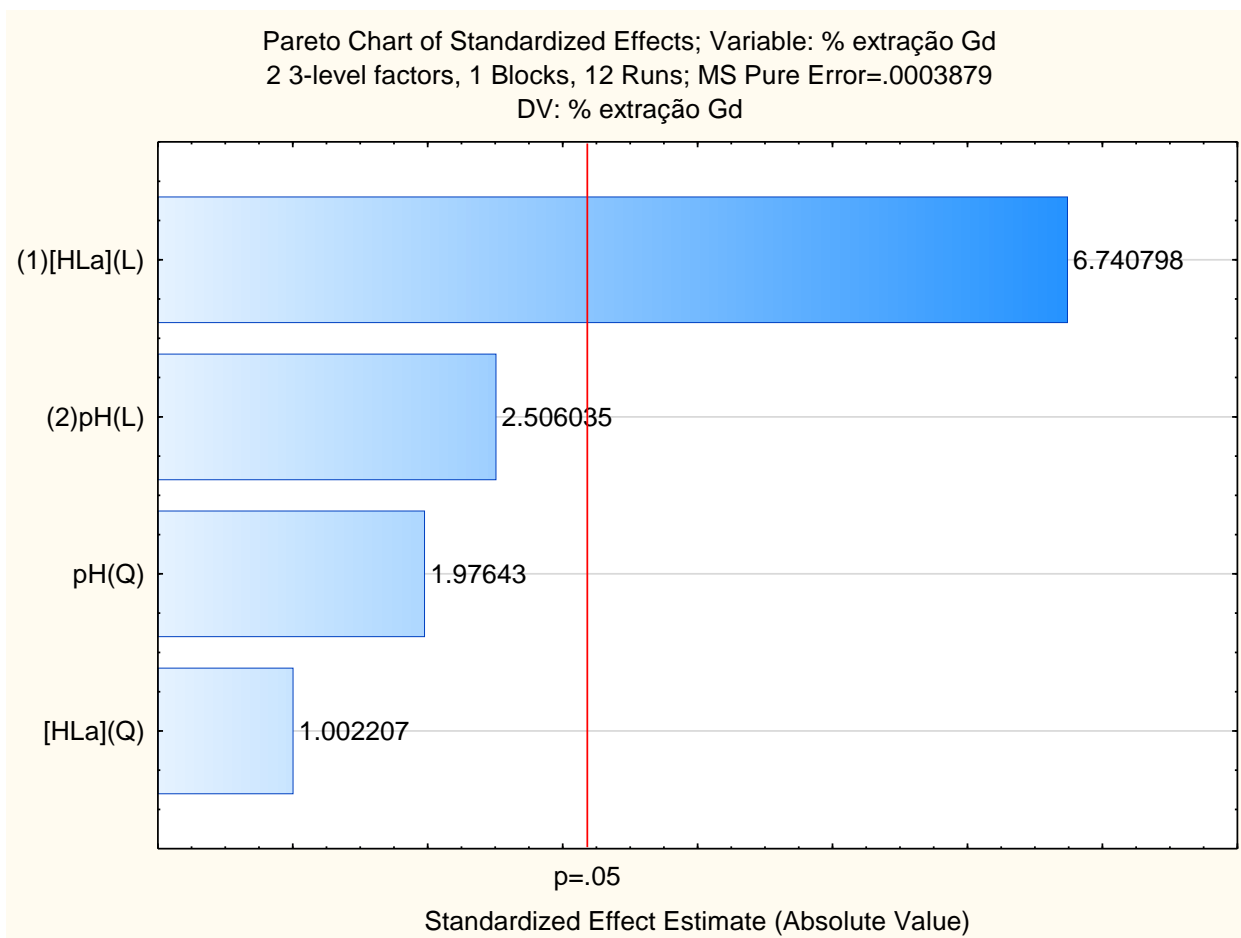


Figura 4-16 Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação sobre a extração de Gd.

A única variável significativa considerando o nível de confiança de 95% foi o termo linear da variável “[HLa]”. Foi o termo que mais impactou o % extração do Gd, com impacto positivo, sugerindo que seu aumento deve aumentar a variável resposta, nesse caso, “% extração Gd”.

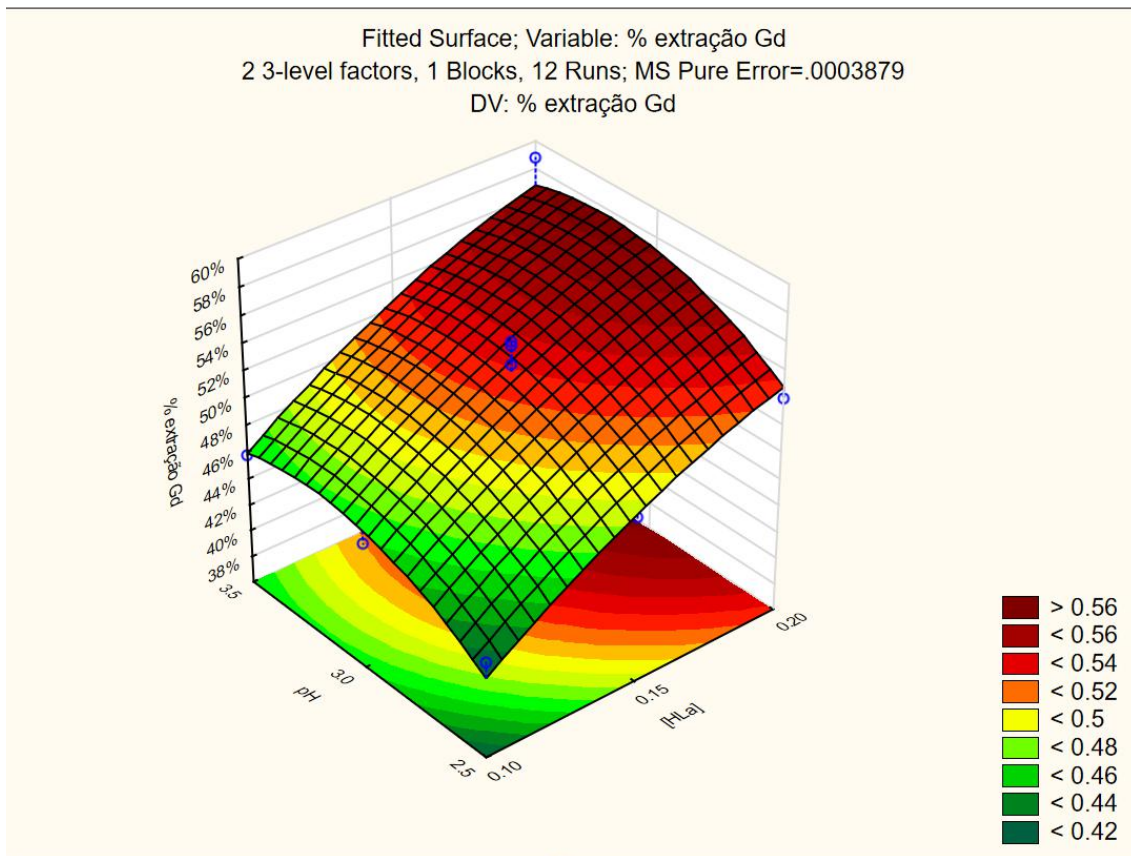


Figura 4-17 Superfície de resposta para a extração de Gd em função da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação.

A equação empírica obtida que descreve a superfície da Figura 4-17 é a equação 34:

$$z = -0.72142500000003 + 2.53450000000001 * x - 4.83500000000004 * x^2 + 0.612400000000001 * y - 0.095350000000002 * y^2 \quad (34)$$

Na equação anterior:

$$\begin{aligned} z &= \% \text{ extração Gd} \\ x &= [\text{HLa}] \\ y &= \text{pH} \end{aligned}$$

A superfície de resposta confirma a influência positiva da variável [HLa] sobre a extração de Gd, indicando que o maior valor de extração Gd é obtido com o maior valor de concentração de ácido láctico. Fixando cada concentração de HLa, a mudança na

variável resposta não é grande ao olhar toda a faixa de pH, por isso [HLA] é o fator mais significativo.

A Figura 4-18 mostra a tabela Anova para a variável resposta “Beta Gd/Eu”, que foi obtida considerando nenhuma interação entre as variáveis (linear x linear ou linear x quadrática).

| ANOVA; Var.:Beta Gd/Eu; R-sqr=.71628; Adj:.55416 (Spreadsheet13) | | | | | |
|--|----------|----|----------|----------|----------|
| 2 3-level factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=.0711583 | | | | | |
| DV: Beta Gd/Eu | | | | | |
| Factor | SS | df | MS | F | p |
| (1)[HLA] L+Q | 0.883633 | 2 | 0.441817 | 6.208924 | 0.085831 |
| (2)pH L+Q | 0.164017 | 2 | 0.082008 | 1.152477 | 0.425265 |
| Lack of Fit | 0.197375 | 4 | 0.049344 | 0.693436 | 0.644433 |
| Pure Error | 0.213475 | 3 | 0.071158 | | |
| Total SS | 1.448092 | 11 | | | |

Figura 4-18 Tabela ANOVA para variável “beta Gd/Eu” com uso de HLa

Como o valor encontrado de F para o Lack of Fit (Falta de ajuste) foi menor que o que valor tabelado de F (por isso não está em vermelho), não há evidência de falta de ajuste do modelo considerando nenhuma interação entre as variáveis. Dessa forma, prosseguiu-se com a geração dos gráficos de Pareto e da superfície de resposta.

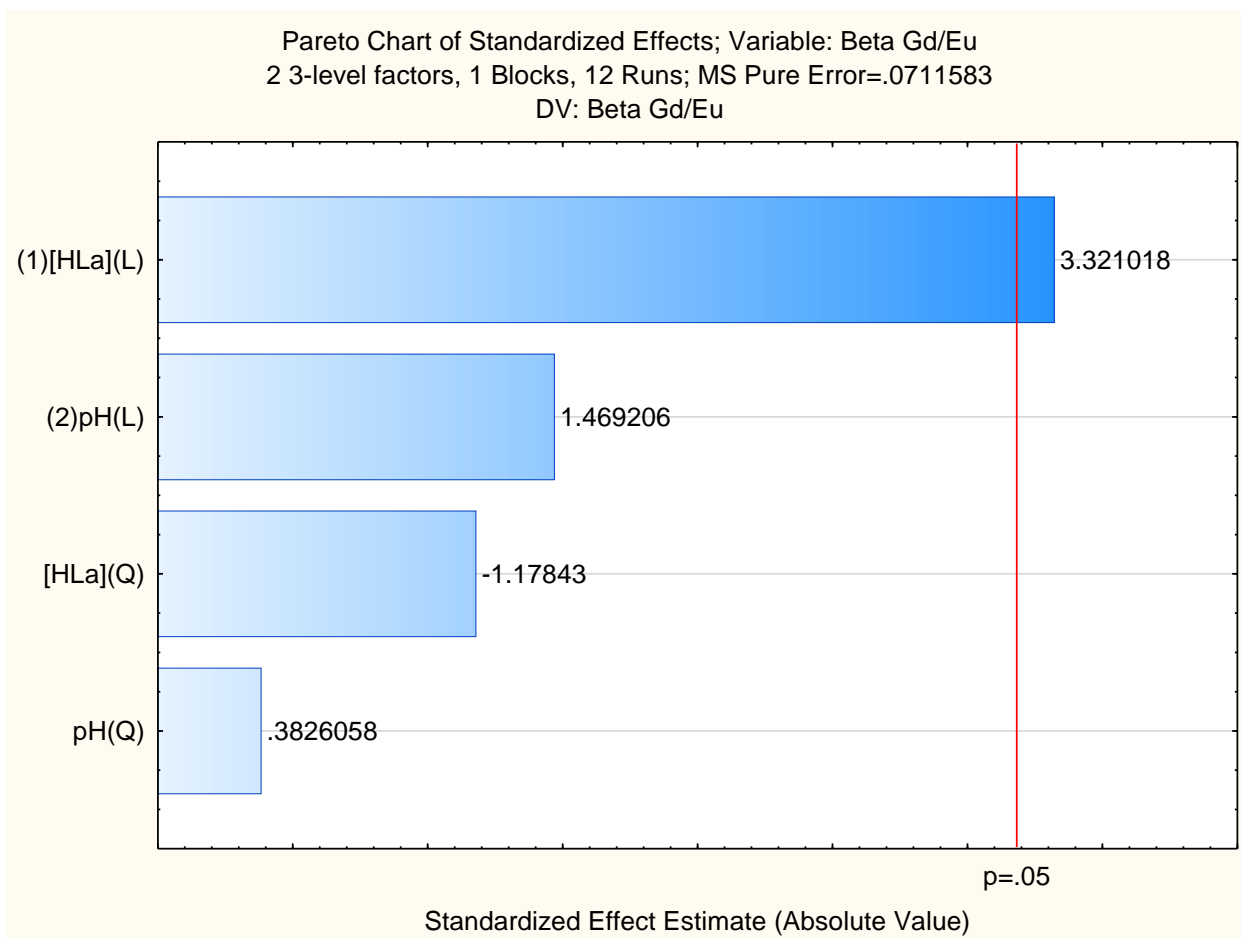


Figura 4-19 Diagrama de Pareto dos efeitos da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação sobre o fator de separação do par Gd/Eu.

A única variável significativa considerando o nível de confiança foi o termo linear da variável “[HLA]”. Foi o termo que mais impactou o fator de separação, com impacto positivo, sugerindo que seu aumento deve aumentar a variável resposta, nesse caso, “Beta Gd/Eu”.

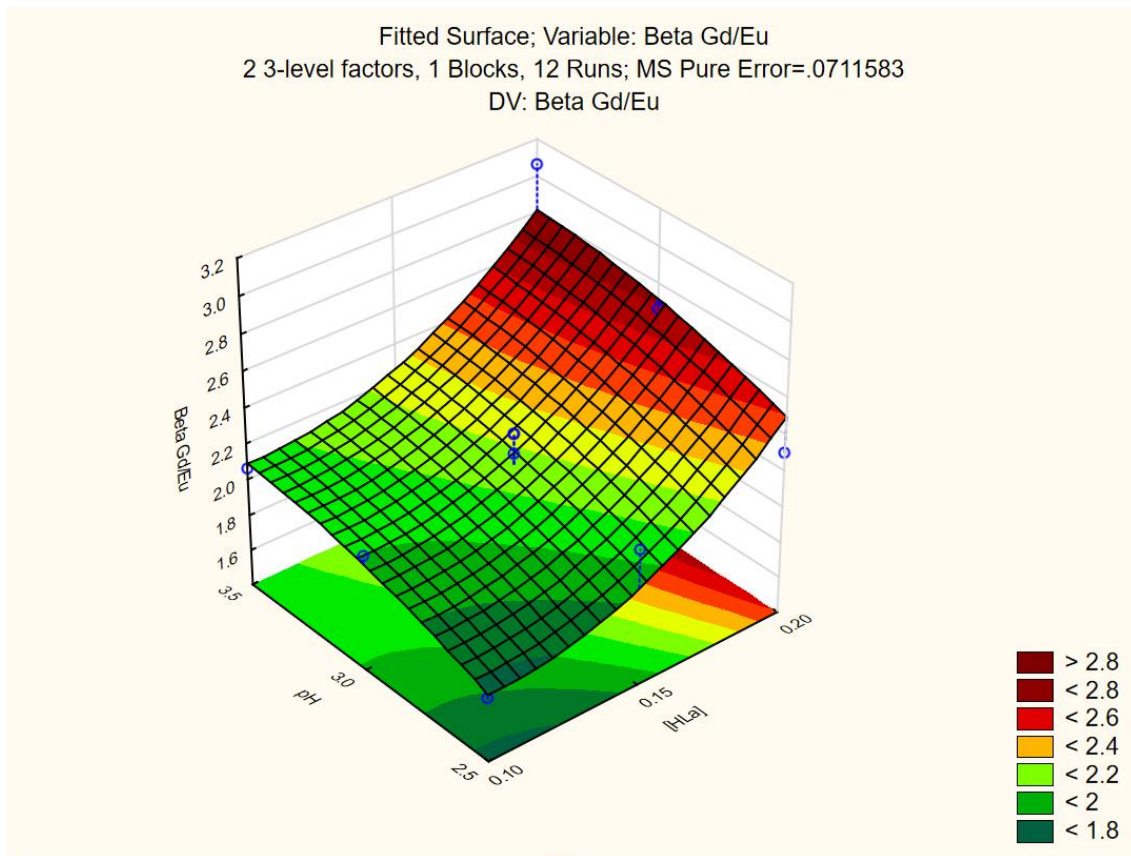


Figura 4-20 Superfície de resposta para o fator de separação do par Gd/Eu em função da concentração de ácido láctico e do pH de alimentação.

A equação empírica obtida que descreve a superfície da figura 4-10 é a equação 35:

$$z = -0.40166666666649 - 15.8666666666666 * x + 76.9999999999998 * x^2 + 1.81999999999999 * y - 0.249999999999998 * y^2 \quad (35)$$

A equação anterior:

$$\begin{aligned} z &= \text{Beta Gd/Eu} \\ x &= [\text{HLa}] \\ y &= \text{pH} \end{aligned}$$

A superfície de resposta confirma a influência positiva da variável [HLa] sobre o fator de separação entre Gd e Eu, indicando que o maior valor desse coeficiente é obtido com o maior valor de concentração de HLa. Fixando cada concentração de HLa,

a mudança na variável resposta não é grande ao olhar toda a faixa de pH, por isso [HLa] é o fator mais significativo.

O ácido láctico no sistema de extração exerce um papel de tampão de pH durante a extração diminuindo o pH e deslocando a reação (1) no sentido direto. Isso favoreceu as 2 variáveis resposta, o percentual de extração de Gd e o coeficiente de separação Gd/Eu.

4.2.4 COMPARAÇÃO ENTRE OS 3 TIPOS DE ENSAIO

A seguir, encontra-se a comparação entre os 3 testes na faixa de pH de trabalho (Figura 4-21 e Figura 4-22). Nos testes a concentração do extratante P507 usada foi a mesma, 0,4275 mol.L⁻¹.

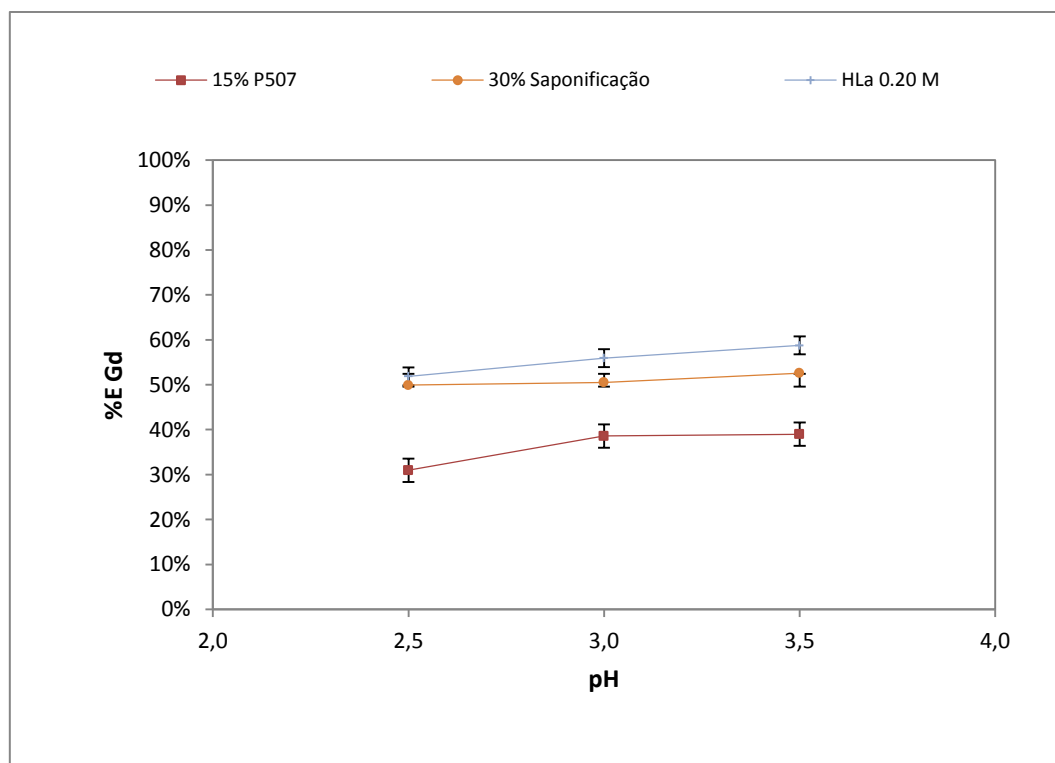


Figura 4-21 Gráfico de percentual de extração de Gd versus pH de alimentação para os 3 tipos de teste.

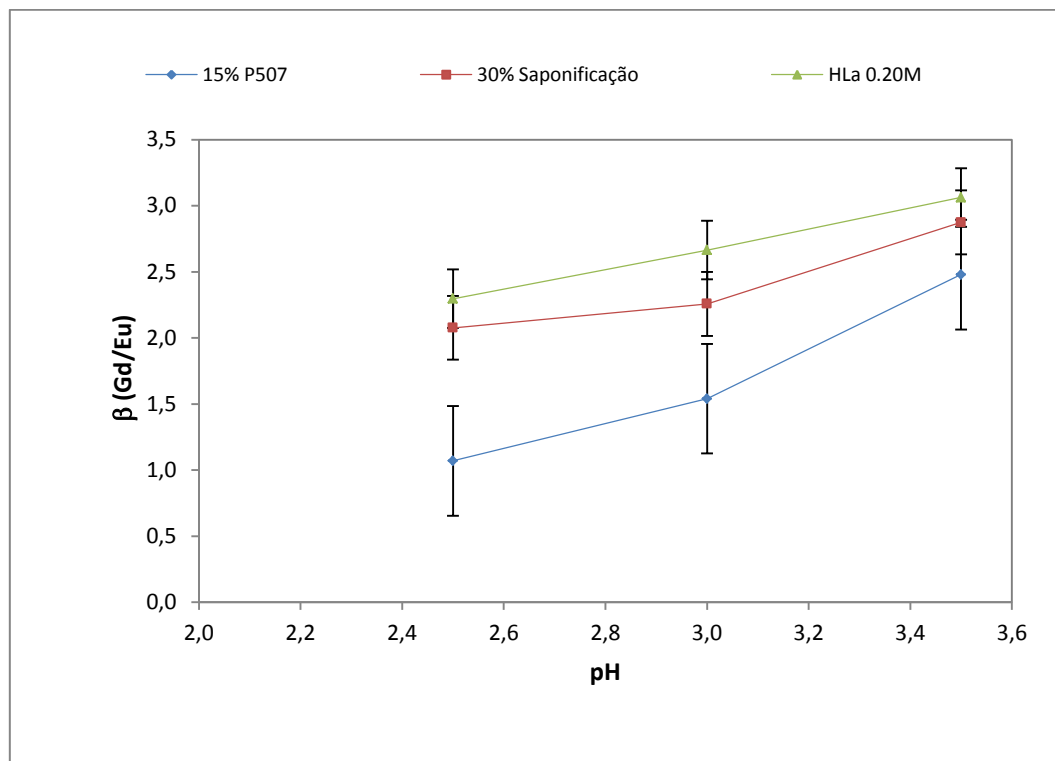


Figura 4-22 Gráfico de fator de separação versus pH de alimentação para os 3 tipos de teste.

Percebe-se que tanto a saponificação (30% de saponificação) quanto a adição do ácido láctico ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$), conjuntamente com o aumento de pH, melhoraram a extração do elemento mais pesado (Gd) (Figura 4-21) e também a separação do par Gd/Eu (Figura 4-22) quando comparados com o teste do extratante sem saponificar e sem adicionar ácido láctico. Quando se adicionou o ácido láctico se obtiveram os melhores resultados; contudo, em alguns pontos os resultados são estatisticamente iguais aos obtidos nos ensaios onde se usou o extratante saponificado. Ou seja, as magnitudes dos efeitos obtidos com a saponificação e com a adição do ácido láctico são similares. O efeito tampão do ácido láctico na fase aquosa, que evita a diminuição drástica do pH durante a extração, e a neutralização parcial do extratante saponificado favoreceram a separação dos elementos de maneira similar nos níveis abordados.

4.3 OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE MCCABE-THIELE PARA EXTRAÇÃO EM BATELADA

A seguir são apresentadas as isotermas de McCabe-Thiele. Optamos pelo pH 3,0 pois no valor de pH 3,5, máximo da faixa em estudo, e concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido

lático, ocorreu a precipitação de complexo de lactato de ETR na solução, o que traria dificuldades para operar em regime contínuo. Utilizando o extratante P507 e a fase aquosa sem aditivos (Figura 4-23) consegue-se extrair teoricamente 84% de Gd, com 15 estágios de extração, numa razão A/O 0,50. Utilizando ácido láctico 0,20 mol.L⁻¹ na fase aquosa (Figura 4-24) pode-se extrair teoricamente 99% de Gd, com 10 estágios de extração, na mesma razão A/O 0,50.

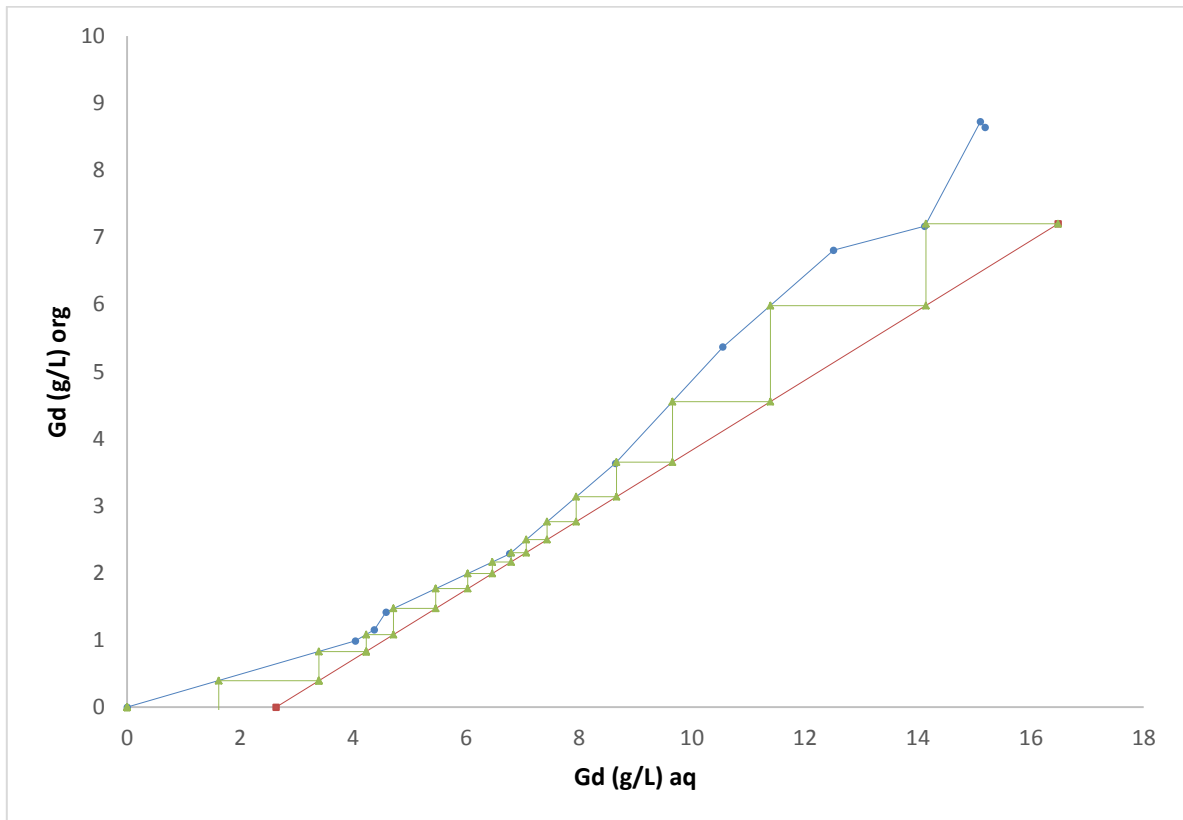


Figura 4-23 Isotherma de extração para Gd em pH 3,0 com razão A/O 0,50 e concentração de alimentação 0,13 mol.L⁻¹

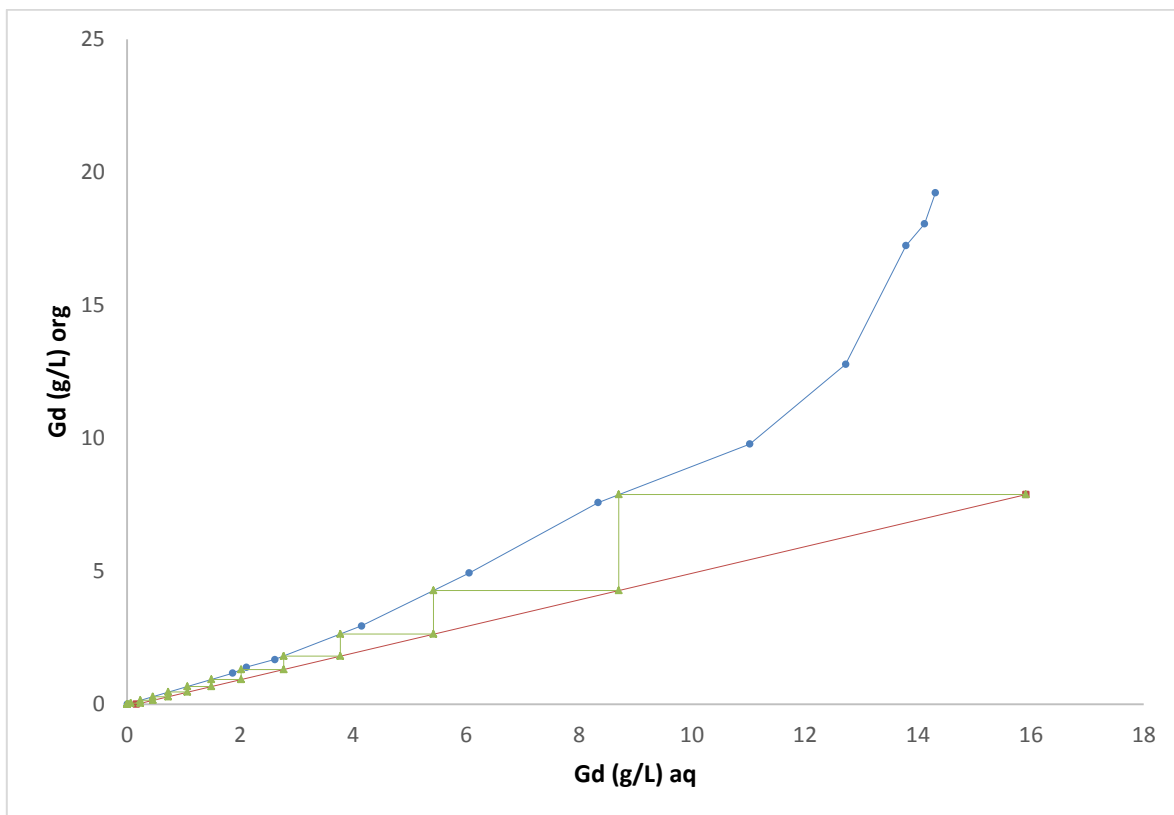


Figura 4-24 Isoterma de extração com ácido láctico $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ para Gd em pH 3,0 com razão A/O 0,50 e concentração de alimentação $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$.

É possível perceber que o uso do ácido láctico melhorou o processo de extração, pois foi possível recuperar mais gadolínio com menos estágios teóricos. O efeito do ácido láctico descrito nos testes anteriores também melhorou a eficiência da extração do elemento mais pesado (Gd), diminuindo o número de estágios necessário em relação à isoterma sem o ácido láctico, considerando mesmo pH do licor de alimentação e a mesma razão A/O. Conseqüentemente no ensaio com ácido láctico se obteve o európio com maior grau de pureza no refinado.

4.4 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DE EU E GD EM REGIME CONTÍNUO

Os resultados de extração nos testes em regime contínuo são mostrados na Figura 4-25. As condições dos testes foram: extratante P507 15% v/v; 15 estágios de separação na unidade sem HLa e 10 estágios na unidade com HLa; pH 3,0 em ambas. Na unidade com HLa a concentração usada do mesmo foi $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração inicial de Eu era $4,86 \text{ g/L}$ e Gd $18,12 \text{ g/L}$

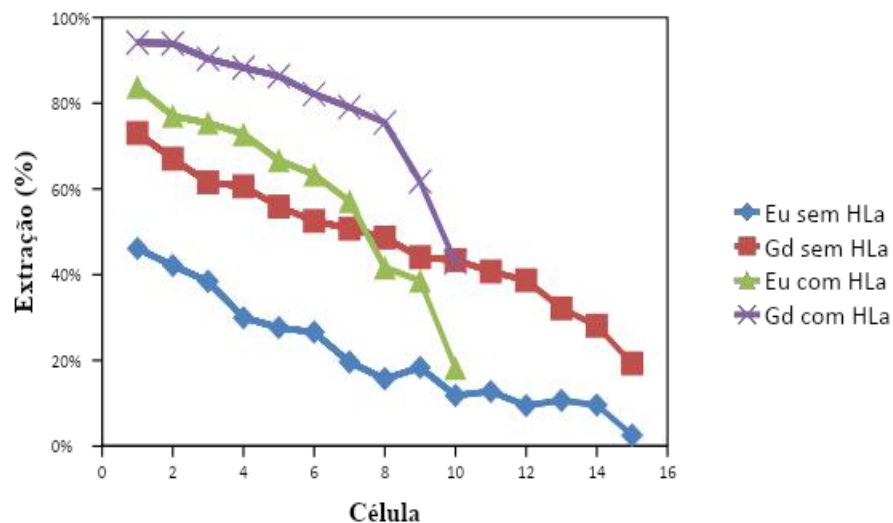


Figura 4-25 Extração (%) dos elementos Gd e Eu por célula nos testes em regime contínuo na unidade mini-piloto, com e sem uso de ácido láctico. Condições dos testes: P507 15% v/v; razão A/O igual a 0,5; 15 estágios de separação (sem HLa) e 10 estágios (com HLa); pH 3,0. Na unidade com HLa a concentração usada foi 0,15 mol.L⁻¹. A concentração inicial de Eu era 4,86 g/L e Gd 18,12 g/L

Pode-se observar que com o uso do ácido láctico na fase aquosa que alimentou a planta mini-piloto obteve-se maiores valores de extração para ambos os elementos gadolínio e európio em praticamente todas as células. Estes resultados podem ser considerados satisfatórios, principalmente na extração do elemento mais pesado, Gd. Uma vez que o ácido láctico agiu como tampão durante a operação da planta, a reação de extração foi favorecida, levando a obtenção de valores altos de percentual de extração.

Para a planta operada sem uso de ácido láctico, os valores de extração para o par de ETRs foram menores, não sendo tão satisfatórios. A reação de extração por si só, sem o auxílio de um agente tamponador, não foi capaz de fornecer valores de percentual de extração tão altos quanto os obtidos na presença do ácido láctico, mesmo operando com mais células, 15 (estágios calculados pelas isotermas de extração).

A Tabela 4-5 mostra um resumo dos dados de extração e fator de separação obtidos em regime contínuo, bem como das concentrações nas fases.

Tabela 4-5 Dados de extração e $\beta_{Gd/Eu}$ dos testes de extração em regime contínuo.

| Planta | Extração (%) | $\beta_{Gd/Eu}$ | Concentração na fase orgânica (g/L) | Concentração na fase aquosa (g/L) |
|---------|------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| sem HLa | Eu - 46,1 ± 6,2 Gd - 73,0 ± 3,7 | 0,31 ± 0,02 | Eu - 1,01 ± 0,15 Gd - 6,38 ± 0,41 | Eu - 2,23 ± 0,22 Gd - 4,44 ± 0,56 |
| com HLa | Eu - 83,8 ± 3,4 Gd - 94,1 ± 0,7 | | 3,08 ± 0,42 | Eu - 1,83 ± 0,12 Gd - 8,17 ± 0,05 |

Pode-se destacar que o uso de HLa aumentou o percentual de extração de ambos os elementos, chegando a 94,7% para Gd e 86,9% para Eu, devido ao fato do ácido láctico favorecer a reação de extração, pois o íon lactato consome os íons H^+ provenientes da extração mantendo o pH do meio como um tampão de pH. O fator de separação também foi mais alto, quando foi adicionado o ácido láctico, chegando a 3,08, indicando que além de aumentar a extração, foi possível uma melhor separação do par Gd/Eu.

4.5 ENSAIOS DE LAVAGEM DO ORGÂNICO CARREGADO

Os efeitos (na forma de gráfico de Pareto, com 95% de confiança) (Figura 4-27) e o gráfico da superfície de resposta (Figura 4-28) referentes ao percentual de lavagem de Eu nos testes de lavagem, em função da concentração da solução de lavagem (que contém Gd) e do pH são mostradas a seguir. As análises a seguir foram obtidas no software Statistica® (StatSoft).

A Tabela 4-6 resume os resultados obtidos, que foram usados nas análise estatísticas.

Tabela 4-6 Resumo de resultados testes de lavagem da fase orgânica obtida do teste de extração. Foram analisadas faixas de pH e concentração de Gd na solução de lavagem.

| Ensaio | [Gd2O3] g/L | pH | % Lavagem | |
|--------|-------------|-----|-----------|-----------------|
| | | | (Eu) | β (Eu/Gd) |
| 1 | 2,5 | 0,5 | 34,37% | 1,00 |
| 2 | 2,5 | 1,0 | 18,41% | 0,51 |
| 3 | 2,5 | 1,5 | 9,12% | -0,23 |
| 4 | 4,0 | 0,5 | 35,61% | 0,98 |
| 5 | 4,0 | 1,0 | 24,46% | 0,57 |
| 6 | 4,0 | 1,5 | 13,18% | -0,32 |
| 7 | 5,5 | 0,5 | 37,53% | 0,96 |
| 8 | 5,5 | 1,0 | 22,67% | 0,37 |
| 9 | 5,5 | 1,5 | 16,48% | -0,14 |
| 10 | 4,0 | 1,0 | 23,91% | 0,58 |
| 11 | 4,0 | 1,0 | 23,78% | 0,60 |
| 12 | 4,0 | 1,0 | 23,78% | 0,58 |
| | | | desvio | desvio |
| | | | 0,08% | 0,013 |

A Figura 4-26 mostra a tabela Anova para a variável resposta “% Lavagem Eu”, que foi obtida considerando nenhuma interação entre as variáveis (linear x linear ou linear x quadrática).

ANOVA; Var.: % Lavagem Eu; R-sqr=.98524; Adj.:.97343 (Spreadsheet13)
 2 3-level factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=.0000151
 DV: % Lavagem Eu

| Factor | SS | df | MS | F | p |
|--------------------|----------|----|----------|----------|----------|
| (1)[Gd2O3] g/L L+Q | 0.004219 | 2 | 0.002109 | 139.457 | 0.059771 |
| (2)pH L+Q | 0.079945 | 2 | 0.039972 | 2642.800 | 0.013753 |
| Lack of Fit | 0.001243 | 4 | 0.000311 | 20.537 | 0.163839 |
| Pure Error | 0.000015 | 1 | 0.000015 | | |
| Total SS | 0.085185 | 9 | | | |

Figura 4-26 Tabela ANOVA para variável “% Lavagem de Eu” em função do pH e concentração da solução de lavagem

Como o valor encontrado de F para o Lack of Fit (Falta de ajuste) foi menor que o que valor tabelado de F (por isso não está em vermelho), não há evidência de falta de ajuste do modelo considerando nenhuma interação entre as variáveis. Dessa forma, prosseguiu-se com a geração dos gráficos de Pareto e da superfície de resposta.

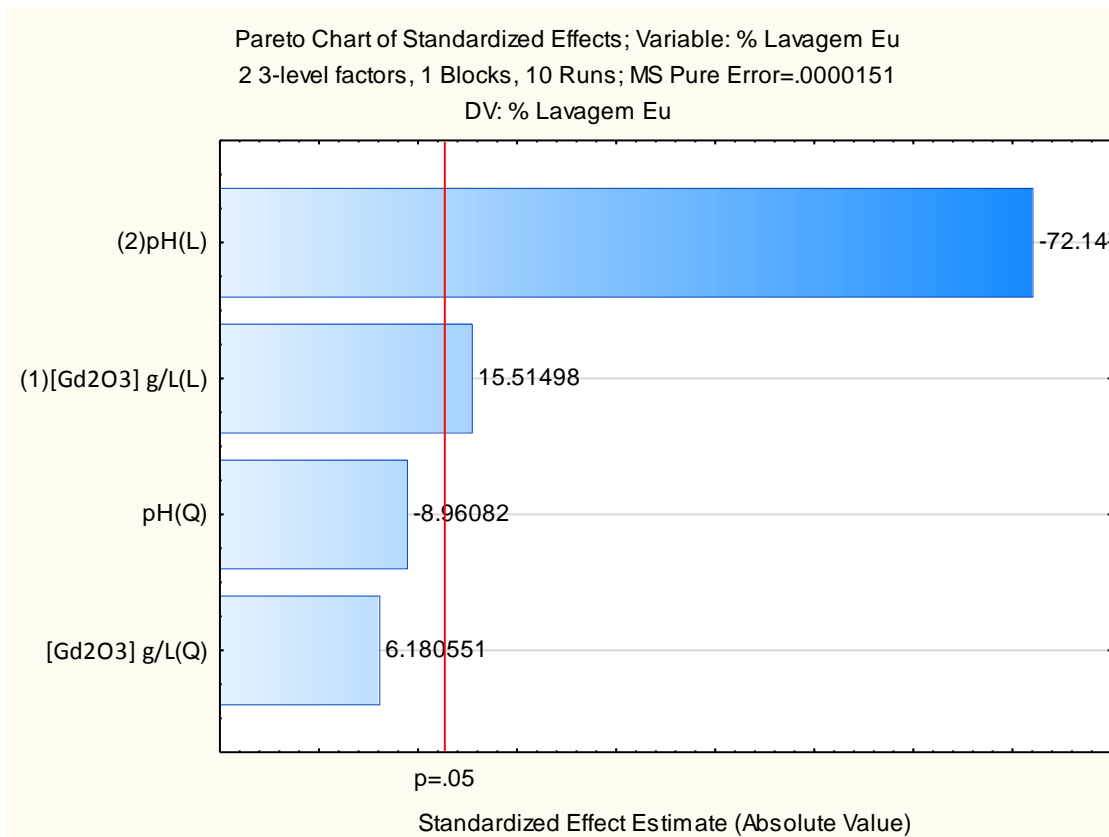


Figura 4-27 Diagrama de Pareto dos efeitos de pH e da concentração da solução de lavagem sobre o percentual de lavagem de Eu.

As únicas variáveis significantes considerando o nível de confiança foram o termo linear da variável “pH” e o termo linear da variável “[Gd₂O₃]” (concentração de óxido de gadolínio na solução de lavagem). O pH foi o termo que mais impactou esse teste, com impacto negativo, sugerindo que seu aumento deve diminuir o valor da a variável resposta, nesse caso, “% lavagem de Eu”. A concentração de Gd na solução de lavagem teve impacto positivo, então o seu aumento indica que a o percentual de lavagem de Eu também aumentaria.

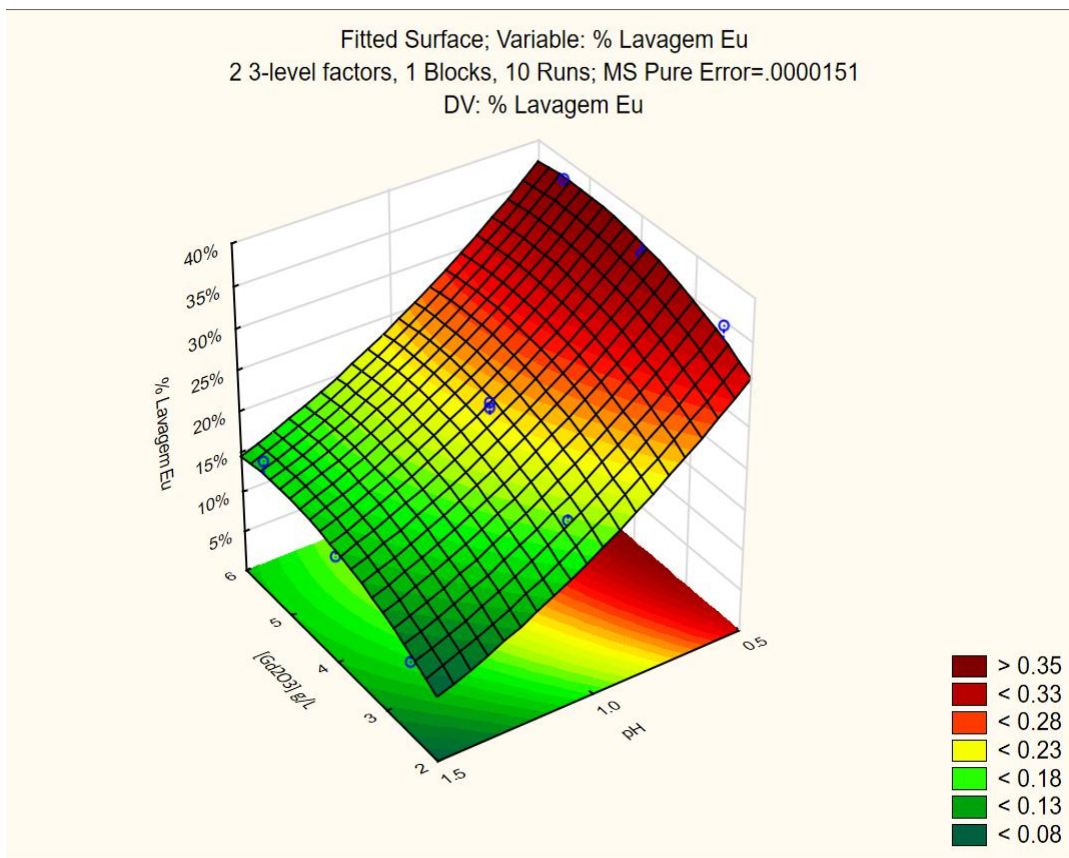


Figura 4-28 Superfície de resposta para o percentual de lavagem de Eu em função do pH e da concentração da solução de lavagem.

A equação empírica obtida que descreve a superfície da figura 4-26 é a equação 36:

$$z = 0.3742626984127 + 0.072371428571427 * x - 0.0069936507936506 * x^2 - 0.41161428571428 * y + 0.091257142857139 * y^2 \quad (36)$$

Na equação anterior:

$$z = \% \text{ Lavagem Eu}$$

$$x = \text{pH}$$

$$y = [\text{Gd}_2\text{O}_3] \text{g/L}$$

A superfície de resposta confirma a influência negativa da variável pH sobre a lavagem de Eu, indicando que o maior valor de lavagem de Eu é obtido com o menor valor de pH. Fixando cada valor de pH, a mudança na variável resposta não é grande ao observar toda a faixa concentração de Gd na solução de lavagem, por isso o pH é o fator mais significativo.

O contato da fase orgânica carregada com uma solução aquosa ácida composta pelo elemento mais pesado (Gd) favorece a troca de Eu pelo Gd da solução, removendo-o da fase orgânica para a aquosa.

A Figura 4-29 mostra a tabela Anova para a variável resposta “Beta Gd/Eu”, que foi obtida considerando nenhuma interação entre as variáveis (linear x linear ou linear x quadrática).

| ANOVA; Var.:Beta Eu/Gd; R-sqr=.98123; Adj:.96622 (Spreadsheet13) | | | | | |
|--|----------|----|----------|----------|----------|
| 2 3-level factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Pure Error=.00005 | | | | | |
| DV: Beta Eu/Gd | | | | | |
| Factor | SS | df | MS | F | p |
| (1)[Gd2O3] g/L L+Q | 0.002218 | 2 | 0.001109 | 22.18 | 0.148483 |
| (2)pH L+Q | 2.235151 | 2 | 1.117576 | 22351.51 | 0.004730 |
| Lack of Fit | 0.042807 | 4 | 0.010702 | 214.04 | 0.051215 |
| Pure Error | 0.000050 | 1 | 0.000050 | | |
| Total SS | 2.283360 | 9 | | | |

Figura 4-29 Tabela ANOVA para variável “Beta Gd/Eu” em função do pH e concentração da solução de lavagem.

Como o valor encontrado de F para o Lack of Fit (Falta de ajuste) foi menor que o que valor tabelado de F (por isso não está em vermelho), não há evidência de falta de ajuste do modelo considerando nenhuma interação entre as variáveis. Dessa forma, prosseguiu-se com a geração dos gráficos de Pareto e da superfície de resposta (Figura 4-30 e Figura 4-31).

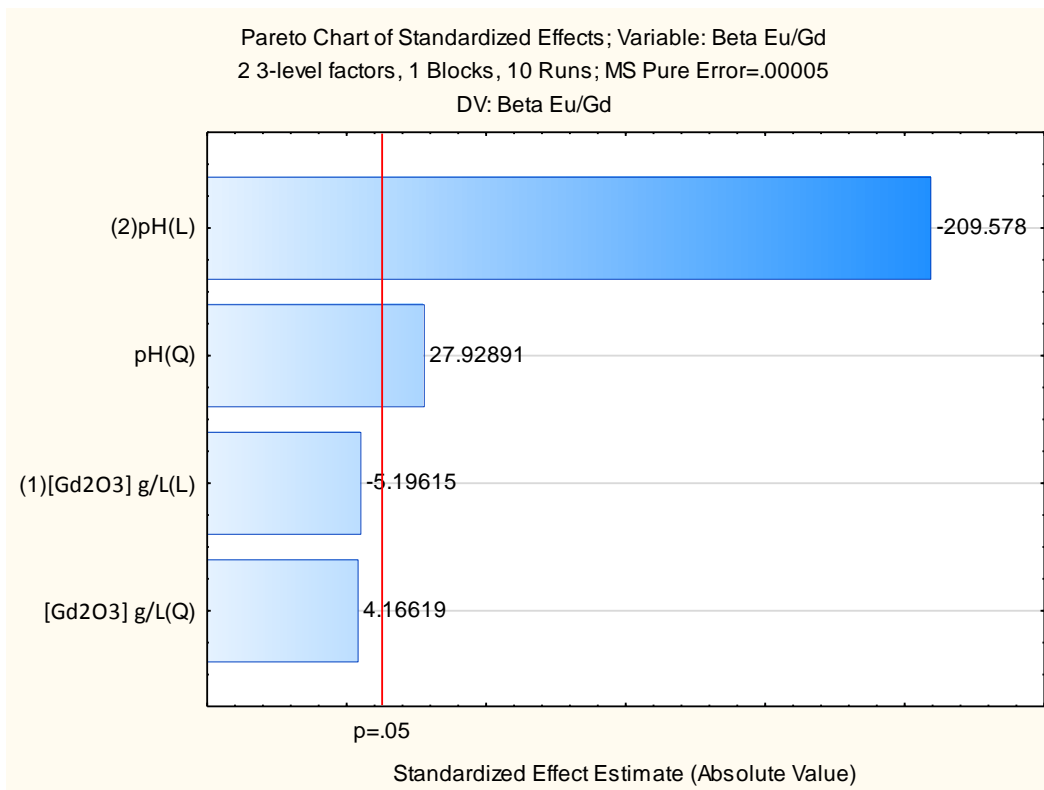


Figura 4-30 Diagrama de Pareto dos efeitos de pH e concentração da solução de lavagem sobre o coeficiente de separação Eu/Gd.

As únicas variáveis significantes considerando o intervalo de confiança foram o termo linear e o termo quadrático da variável “pH”. O pH foi o termo que mais impactou esse teste, com impacto negativo (linear) e positivo (quadrático), sugerindo que seu aumento deve diminuir o valor da a variável resposta, nesse caso, o coeficiente de separação entre Eu e Gd (Beta Eu/Gd). A influência do termo quadrático fica mais evidente com a superfície de resposta.

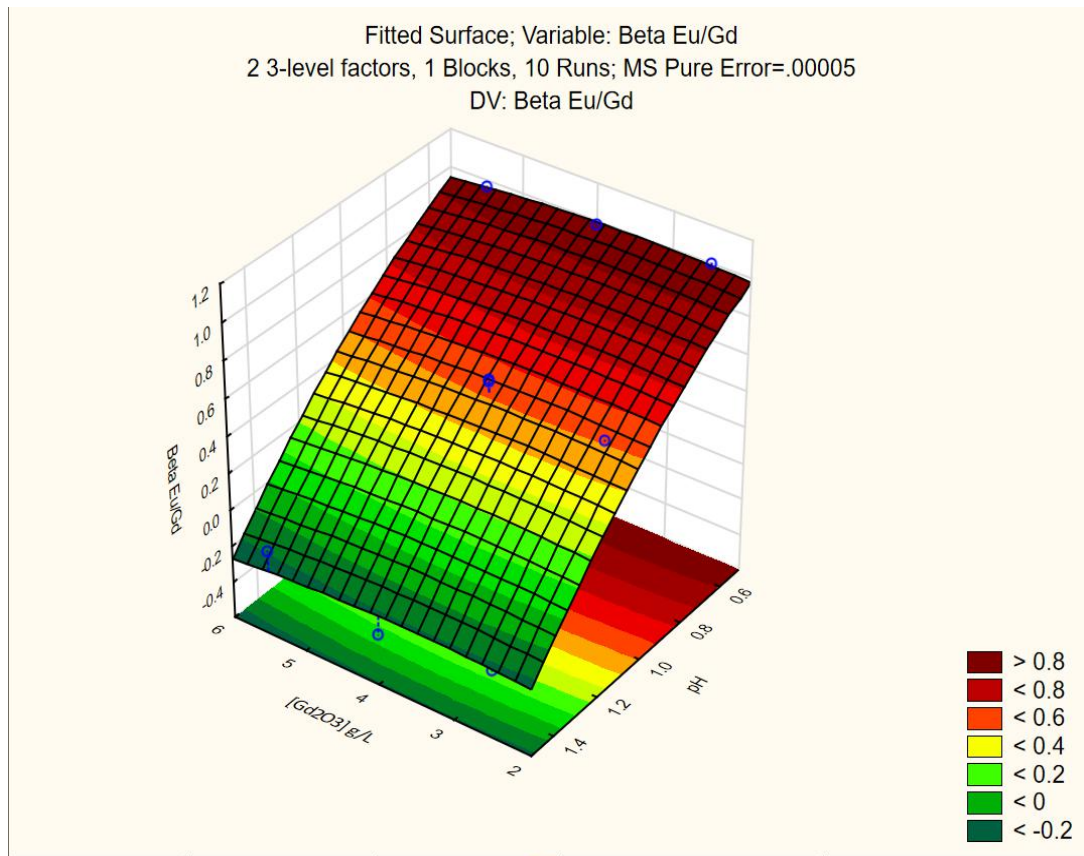


Figura 4-31 Superfície de resposta para o fator de separação Eu/Gd em função de pH e concentração de solução de lavagem.

A equação empírica obtida que descreve a superfície da figura 4-26 é a equação 37:

$$z = 1.1128571428571 + 0.058571428571432 * x - 0.008571428571429 * x^2 - 0.17571428571429 * y - 0.51714285714285 * y^2 \quad (37)$$

Na equação anterior:

$$z = \text{Beta Gd/Eu}$$

$$x = \text{pH}$$

$$y = [\text{Gd}_2\text{O}_3] \text{g/L}$$

A superfície de resposta confirma a influência negativa do termo linear da variável pH sobre a separação de Eu e Gd, indicando que o maior valor de lavagem de Eu é obtido com o menor valor de pH. Fixando cada valor de pH, a mudança na variável resposta não é grande ao observar toda a faixa concentração de Gd na solução de lavagem, dessa forma, pode-se inferir que o pH é o fator mais significativo. Entretanto, é

possível perceber uma leve mudança de curvatura ao longo da faixa de pH, com concavidade voltada para baixo, confirmado pelo coeficiente negativo no termo x da equação da superfície de resposta.

4.6 OBTENÇÃO DE ISOTERMA DE MCCABE-THIELE PARA LAVAGEM DO EURÓPIO

Na Figura 4-32 é mostrada a isoterma de lavagem de Eu utilizando fase orgânica carregada produzida na etapa de extração.

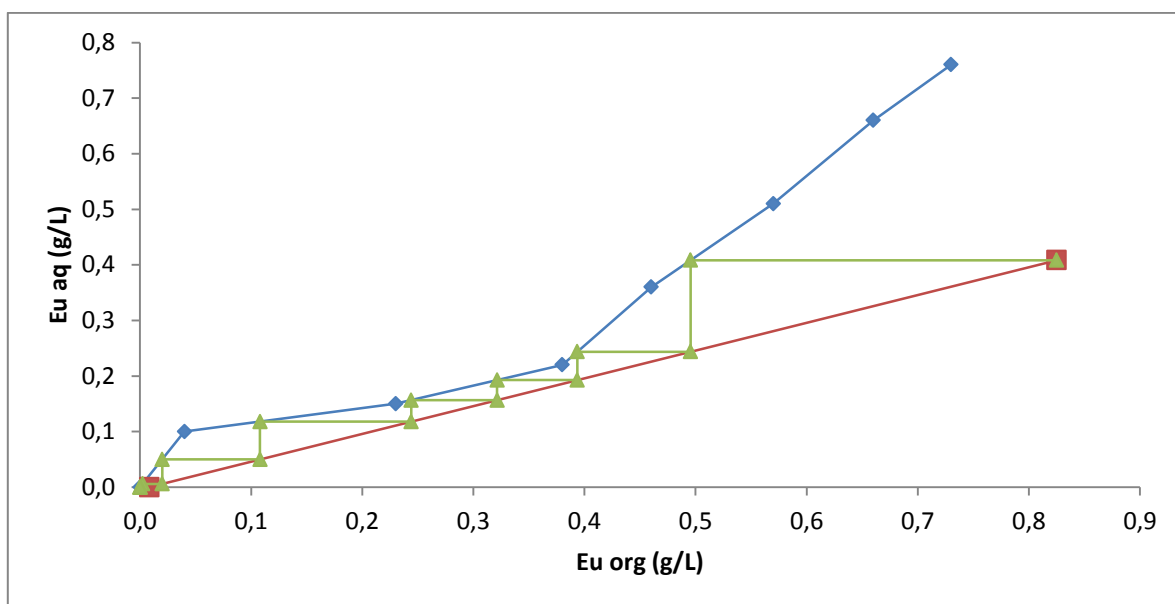


Figura 4-32 Isoterma de lavagem de Eu. Orgânico carregado: Eu 0,82 g.L⁻¹ e Gd 2,99 g.L⁻¹; pH 1,0; concentração de ácido láctico 0,3 mol.L⁻¹, razão A/O igual a 2,0; Gd₂O₃ 5,5 g.L⁻¹ na solução de lavagem e 6 estágios teóricos de separação.

Observa-se que é possível lavar da fase orgânica 99,1% de Eu, efetuando a lavagem com 6 estágios teóricos com uma razão A/O igual a 2. O uso de Gd₂O₃ 5,5 g.L⁻¹ na solução aquosa de lavagem favorece a migração de Eu para a fase aquosa, ou seja, favorece a lavagem de Eu. Pois, Gd é o elemento mais pesado e tende a migrar favoravelmente para a fase orgânica.

4.7 EXTRAÇÃO E LAVAGEM CONSECUTIVA

Foram definidas as retiradas de alíquotas para análise em dois momentos, primeiramente com 5 horas de operação, momento em que teoricamente o estado estacionário é alcançado; posteriormente com 8 horas de operação, momento final do teste, totalizando 8 horas de operação. Além disso, ao final dessa etapa, os volumes de

fase orgânica e aquosa que circularam na unidade foram medidos, sendo 5,07 litros de aquoso na extração, 38,64 litros de aquoso na lavagem e 20,40 litros de orgânico, levando-se a concluir que a razão A/O operacional foi 0,25 para a etapa de extração e 1,89 para a etapa de lavagem.

Teoricamente, o estado estacionário seria atingido em cerca de três 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 cinco 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 (8 horas de operação)

Os resultados de extração acumulada de Eu e Gd na etapa de extração (Figura 4-33) e extração de Gd e lavagem de Eu na etapa de lavagem (Figura 4-34) para a unidade que operou as duas etapas (extração + lavagem) em sequência.

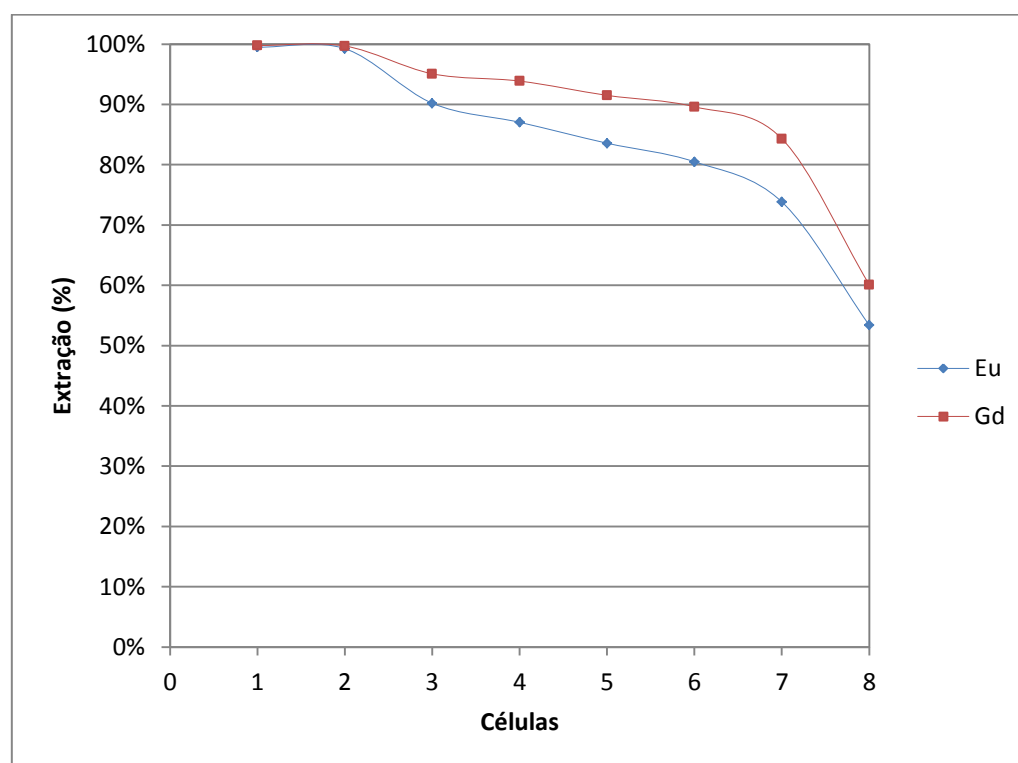


Figura 4-33 Extração (%) dos elementos Gd e Eu por célula na etapa de extração em regime contínuo na unidade mini-piloto (extração+lavagem), com uso de ácido láctico. Razão A/O 0,25; pH 3,0; concentração de ácido láctico igual a 0,2 mol.L⁻¹.

Os valores de extração, fator de separação e das concentrações de Eu e Gd nas correntes orgânica e aquosa da etapa de extração são apresentadas na Tabela 4-7.

Tabela 4-7 Dados da etapa de extração e $\beta_{Gd/Eu}$ dos testes de extração + lavagem em regime contínuo.

| Etapa | Extração (%) | $\beta_{Gd/Eu}$ | Concentração na fase orgânica (g/L) | Concentração na fase aquosa (g/L) |
|----------|--------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Extração | Eu – 99,5 | 1,96 | Eu – $1,25 \pm 0,02$ | Eu – $0,43 \pm 0,06$ |
| | Gd – 99,7 | | Gd – $4,94 \pm 0,07$ | Gd – $0,05 \pm 0,01$ |

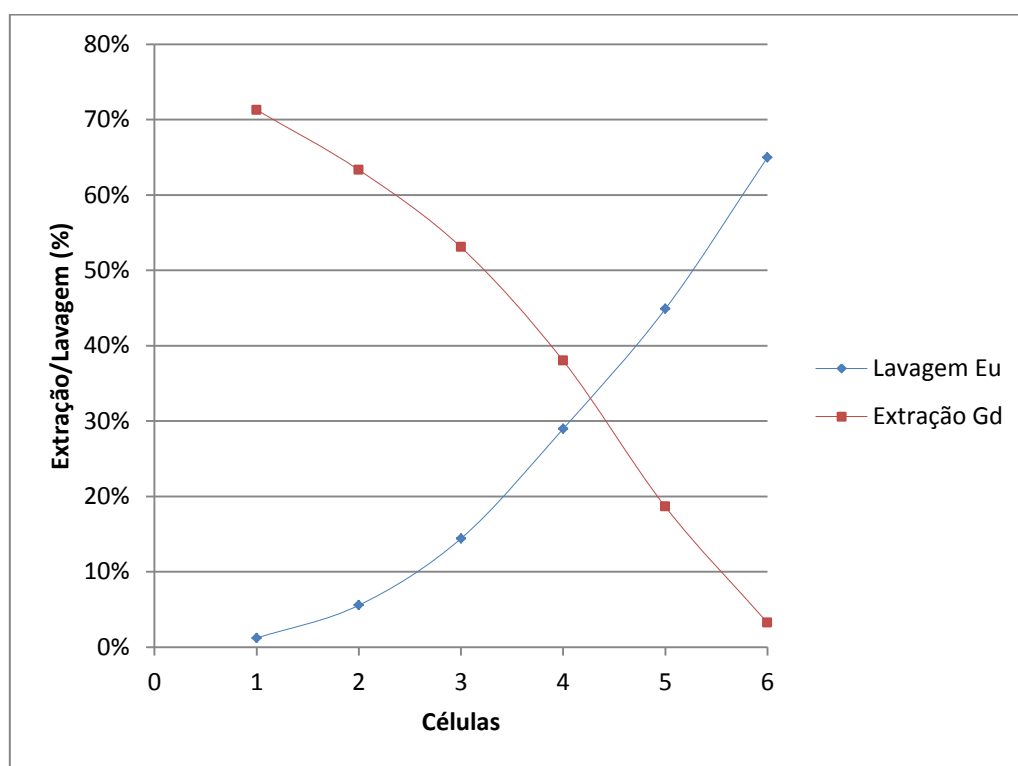


Figura 4-34 Lavagem e Extração (%) dos elementos Gd e Eu por célula na etapa de lavagem em regime contínuo na planta mini-piloto (extração + lavagem), com uso de ácido láctico $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$. Razão A/O 1,89; pH 1,0; Gd_2O_3 $5,5 \text{ g.L}^{-1}$ na solução de lavagem.

Observa-se na Figura 4-34 que foi possível extrair quase totalmente os dois elementos na primeira etapa, tanto Gd quanto Eu, cujos percentuais de extração acima de 99% com fator de separação igual a 1,96. Estes resultados refletem os previstos pela isoterma de extração de Gd. Na etapa de lavagem, destaca-se que o elemento mais pesado Gd (também presente na solução de lavagem) não foi lavado e, além disso, teve sua concentração aumentada na fase orgânica, ou seja, o Gd presente na solução de lavagem foi extraído até 71,3%. Por outro lado, o elemento Eu foi lavado em 64,98%, bem abaixo do

desejado e previsto pela isoterma de lavagem de Eu obtida usando os pontos de equilíbrio pelo teste em batelada. O coeficiente de separação dos elementos foi de 1,32, o que reforça a dificuldade de separar esse par de elementos, já que é um valor próximo de 1.

4.8 ISOTERMA DE LAVAGEM A PARTIR DO TESTE CONTÍNUO DE EXTRAÇÃO+LAVAGEM

Com intuito de definir a configuração de uma planta de lavagem capaz de realizar a lavagem completa da fase orgânica do elemento Eu, foi construída uma nova isoterma cujos pontos são os valores das concentrações de európio nas fases aquosa e orgânica das soluções presentes nas células de lavagem cujos resultados foram apresentados na seção 4.7. Na Figura 4-35 é mostrada a isoterma assim como a reta de operação e o número de estágios necessários para lavar o európio obtidos usando a metodologia de McCabe-Thiele.

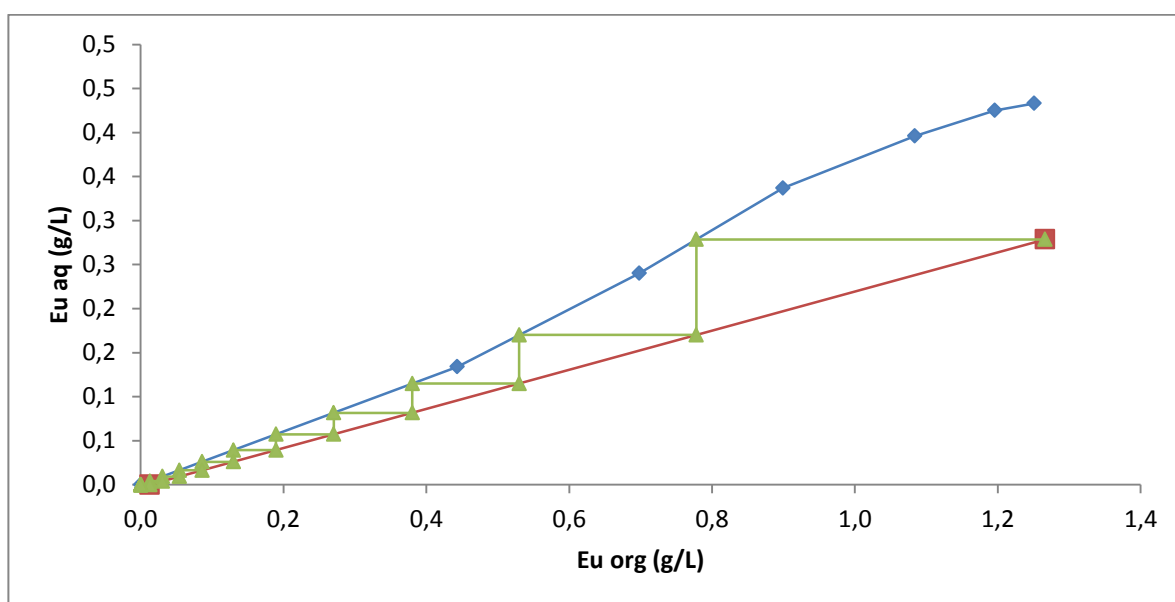


Figura 4-35 Isoterma de lavagem de Eu obtida com pontos de equilíbrio do teste contínuo de extração+lavagem. Condições: fase orgânica carregada obtida na extração- Eu $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ e Gd $4,89 \text{ g.L}^{-1}$; pH 1,0; concentração de ácido láctico $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, razão A/O igual a 4,5; Gd_2O_3 $5,5 \text{ g.L}^{-1}$ na solução de lavagem e 10 estágios teóricos de separação.

Observa-se que para lavar da fase orgânica 99% de Eu presente na fase orgânica carregada em concentração de $1,7 \text{ g.L}^{-1}$, seria necessário efetuar a lavagem com 10 estágios teóricos com uma razão A/O igual a 4,5. O uso de Gd_2O_3 $5,5 \text{ g.L}^{-1}$ na solução aquosa de lavagem favorece a migração de Eu para a fase aquosa, ou seja, favorece a lavagem de Eu. Pois, Gd é o elemento mais pesado e tende a migrar favoravelmente para a fase orgânica. Além disso, percebe-se que os parâmetros obtidos com essa isoterma com

pontos do teste contínuo diferem da isoterma de lavagem elaborada em batelada para Eu.

Neste trabalho não realizamos a etapa de lavagem em regime contínuo nas novas condições e parâmetros definidos a partir da nova isoterma de lavagem por falta de tempo.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho abordou a separação de Gd/Eu usando o extratante P507 empregando o ácido láctico como complexante dos ETRs em licor sintético contendo Eu e Gd.

Observou-se que o aumento do pH de alimentação favoreceu a reação de extração e a separação dos elementos Eu e Gd em batelada. A saponificação também melhorou o processo, mas a adição de ácido láctico mostrou resultados levemente maiores e, por ser menos agressivo ambientalmente, foi empregado para levantamento das isotermas de extração. Então, a concentração de ácido láctico escolhida foi $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ e em pH 3,0.

De acordo com as isotermas de extração em batelada obtidas, 10 estágios teóricos permitiriam extração de 99% de Gd contra 15 estágios para recuperar 84% de Gd para o ensaio sem aditivos, ambos com razão A/O igual a 0,5. O uso do ácido láctico mostrou ser uma alternativa promissora para o processo de separação dos elementos Gd/Eu. Nos testes em regime contínuo, os percentuais de extração alcançados foram 94,7% para Gd com uso do HLa ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) e 75,7% para Gd sem uso do ácido; apesar de serem mais baixos do que os valores previstos pelas isotermas em batelada, podem ser considerados resultados satisfatórios.

Nos testes de lavagem da solução orgânica carregada de Eu e Gd, foram definidas as melhores condições: concentração de óxido de gadolínio, concentração de ácido láctico e pH da solução aquosa de lavagem. As melhores condições encontradas foram 6 g.L^{-1} de Gd_2O_3 , em pH 1,0 e concentração de HLa $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

Além disso, obtemos a isoterma de lavagem do európio em batelada, e a partir desta definimos que para lavar 99% de Eu, nas condições descritas acima eram necessários empregar 6 estágios teóricos de lavagem e uma razão A/O igual a 2,0. Na operação da planta (extração + lavagem), conseguiu-se extração de 99,8% de Gd e lavagem de 65% de Eu. O valor de lavagem de Eu não foi o esperado (99%).

Foi um grande ganho perceber a importância das tecnologias de separação dos ETRs e também suas aplicações, uma vez que podem ser estratégicos para a economia de um país. O Brasil possui pesquisas importantes nessa área, mas ainda é necessário evoluir para que se tenha um impacto concreto na comunidade científica e, para isso, é fundamental que haja mais incentivos à pesquisa científica de ponta no país.

6. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros relacionados com o estudo de separação de Eu/Gd recomenda-se realizar a lavagem do európio empregando uma planta de 10 estágios e razão A/O 4,5. A configuração desta planta de lavagem permite a lavagem completa do Európio, segundo a isoterma de lavagem de Eu elaborada com os pontos de equilíbrio obtidos no ensaio de extração + lavagem em regime contínuo.

7. REFERÊNCIAS

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

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

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 Quimica, , 1 out. 2019.

GOMES R 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, pp 460–465, 2017.

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earth**, First Edition, CRC Press Taylor&Francis Group, 2004.

HULEATT, M. Rare Earth Elements 2019. **Australian Resource Reviews**, Australia, p. 5, 2019. Disponível em: <https://d28rz98at9flks.cloudfront.net/130434/130434_00_1.pdf>. Acesso em 27 de abril, 2021.

KINNUNEN, J.; WENNERSTRAND, B. Some further applications of xylenol orange as an indicator in the EDTA titration. **Chem. Anal.**, vol. 46 p. 92-93, 195

RITCEY, G. M. Solvent extraction: principles and application to process metallurgy. 2nd ed. Ottawa, Canada: G.M. **Ritcey and Associates Incorporates**, 2006. V. 2., p. 423-452.

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**. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2020.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries**. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: 2021.

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. **Brazilian Journal of Development**, Brasil, v6, no6, 2020.

WARADE, A.; GAIKWAD, R.; SPAKAL, R. e SAPKAL, V. (2011). **Simulation of Multistage Countercurrent Liquid-Liquid Extraction**. Leonardo Journal of Sciences, n. 20, pag. 79-94

ZHANG, J; ZHAO, B. **Separation hidrometallurgy of rare earth elements**. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.