



**Avaliação do desempenho dos extratantes
Cyanex 572 e Cyanex 272 na extração de
terras-raras leves e pesadas**

João Victor de Moraes Silva

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

**Professora Lídia Yokoyama, D.Sc.
Pesquisadora Marisa Nascimento, D.Sc.**

Março de 2022

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS EXTRATANTES CYANEX 572 E CYANEX 272 NA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS LEVES E PESADAS

João Victor de Moraes Silva

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Carlos Alberto das Chagas Junior, D.Sc.

Paulo Sergio Soares, D.Sc.

Felipe Sombra dos Santos, D.Sc.

Orientado por:

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Marisa Nascimento, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2022

Silva, João Victor de Moraes.

Avaliação do desempenho dos extratantes Cyanex 572 e Cyanex 272 na extração de terras-raras leves e pesadas/ João Victor de Moraes Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022

xii, 77 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022. Orientadores: Lídia Yokoyama e Marisa Nascimento.

1. Terras-raras. 2. Extração. 3. Sinergia. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Lídia Yokoyama e Marisa Nascimento. I. Avaliação do desempenho dos extratantes Cyanex 572 e Cyanex 272 na extração de terras-raras leves e pesadas.

Agradecimentos

Nesta seção, presto meus mais cordiais e sinceros agradecimentos a todos que colaboraram na realização deste trabalho. E não poderia começar de outra maneira a não ser agradecer à Elizabeth Rosa. Mãe, muito obrigado por todo apoio que você me concedeu, desde minha infância até os dias de hoje. Obrigado por sempre me incentivar no caminho da educação, por me encaminhar nas melhores escolhas e por acreditar em mim. Sem você do meu lado me apoiando nas mais diversas formas, este trabalho definitivamente não seria realizado.

Ao meu pai, Mario Sergio, gostaria de registrar aqui meu agradecimento por todos os conselhos e conversas. Obrigado por sempre acreditar na realização deste sonho, e por me apoiar durante essa jornada. Você sempre permanecerá presente na minha memória e na de todos que o amam.

Aos meus irmãos, Mario Júnior, Hugo Moraes, e Kelly Resende. Júnior, obrigado por sempre me incentivar à leitura e cultura, e por me despertar a curiosidade sobre a natureza. Hugo, agradeço por todos os momentos de descontração e companheirismo, que foram importantes nas etapas mais tensas da graduação. Kelly, muito obrigado por seu carinho e suas palavras belas e reconfortantes.

Isabella Correia, não poderia deixar de agradecer por sua disposição em me auxiliar a expor minhas ideias, que poderiam permanecer confusas sem sua ajuda. Mas, muito além disso, obrigado por estar sempre presente, por me dar suporte e estar disposta a me ouvir quando preciso. Obrigado por sua companhia e afeto não só nos momentos mais necessários, mas em todos eles.

Agradeço a todos os colaboradores do Centro de Tecnologia Mineral, e às minhas orientadoras Dra. Marisa Nascimento e Dra. Lídia Yokoyama. Marisa, obrigado por toda a paciência em me acompanhar neste trabalho, e por estar sempre disposta a me ajudar com minhas dúvidas e curiosidades. Ademais, obrigado, Willen Braz, por toda a sua parceria e colaboração no laboratório.

Por fim, gostaria de agradecer aos professores, à família, aos amigos, e a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. A todos vocês aqui citados: saibam que, sem vocês, este trabalho não seria possível.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AValiação DO DESEMPENHO DOS EXTRATANTES CYANEX 572 E CYANEX 272 NA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS LEVES E PESADAS

João Victor de Moraes Silva

Março, 2022

Orientadores: Professora Lídia Yokoyama, D.Sc.

Pesquisadora Marisa Nascimento, D.Sc.

Elementos de número atômico 57 a 71, juntos de ítrio e escândio, constituem os classificados como elementos terras-raras. Tais elementos possuem destacada aplicação tecnológica, como o uso na produção de veículos elétricos, na geração de energia eólica, e na fabricação de equipamentos utilizados na medicina. A demanda mundial por estes elementos tende a aumentar devido a, por exemplo, a busca por fontes de energia renováveis e novos materiais com propriedades especiais. A China, atualmente, detém grandes reservas de minerais de terras-raras, assim como a maior produção mundial. Isso pode causar uma dependência do mercado internacional, caso a competitividade no setor de terras-raras não seja aumentada. Na natureza os elementos terras-raras ocorrem na forma de minerais, os quais estão contidos em minérios que precisam ser processados e extraídos para obtenção dos elementos nas suas formas puras. Entre as etapas desse processo pode-se citar a extração por solventes, que é um método de separação muito utilizado industrialmente, e é estudado no presente trabalho. O objetivo do estudo foi determinar o comportamento de extração de Cyanex 572 e Cyanex 272, puros e misturados, sobre dois pares de elementos terras-raras: itérbio-lutécio e neodímio-praseodímio. A pesquisa foi desenvolvida em uma faixa de pH que variou de 0,25 a 2,0. A concentração total de extratantes utilizada foi mantida em 30%, e as soluções de alimentação consistiram em cloretos de terras-raras na concentração aproximada de 10 g/L. Ao final do trabalho, foi possível obter dados experimentais para coeficientes de partição e seletividade, além de ter sido realizada uma análise de comportamento sinérgico/antagônico para os extratantes. Foi verificado que os extratantes não demonstraram alta seletividade para os pares de terras-raras estudados, e houve evidência de um comportamento antagonista para as misturas de Cyanex 572 e Cyanex 272.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	2
1.2 Objetivo específico	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Elementos terras-raras	3
2.2 Propriedades de elementos terras-raras	5
2.2.1 Contração dos lantanídeos	6
2.2.2 Basicidade	7
2.3 Mercado dos elementos terras-raras.....	8
2.4 Extração por solventes.....	10
2.4.1 Características de extratantes	12
2.4.2 Parâmetros da extração por solventes	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 Lista de materiais e reagentes	18
3.1.1 Reagentes inorgânicos	18
3.1.2 Reagentes orgânicos.....	18
3.1.3 Equipamentos e vidrarias	19
3.2 Bateria de ensaios A: extração por solventes de itérbio e lutécio	19
3.3 Bateria de ensaios B: extração por solventes de praseodímio e	
neodímio	23
3.4 Preparo e titulação de 2000 mL de solução padrão de EDTA	
0,01004 mol/L.....	24
3.5 Preparo de 50 mL de solução de varredura de itérbio e lutécio a 10	
g/L.....	25
3.6 Curva de calibração de itérbio.....	26
3.7 Preparo de 2000 mL de solução mãe A contendo itérbio e lutécio a	
10g/L.....	27
3.8 Preparo de 1000 mL de solução estoque de neodímio a 20g/L e	
1000 mL de solução estoque de praseodímio a 20 g/L	27
3.9 Preparo da curva de calibração de neodímio e praseodímio	28
3.10 Preparo de 1800 mL de solução mãe B contendo neodímio e	
praseodímio a 10g/L	29
3.11 Preparo de solução de NaOH 12 mol/L.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Varredura de comprimentos de onda e curva de calibração: itérbio	
e lutécio	30
4.2 Varredura de comprimentos de onda e curva de calibração:	
praseodímio e neodímio	32

4.3 Varredura de comprimentos de onda e concentrações exatas das soluções mãe A e B.....	35
4.4 Gráficos de percentuais de extração por pH	37
4.5 Gráficos de coeficientes de distribuição por pH	48
4.6 Gráficos de seletividade por pH: itérbio e lutécio	52
4.7 Gráficos de seletividade por pH: praseodímio e neodímio	55
4.8 Análise de sinergia/antagonismo para extração.....	58
4.9 Análise de sinergia/antagonismo para seletividade.....	62
5. CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	67
APÊNDICES.....	71
Apêndice A: Cálculos relativos ao preparo de 50 mL de soluções de varredura de itérbio e lutécio a 10g/L	71
Apêndice B: Cálculos relativos ao preparo de 1000 mL das soluções estoque de neodímio e praseodímio a 20g/L.....	74
Apêndice C: Resultados das réplicas.....	76

Lista de Figuras

Figura 1: Contração dos lantanídeos.....	7
Figura 2: Esquema simplificado de um processamento hidrometalúrgico de minério de terras-raras	10
Figura 3: Processo geral de extração por solventes.....	11
Figura 4: Estrutura química do Cyanex 272.....	13
Figura 5: Estrutura geral de um ácido fosfínico (à esquerda) e ácido fosfônico (à direita), onde R é um ligante genérico	13
Figura 6: Ordem decrescente de seletividade das proporções de extratantes para itérbio observada em pH 1,5.....	54

Lista de Tabelas

Tabela 1: Abundância estimada de terras-raras na crosta terrestre	3
Tabela 2: Reservas e produção mundial de elementos terras-raras	9
Tabela 3: Produção, exportação e importação no Brasil	9
Tabela 4: Ensaio realizado na Etapa A: extração por solventes de itérbio e lutécio	20
Tabela 5: Preparo das fases orgânicas	21
Tabela 6: Ensaio realizado na Etapa B: extração por solventes de praseodímio e neodímio	23
Tabela 7: Pontos da curva de calibração de itérbio	26
Tabela 8: Pontos da curva de calibração de praseodímio	28
Tabela 9: Pontos da curva de calibração de neodímio	28
Tabela 10: Quantificação de itérbio e lutécio na amostra mãe A	36
Tabela 11: Quantificação de praseodímio e neodímio na amostra mãe B	37
Tabela 12: Percentuais de extração e seletividade no pH 1,5	55
Tabela 13: Coeficientes de seletividade	57
Tabela 14: Coeficientes de sinergia para lutécio	58
Tabela 15: Coeficientes de sinergia para itérbio	59
Tabela 16: Coeficientes de sinergia para praseodímio	60
Tabela 17: Coeficientes de sinergia para neodímio	60
Tabela 18: Coeficientes de sinergia/antagonismo para seletividade de neodímio-praseodímio	62
Tabela 19: Coeficientes de sinergia/antagonismo para seletividade de itérbio-lutécio	63
Tabela 20: Resultados de percentual de extração de lutécio para réplicas de ensaios da etapa A	76
Tabela 21: Resultados de percentual de extração de itérbio para réplicas de ensaios da etapa A	76
Tabela 22: Resultados de percentual de extração de neodímio para réplicas de ensaios da etapa B	76

Tabela 23: Resultados de percentual de extração de praseodímio para réplicas de ensaios da etapa B	77
----------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Lista de Equações

Equação 1: Extração por solventes	11
Equação 2: Reação de extratantes ácidos	13
Equação 3: Percentual de extração	14
Equação 4: Ajuste de concentração inicial	15
Equação 5: Coeficiente de distribuição	15
Equação 6: Concentração na fase orgânica	15
Equação 7: Coeficiente de seletividade	15
Equação 8: Coeficiente de sinergia	16
Equação 9: Obtenção da concentração de itérbio no refinado	31
Equação 10: Obtenção da concentração de lutécio no refinado.....	32
Equação 11: Cálculo de concentração de elementos terras-raras totais pela titulação	32
Equação 12: Cálculo da concentração de praseodímio no refinado	34
Equação 13: Cálculo da concentração de neodímio no refinado	35
Equação 14: Coeficiente de sinergia para seletividade	62

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Varredura de comprimentos de onda para itérbio e lutécio ...	30
Gráfico 2: curva de calibração para itérbio	31
Gráfico 3: Varredura de comprimentos de onda para praseodímio e neodímio.....	33
Gráfico 4: curva de calibração para praseodímio	34
Gráfico 5: curva de calibração para neodímio	34
Gráfico 6: varredura de comprimentos de onda realizada sobre amostra mãe A.....	35
Gráfico 7: Varredura de comprimentos de onda realizada sobre amostra mãe B.....	36
Gráfico 8: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando 272 30%	38
Gráfico 9: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando 572 30%	38
Gráfico 10: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando a mistura 272 22,5% e 572 7,5%	39
Gráfico 11: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando a mistura 272 15% e 572 15%	39
Gráfico 12: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando 272 7,5% e 572 22,5%	40
Gráfico 13: Percentual de extração de itérbio em diferentes proporções de extratantes.....	42
Gráfico 14: Percentual de extração de lutécio em diferentes proporções de extratantes.....	43
Gráfico 15: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 272 30%	44
Gráfico 16: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 572 30%	44
Gráfico 17: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 272 22,5% e 572 7,5%.....	45

Gráfico 18: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 272 15% e 572 15%	45
Gráfico 19: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 272 7,5% e 572 22,5%	46
Gráfico 20: Percentual de extração de praseodímio em diferentes proporções de extratantes	48
Gráfico 21: Percentual de extração de neodímio em diferentes proporções de extratantes	48
Gráfico 22: Coeficiente de distribuição para itérbio	49
Gráfico 23: Coeficiente de distribuição para lutécio	49
Gráfico 24: Coeficiente de distribuição para praseodímio	51
Gráfico 25: Coeficiente de distribuição para neodímio	51
Gráfico 26: Seletividade calculada em toda a faixa de pH para itérbio e lutécio	53
Gráfico 27: Seletividade calculada em pH 0,5 a 2,0 para itérbio e lutécio	54
Gráfico 28: Seletividade calculada em toda a faixa de pH para neodímio e praseodímio	56
Gráfico 29: Seletividade calculada em pH 1,5 e 2,0 para neodímio e praseodímio	57

1. INTRODUÇÃO

O grupo classificado como elementos terras-raras inclui os quinze lantanídeos da tabela periódica, unidos aos elementos escândio e ítrio (ROSENTAL, 2008). Estes elementos possuem muitas aplicações tecnológicas, como o uso em cerâmicas, lâmpadas fluorescentes, refino de petróleo e na fabricação de ímãs especiais (WALL, 2013).

A ocorrência das terras-raras na natureza acontece na forma de minerais como monazita, xenotima e bastnaesita, entre outros. Ademais, o processamento de minérios contendo tais minerais pode dar origem aos elementos na sua forma pura para utilização na indústria. Uma das etapas deste processamento pode ser a extração por solventes, que é estudada neste trabalho (ZHANG; EDWARDS, 2013).

A extração por solventes é aplicada sobre um licor de lixiviação obtido durante o processamento mineral, e tem como ideia geral o uso de uma fase orgânica contendo uma substância extratante. Esta substância deve ser posta em contato com o licor de lixiviação, e tem a finalidade de capturar seletivamente o metal de interesse na fase aquosa, transportando-o para a fase orgânica. Posteriormente, o metal extraído é esgotado em uma nova fase aquosa, adquirindo uma maior pureza. Este processo pode ser realizado em vários repetidos estágios, para obter purezas elevadas de metal ao final do processamento (XIE *et al.*, 2014). Atualmente, a extração por solventes é a técnica mais utilizada industrialmente para a separação de terras-raras (BROWN; SHERRINGTON, 1979; SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Segundo o Sumário Mineral de 2017, o mercado de terras-raras é dominado pela China, que possui grandes reservas minerais destes elementos e detém a maior parte da produção mundial (BRASIL, 2019). Este cenário pode ser desfavorável economicamente para o Brasil, já que a demanda pela utilização de elementos terras-raras tende a aumentar. Isto porque tais elementos têm aplicação na fabricação de baterias para carros elétricos, no desenvolvimento de supercondutores e de turbinas eólicas, tornando-os necessários para a utilização de fontes de energia renováveis, por exemplo (SOUSA FILHO; SERRA, 2014; ORTIZ; VIANA JÚNIOR, 2014). Na tentativa de aumentar a competitividade internacional no setor, o governo brasileiro

estabeleceu minerais de terras-raras como sendo de interesse estratégico no Plano Nacional de Mineração 2030, com o intuito de implantar amplo programa de pesquisa, desenvolvimento e inovação na área (BRASIL, 2011).

Neste trabalho, buscou-se estudar o comportamento dos extratantes Cyanex 272 e Cyanex 572 em uma solução sintética contendo cloretos de praseodímio e neodímio, e em outra solução contendo cloretos de lutécio e itérbio. O diluente utilizado para os extratantes foi o Solvesso. Além disso, a pesquisa na área de elementos terras-raras envolve o uso de métodos analíticos de quantificação, e os métodos utilizados neste estudo foram a titulação complexométrica e a espectrofotometria no UV-VIS. Este último pode ser aplicado na quantificação da maior parte dos elementos terras-raras, devendo-se observar os interferentes (STEWART; KATO, 1958).

1.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento de dois extratantes organofosforados, puros e misturados, na extração de elementos terras-raras leves e pesados, de forma a determinar parâmetros da extração por solventes ao longo de uma dada faixa de pH.

1.2 Objetivo específico

Para os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 572, o objetivo específico foi estudar seus comportamentos de extração em relação a duas misturas contendo pares de elementos terras-raras adjacentes: itérbio-lutécio, representando o par de terras-raras pesadas; e neodímio-praseodímio, representando o par de terras-raras leves. Ao mesmo tempo, avaliar os extratantes puros e misturados entre si, de modo que sejam gerados dados experimentais para os coeficientes de partição, seletividades, e coeficientes de sinergia em uma faixa de pH de 0,25 a 2,0.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo foi discutir, de forma geral, propriedades e aplicações dos elementos terras-raras, além de apresentar a técnica de extração por solventes e os extratantes ácidos. Além disso, as equações que serão utilizadas no capítulo de Resultados e Discussão também vão ser aqui introduzidas.

2.1 Elementos terras-raras

A classificação de elementos terras-raras é utilizada para se referir aos elementos de número atômico 57 a 71, com adição de ítrio e escândio. A nomenclatura de “terras-raras” está associada à possível ocorrência destes elementos na forma de óxidos. Atualmente, é de conhecimento que tais elementos não são tão raros, devido às suas abundâncias serem relativamente altas. A ocorrência desses elementos na crosta terrestre é de, em média, 80 partes por milhão, e o elemento túlio (considerado o menos abundante das terras-raras) é mais comum que arsênio, cádmio, selênio e mercúrio, que não são considerados terras-raras. Em comparação realizada dentro do grupo de elementos terras-raras, os mais abundantes são cério, ítrio, lantânio e neodímio (ABRÃO, 1994).

A Tabela 1 expõe a abundância dos elementos terras-raras na crosta terrestre segundo Ganguli e Cook (2018).

Tabela 1: Abundância estimada de terras-raras na crosta terrestre

Adaptada de Ganguli e Cook (2018)

Elemento terra-rara	Faixa estimada (partes por milhão)
Lantânio	5 – 39
Cério	20 – 70
Praseodímio	3,5 – 9,2
Neodímio	12 – 41,5
Samário	4,5 – 8
Európio	0,14 – 2
Gadolínio	4 – 8
Térbio	0,65 – 2,5
Disprósio	3 – 7,5
Hólmio	0,7 – 1,7
Érbio	2,1 – 6,5

Túlio	0,2 – 1
Itérbio	0,33 – 8
Lutécio	0,35 – 1,7
Ítrio	24 – 70
Escândio	5 – 22
Total	85 – 299

Os elementos terras-raras são encontrados na natureza na forma de minerais como monazita, xenotima e bastnaesita, além de outros. Segundo Abrão (1994), o promécio pode ser encontrado na natureza em traços nos minerais de urânio, devido à fissão espontânea do isótopo urânio 238. Já Gupta e Krishnamurthy (2005) afirmam que o promécio não ocorre na natureza, possivelmente devido à sua ocorrência apenas em traços.

A monazita é um mineral de fosfatos, o qual possui predominantemente fosfatos de terras-raras leves (tal como praseodímio e neodímio). O tório também está presente neste mineral, e é frequentemente considerado como impureza no processamento de terras-raras (HUGHES; SINGH, 1980). A xenotima, por sua vez, é um mineral de fosfatos de ítrio e terras-raras pesadas (como lutécio e itérbio, por exemplo), e em rochas ígneas pode ocorrer associada à monazita. A bastnaesita é um fluorcarbonato de terras-raras leves. Diferente da monazita, este mineral não possui altos teores de tório associado (ABRÃO, 1994). Os elementos terras-raras tratados neste trabalho são praseodímio, neodímio, itérbio e lutécio. A seguir, serão apresentadas características e aplicações de cada um destes elementos.

O neodímio, no estado trivalente, possui coloração rosa. Este elemento possui aplicação em *lasers* e em ímãs permanentes especiais como o neodímio-ferro-boro ($Nd_2Fe_{14}B$). Este tipo de ímã possui grande aplicação na indústria automotiva e em alto-falantes. Além disso, o neodímio também possui utilização em lentes de óculos de proteção para solda, e sua cor rosa o faz ser utilizado para coloração especial de vidros (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Itérbio não possui cor em solução aquosa no seu estado trivalente. Possui aplicação em *lasers*, fibra ótica, e sua absorção de radiação próxima a 985 nm (no infravermelho) faz com que o itérbio possua uso em células fotovoltaicas, na geração de energia solar (GUI *et al.*, 2018). Em sua forma metálica, o itérbio tem a sua resistência elétrica aumentada quando submetido a altas tensões

mecânicas, e isso faz com que o elemento possua também uso no monitoramento de terremotos e explosões (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Assim como o itérbio, o lutécio também não possui cor em solução aquosa em seu estado Lu^{3+} . Dos lantanídeos, é o elemento menos abundante na crosta terrestre, e possui aplicação em equipamentos de raios-X devido ao tantalato de lutécio (LuTaO_4), material branco mais denso conhecido (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Wu *et al.* (2008) estudaram a síntese de fosfato de lutécio (LuPO_4), que tem potencial uso na radioimunoterapia, um tipo de tratamento contra câncer.

Praseodímio, no seu estado trivalente, possui coloração verde. Sua forma de óxido é relativamente complexa quando comparada aos óxidos comuns de terras-raras. O praseodímio forma o óxido Pr_6O_{11} , que se trata de uma mistura dos óxidos Pr_2O_3 , onde o praseodímio ocorre na sua forma trivalente, e PrO_4 , onde o elemento está presente no seu estado tetravalente. Apesar da mistura dos dois estados de valência, a dissolução de Pr_6O_{11} com ácidos leva a formação de Pr^{3+} no meio (ABRÃO, 1994). Exemplos de usos do praseodímio estão na fabricação de cerâmicas, onde o elemento é utilizado como pigmento e, no campo da medicina, o uso está presente em tomografias computadorizadas (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Por fim, He *et al.* (2010) realizaram um trabalho abordando a aplicação de praseodímio sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para obtenção de um catalisador.

É interessante ressaltar que houve um momento na história no qual a mistura entre praseodímio e neodímio era entendida como um único elemento, chamado didímio. Posteriormente, foi descoberto que o didímio se tratava na verdade de uma mistura destes elementos. Porém, ainda hoje, misturas de praseodímio e neodímio ainda são denominadas como didímio, principalmente nos Estados Unidos, onde utilizam o nome *didymium* (WALL, 2013).

2.2 Propriedades de elementos terras-raras

Como discutido na seção anterior, elementos terras-raras possuem vasta aplicação tecnológica e exemplos importantes de suas utilizações na sociedade não são incomuns (DAVRIS *et al.*, 2016). Nesta seção, serão abordadas

algumas propriedades físico-químicas que estão relacionadas a algumas características marcantes dos elementos terras-raras.

2.2.1 Contração dos lantanídeos

A contração lantanídica é um fenômeno que ocorre no período dos lantanídeos da tabela periódica, onde todos os elementos são terras-raras. Este fenômeno se trata da notável diminuição do raio dos átomos e íons, em um mesmo estado de valência, à medida em que se aumenta o número atômico. Isso pode ser explicado devido ao fato de que elétrons em um mesmo subnível blindam a atração núcleo-elétron de maneira mais branda que elétrons em subníveis de menor energia. Em relação aos cátions trivalentes dos lantanídeos, conforme se aumenta o número atômico no período, o número de elétrons no subnível 4f aumenta neste mesmo subnível. Ou seja, o número de prótons aumenta, mas a blindagem eletrônica dos elétrons do subnível 4f permanece praticamente constante. Isso provoca um aumento da carga nuclear efetiva, gerando uma conseqüente contração do raio à medida em que se aumenta o número atômico (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Este fenômeno é importante porque o raio iônico determina o comportamento químico dos elementos terras-raras em várias ocasiões, como será visto na sessão posterior. A Figura 1 mostra a diminuição do raio conforme se aumenta o número atômico no período dos lantanídeos.

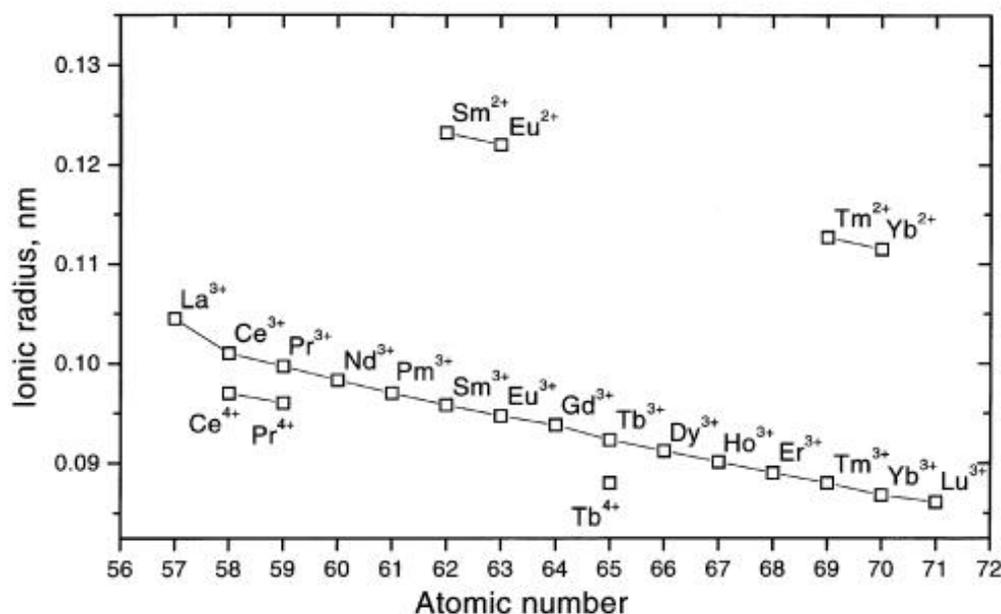


Figura 1: Contração dos lanatânios. No eixo das abscissas, número atômico. No eixo das ordenadas, raio iônico (nm).

Fonte: Adaptado de Gupta e Krishnamurthy (2005)

2.2.2 Basicidade

Segundo a classificação de Lewis, uma base é um composto ou átomo capaz de doar elétrons (LAURENCE; GRATON; GAL, 2011). Dessa forma, é razoável pensar que quanto mais suscetível a perda de elétrons for o íon ou átomo, maior a sua basicidade. Esta característica está associada à contração dos lanatânios previamente discutida, e é responsável pelo comportamento dos elementos terras-raras no que diz respeito à hidrólise em meio aquoso, à estabilidade de complexos, e à maneira em que tais elementos reagem com os extratantes utilizados na técnica de extração por solventes. Uma discussão mais detalhada sobre a basicidade de elementos terras-raras e suas consequências pode ser encontrada no trabalho de Moeller e Kremers (1945).

Quanto menor for a atração núcleo-elétron em um átomo ou íon, maior a tendência de perder elétrons e, conseqüentemente, maior a basicidade. Logo, átomos ou íons maiores tendem a ser mais básicos que os menores. Seguindo esse raciocínio, é possível ordenar os cátions de elementos terras-raras em ordem decrescente de raio e, assim, em ordem crescente de basicidade:

$\text{La}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Pr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Pm}^{3+} > \text{Sm}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Gd}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Tm}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Lu}^{3+} > \text{Sc}^{3+}$

Com exceção de La^{3+} e Ce^{3+} , as diferenças de basicidade entre cátions adjacentes na série apresentada são muito pequenas. Isso faz com que o comportamento de cátions adjacentes seja muito parecido frente à técnica de extração por solventes, por exemplo. Portanto, as separações entre elementos terras-raras adjacentes como neodímio e praseodímio, ou lutécio e itérbio são, geralmente, mais difíceis (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

2.3 Mercado dos elementos terras-raras

Segundo Abrão (1994), reservas comercializáveis de elementos terras-raras podem ser encontradas em países como Estados Unidos, Rússia, Brasil, Índia, China, Austrália e outros. De acordo com o Sumário Mineral de 2017, os maiores depósitos de bastnaesita ocorrem na China e Estados Unidos, enquanto reservas de monazita existem no Brasil, Austrália, Índia, África do Sul, Tailândia e Sri Lanka. As cidades brasileiras em que são observadas ocorrências de depósitos de monazita em carbonatitos são: Catalão (GO), Araxá (MG), Tapira (MG), Jacupiranga (SP), Mato Preto (PR) e outras (BRASIL, 2019).

As maiores reservas de elementos terras-raras se encontram na China, que detém 42,3% das reservas, enquanto Brasil e Vietnã possuem 18,2%, seguidos da Rússia, com 14,9%. O Brasil, em 2016, permanecia como o segundo maior detentor mundial das reservas de terras-raras. A China, no entanto, se destaca como líder da produção mundial de óxidos de terras-raras, tendo produzido 84,1% de tais óxidos em 2016 (BRASIL, 2019).

A Tabela 2 mostra a produção e reservas de terras-raras no mundo. Pode-se perceber números de destaque para a China em relação a outros países. Já a Tabela 3 expõe dados de importação e exportação de terras-raras e seus produtos no Brasil para os anos de 2014 a 2016.

Tabela 2: Reservas e produção mundial de elementos terras-raras

Fonte: Adaptado de Sumário Mineral 2017 (BRASIL, 2019)

País	Reservas (10 ³ t)	Produção (t)		
	em 2016	2015	2016	%
Brasil	21000	-	4525	-
China	44000	105000	105000	84,1
Estados Unidos	1400	5900	-	-
Austrália	3400	12000	14000	11,2
Índia	6900	1700	1700	1,3
Malásia	30	500	300	0,2
Rússia	18000	2800	3000	2,4
Tailândia	ND	760	800	0,6
Canadá	830	-	-	-
Groenlândia	1500	-	-	-
Malawi	136	-	-	-
África do Sul	860	-	-	-
Vietnã	22000	250	300	0,2
Total	120000	130000	125000	100

Tabela 3: Produção, exportação e importação no Brasil

Fonte: Adaptado de Sumário Mineral 2017 (BRASIL, 2019)

	Produto	2014	2015	2016
Produção (t)	Monazita	0	1625	4525
Importação (t)	Compostos químicos	1244	725	1268
	Manufaturados	529	357	355
Exportação (t)	Monazita	0	1625	4525
	Compostos químicos	0	0	0
	Manufaturados	121	230	150

Na Tabela 3, manufaturados se referem a ferrocério e outras ligas pirofóricas (que se inflamam espontaneamente em contato com o ar), ligas de cério e metais de terras-raras. Já compostos químicos se referem a cloretos e óxidos de terras-raras.

De acordo com Sousa Filho e Serra (2014), a existência de um aumento da demanda de elementos terras-raras em conjunto com uma incerteza de estabilidade de fornecimento da China fez com que países como Japão, Estados Unidos e Brasil começassem gestões internas para a retomada da produção de terras-raras. A ausência de tais recursos pode trazer instabilidade econômica e

prejudicar a soberania nacional, e há também o fato de que o Brasil possui grande potencial de produção de terras-raras, devido à notável presença de reservas no país. Tais fatores contribuem para afirmativa de que uma maior mobilização por parte dos setores governamentais, acadêmicos e empresariais é necessária para o aproveitamento adequado do potencial brasileiro na produção de elementos terras-raras e seus produtos.

2.4 Extração por solventes

A obtenção de elementos terras-raras em suas formas purificadas envolve um processamento que pode ser descrito, de forma simplificada, na Figura 2. Nela, pode-se observar o momento em que está inserida a etapa de extração por solventes nos processos.

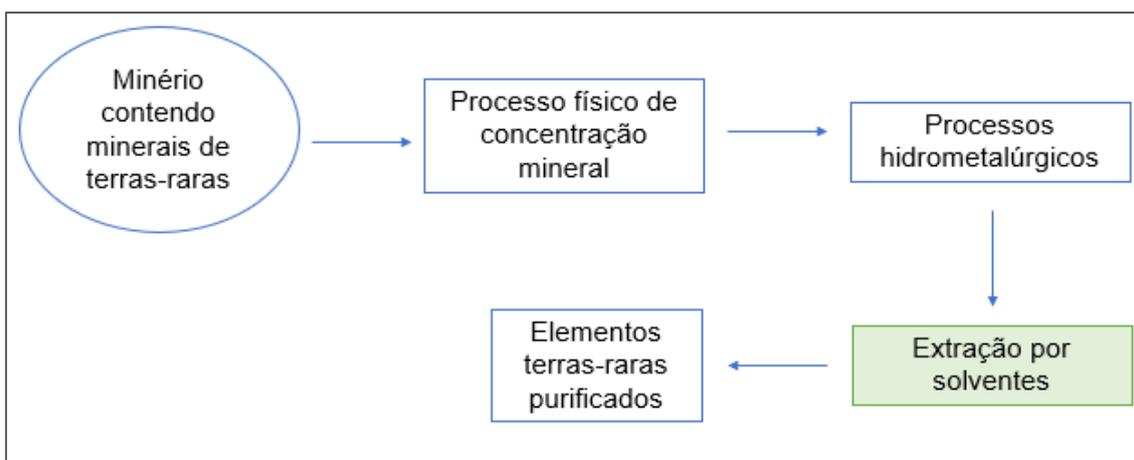
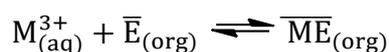


Figura 2: Esquema simplificado de um processamento hidrometalúrgico de minério de terras-raras

O processamento físico, ou beneficiamento mineral, tem como objetivo aumentar a concentração dos minerais portadores de terras-raras pela separação da ganga. Operações unitárias para esse fim podem ser separações eletromagnéticas ou gravitacionais, por exemplo. Após sua obtenção, o concentrado mineral é submetido a processos hidrometalúrgicos (Figura 2) onde podem ser realizadas lixiviações ácidas ou alcalinas para solubilizar os elementos terras-raras e, assim, obter um licor de lixiviação. Atualmente, na maioria dos processos que objetivam a produção dos elementos separados, esta fase é seguida pela operação de extração por solventes, que substituiu ao longo dos anos a operação de precipitação fracionada (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

O processo de extração por solventes, que também pode ser chamado de extração líquido-líquido, pode ser descrito por um equilíbrio químico mostrado na Equação 1, onde os traços sobrescritos representam as espécies solubilizadas na fase orgânica. As fases aquosas e orgânicas não são significativamente miscíveis entre si.



Equação 1: Extração por solventes

A espécie M^{3+} representa um cátion de um metal terra-rara qualquer solubilizado inicialmente na fase aquosa. A espécie \bar{E} representa um extratante genérico não ligado ao metal, solubilizado na fase orgânica. Por fim, \overline{ME} representa o extratante ligado ao metal, solubilizado na fase orgânica. Pode-se perceber que ocorre um transporte de massa do metal da fase aquosa para a fase orgânica na Equação 1, até que seja atingido o equilíbrio dinâmico da reação.

A extração por solventes possui etapas que são descritas na Figura 3:

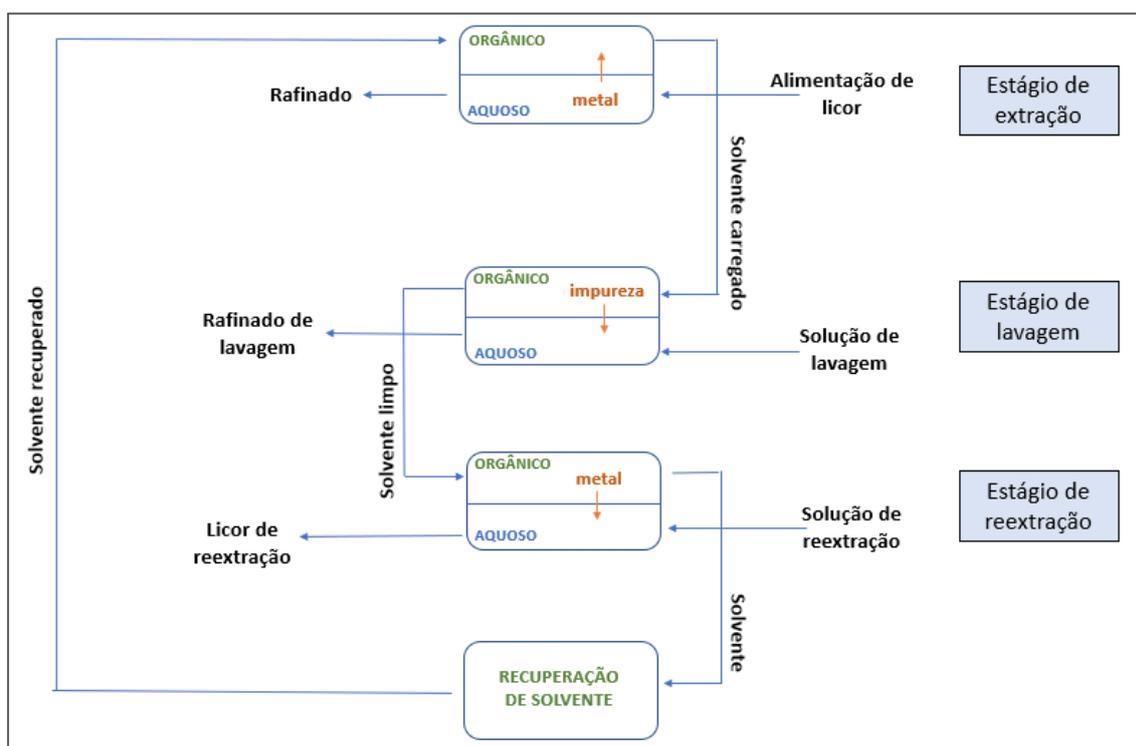


Figura 3: Processo geral de extração por solventes

Fonte: Adaptado de Ritcey e Ashbrook (1984)

Na etapa de extração, um licor de lixiviação é posto em contato com uma fase orgânica contendo diluente e extratante (conjunto que compõe o solvente). Nesta etapa os metais dissolvidos no licor são transferidos da fase aquosa para a orgânica, como exemplificado na reação química da Equação 1. O equilíbrio nesta reação está deslocado para a direita no estágio de extração, ou seja, deslocado no sentido de formação do extratante ligado ao metal. Na etapa seguinte, de lavagem, o solvente carregado é contatado com uma solução de lavagem, com o objetivo de retirar da fase orgânica qualquer impureza que tenha sido carregada durante a extração na primeira etapa. Já no estágio de reextração, o equilíbrio químico na Equação 1 é deslocado para a esquerda, no sentido de transferência do metal para uma nova fase aquosa. Ao final do processo o solvente utilizado pode ser tratado e recuperado, podendo ser reciclado. Vale ressaltar também que cada uma das etapas de extração, lavagem e reextração podem ser constituídas de vários estágios em que a operação é repetida. Isso ocorre para que se garanta os resultados de purificação ou extração definidos pelo projeto (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

O presente trabalho concentra as análises na primeira etapa mostrada na Figura 3, no estágio de extração.

2.4.1 Características de extratantes

Existem vários tipos de extratantes, e o mecanismo de extração varia conforme o tipo de extratante utilizado. A extração pode se dar por um extratante ácido, solvatante, ou aniônico, por exemplo. Neste trabalho, foram utilizados extratantes organofosforados do tipo ácido, sendo eles o Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) e Cyanex 572 (mistura de ácidos fosfínicos e fosfônicos). Suas estruturas químicas são mostradas na Figura 4 e Figura 5, respectivamente.

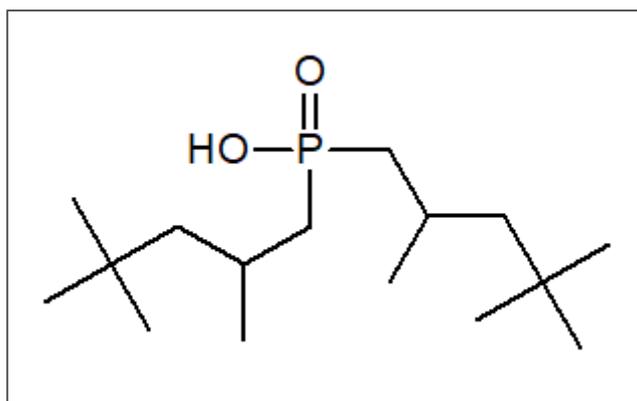


Figura 4: Estrutura química do Cyanex 272

Fonte: Adaptado de Van Roosendael *et al.* (2019)

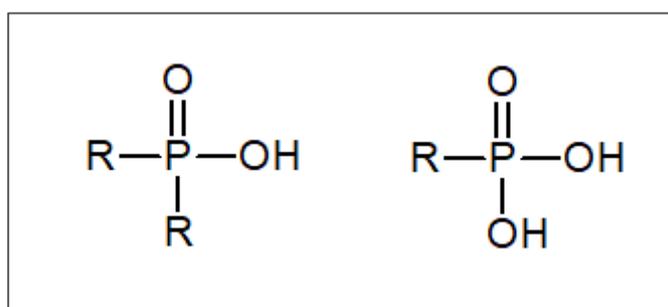


Figura 5: Estrutura geral de um ácido fosfínico (à esquerda) e ácido fosfônico (à direita), onde R é um ligante genérico

Segundo Ritcey e Ashbrook (1984), os mecanismos detalhados de extração e reações químicas envolvidas podem ser pouco previsíveis para extratantes ácidos. Deve-se levar em consideração a possibilidade de formação de dímeros para extratantes organofosforados. Para D2EHPA (ácido di-(2-etilhexil) fosfórico) por exemplo, ocorre a formação de dímeros quando a concentração de metais na fase aquosa é baixa, e isso pode afetar significativamente o modo como ocorre a extração.

Por simplicidade, para exemplificar a reação química que pode ocorrer para os extratantes Cyanex 572 e Cyanex 272 quando em contato com os elementos terras-raras, será admitida a não formação de dímeros. Nesse caso, a reação pode acontecer de acordo com a Equação 2 (RITCEY; ASHBROOK, 1984).



Equação 2: Reação de extratantes ácidos

Ao observar-se a Equação 2, pode-se perceber que a ligação de um metal com um extratante ácido envolve a liberação de íons hidrônio. Por isso, o pH é um fator extremamente importante quando se trata do estudo do comportamento de extratantes ácidos. O deslocamento de equilíbrio da reação na Equação 2 sugere que quanto mais básico for o pH, mais deslocada a reação estará no sentido da extração. Da mesma forma, quanto mais ácido for o pH, mais deslocado estará o equilíbrio no sentido de liberação do metal, ou seja, do esgotamento. Dessa forma, a concentração de H⁺ no meio determina se o que ocorre é uma extração ou uma reextração, por exemplo. No entanto, é preciso ter cautela no aumento do pH, já que os metais de terras-raras podem precipitar em soluções pouco ácidas, bem como outros metais presentes no licor de lixiviação.

Apesar de não estudados diretamente neste trabalho, outros fatores importantes na extração por solventes além de pH e tipo de extratantes são: tipo de diluente, tipo de contra-ânion, temperatura, e concentração de sais no meio aquoso (KISLIK, 2012).

2.4.2 Parâmetros da extração por solventes

Para o estudo do comportamento dos extratantes são utilizados os parâmetros: percentual de extração, coeficiente de distribuição, seletividade (ou fator de separação), e coeficiente de sinergia. A seguir, serão discutidos os significados de cada parâmetro, assim como serão apresentadas suas equações.

O percentual de extração determina a quantidade de metais terras-raras extraída da fase aquosa para a fase orgânica. Sua equação de cálculo é demonstrada na Equação 3:

$$E = \left(\frac{C_{iM} - C_{fM}}{C_{iM}} \right) * 100$$

Equação 3: Percentual de extração

Onde C_{iM} representa a concentração inicial de um metal M na fase aquosa, e C_{fM} representa a concentração final (após o ensaio de extração) de

um metal M na fase aquosa. Caso o volume da solução aquosa seja alterado durante o processo, a concentração inicial C_{iM} precisa ser ajustada. Isto pode ocorrer devido à adição de uma base ou ácido no meio para ajuste de pH, que foi o caso deste trabalho como será visto na seção de Materiais e Métodos. O ajuste de C_{iM} pode ser realizado através da Equação 4:

$$C_{iM} = \frac{C_{jM} * V_j}{(V_j + V_a)}$$

Equação 4: Ajuste de concentração inicial

Onde C_{jM} é a concentração de metais na fase aquosa antes do ajuste, V_j é o volume de fase aquosa utilizado no ensaio, e V_a é o volume de solução ácida ou básica adicionado ao meio.

Já o coeficiente de distribuição (D) pode ser calculado conforme mostra a Equação 5. Ele se trata da razão entre as concentrações de um metal nas fases orgânica e aquosa (RITCEY; ASHBROOK, 1984). Quanto maior for o coeficiente de distribuição, maior é a extração do metal para a fase orgânica.

$$D = \frac{C_{oM}}{C_{fM}}$$

Equação 5: Coeficiente de distribuição

Onde C_{oM} é a concentração de um metal M na fase orgânica, e pode ser determinada indiretamente pela Equação 6:

$$C_{oM} = C_{iM} - C_{fM}$$

Equação 6: Concentração na fase orgânica

A seletividade, também chamada de fator de separação, é calculada através da Equação 7 (RITCEY; ASHBROOK, 1984):

$$S = \frac{D_M}{D_N}$$

Equação 7: Coeficiente de seletividade

Onde D_M é o coeficiente de distribuição de um metal M, e D_N é o coeficiente de distribuição de um metal N. Quanto mais distante do valor 1 for a seletividade, mais seletivo é o solvente em questão.

Antes de introduzir a equação utilizada para o cálculo do coeficiente de sinergia, é necessário discutir o conceito de efeito sinérgico. De acordo com Ritcey e Ashbrook (1984), efeito sinérgico em uma dada proporção de mistura de solventes está relacionado com um aumento da performance da mistura quando comparada ao desempenho dos solventes puros. Ou seja, se uma mistura de solventes obtém um percentual de extração para um metal superior aos percentuais de extração obtidos nos solventes puros, é provável que haja um efeito sinérgico. Já o contrário da afirmativa proposta recebe o nome de efeito antagonista. Segundo Kislik (2012) a mistura dos extratantes D2EHPA com LIX 63 (5,8-Dietil-7-hidroxi-6-dodecanona oxima) possui efeito sinérgico para certos metais, de forma que a mistura é capaz de obter maiores extrações dos metais em valores inferiores de pH. Tais extrações são maiores que as obtidas para os extratantes puros.

Liu, Jeon e Lee (2014) realizaram um trabalho demonstrando um efeito sinérgico entre Cyanex 272 e extratantes de aminas terciárias para neodímio e praseodímio. Os autores atribuíram o efeito observado à capacidade da amina de extrair íons hidrônio do ácido presente no Cyanex 272, deslocando o equilíbrio da reação envolvida no sentido de aumentar a extração de neodímio e praseodímio. Preston (1983), por outro lado, reportou a existência de efeito sinérgico para aldoximas na extração de níquel e cobalto.

Apesar dos exemplos de efeitos sinérgicos não serem tão limitados, a química envolvida em tal fenômeno pode ser complexa e, em muitos casos, os mecanismos que explicam tais observações podem não ser triviais (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

Assim, a equação utilizada para o cálculo do coeficiente de sinergia (R) é exposta na Equação 8 (DASHTI *et al.*, 2021):

$$R = \frac{D_{Mix}}{D_{572} + D_{272}}$$

Equação 8: Coeficiente de sinergia

Onde D_{Mix} é o coeficiente de partição de um metal na mistura de extratantes, D_{572} é o coeficiente de partição do mesmo metal no extratante Cyanex 572 puro, e D_{272} é o coeficiente de partição do mesmo metal no extratante Cyanex 272 puro. Um coeficiente de sinergia superior a 1 evidencia efeito sinérgico. Porém, se o coeficiente for inferior a 1, há evidência de efeito antagonista. Já um valor igual a 1 para o coeficiente de sinergia indica que a mistura foi indiferente para o desempenho dos extratantes (GÓMEZ-SÁNCHEZ *et al.*, 2021).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão descritos os procedimentos utilizados durante a realização dos ensaios. De uma forma geral, foram realizadas duas etapas de experimentos: uma etapa A analisando o comportamento de extração por solventes de Cyanex 572 e Cyanex 272 sobre uma solução sintética de cloretos de itérbio e lutécio (elementos terras-raras pesados), e outra etapa B analisando o comportamento de extração dos mesmos solventes sobre uma solução sintética de cloretos de praseodímio e neodímio (elementos terras-raras leves). Na Etapa A foram utilizados os métodos de titulação e espectrofotometria no UV-VIS para quantificação dos elementos. Na Etapa B foi utilizado apenas o método de espectrofotometria no UV-VIS. Ao longo desta seção, os procedimentos gerais descritos acima serão detalhados.

3.1 Lista de materiais e reagentes

3.1.1 Reagentes inorgânicos

- Ácido clorídrico 37% marca Qhemis;
- Hidróxido de sódio P.A. micropérolas marca Vetec Química;
- EDTA (sal dissódico) P.A. marca Vetec Química;
- Carbonato de cálcio P.A. marca Synth;
- Hidróxido de amônio P.A. marca Synth;
- Cloreto de amônio P.A. marca Vetec Química;
- Óxido de lutécio 99% marca PIDC;
- Óxido de itérbio 99% marca PIDC;
- Óxido de neodímio 99% marca PIDC;
- Óxido de praseodímio 99% marca PIDC;
- Solução de urotropina 10%;
- Solução indicadora xilenol orange;
- Indicador Negro de eriocromo-T;
- Água destilada.

3.1.2 Reagentes orgânicos

- Solvesso (mistura de hidrocarbonetos aromáticos) marca Quimesp;
- Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) marca Solvay;

- Cyanex 572 (mistura de ácidos fosfínicos e fosfônicos) marca Solvay.

3.1.3 Equipamentos e vidrarias

- Espectrofotômetro Hach DR 6000;
- pHmetro Analion PM608;
- Eletrodo de pH Ag/AgCl Mettler Toledo;
- Balança de prato aberto BEL;
- Balança analítica Sartorius;
- Placa de aquecimento e agitação magnética IKA C-MAG HS7;
- Barra magnética de agitação (peixinho);
- Capela de exaustão;
- Aparato de filtração à vácuo;
- Filtro de membrana de mistura de ésteres porosidade de 0,45 µm;
- Pipetas volumétricas de 20,00 mL, 10,00 mL, 5,00 mL e 2,00 mL;
- Pipeta graduada de 10,0 mL;
- Pipeta automática de 100 a 1000 µL;
- Proveta de 25,0 e 50,0 mL;
- Bureta de 25,00 mL;
- Béqueres de 50 mL;
- Espátula;
- Bastão de vidro;
- Funil de separação de 125 mL;
- Cubetas de quartzo de 50 mm e 10 mm;
- Tubos Falcon de 50 mL;
- Balões volumétricos de 50,00 mL, 200,0 mL, 1000 mL e 2000 mL;
- Erlenmeyers de 250 mL.

3.2 Etapa de ensaios A: extração por solventes de itérbio e lutécio

O conjunto de ensaios da Etapa A consistiu em avaliar o comportamento de extração dos solventes Cyanex 572 e Cyanex 272, puros e em suas misturas,

sobre uma solução sintética contendo uma mistura de cloretos de itérbio e lutécio. A Tabela 4 mostra a forma como os experimentos foram organizados.

Tabela 4: Ensaios realizados na Etapa A: extração por solventes de itérbio e lutécio

Ensaio	pH	Cyanex 272 (% v/v)	Cyanex 572 (%v/v)
A1	0,25	30	0
A2	0,50	30	0
A3	0,75	30	0
A4	1,00	30	0
A5	1,25	30	0
A6	1,50	30	0
A7	2,00	30	0
A8	0,25	22,5	7,5
A9	0,50	22,5	7,5
A10	0,75	22,5	7,5
A11	1,00	22,5	7,5
A12	1,25	22,5	7,5
A13	1,50	22,5	7,5
A14	2,00	22,5	7,5
A15	0,25	15	15
A16	0,50	15	15
A17	0,75	15	15
A18	1,00	15	15
A19	1,25	15	15
A20	1,50	15	15
A21	2,00	15	15
A22	0,25	7,5	22,5
A23	0,50	7,5	22,5
A24	0,75	7,5	22,5
A25	1,00	7,5	22,5
A26	1,25	7,5	22,5
A27	1,50	7,5	22,5
A28	2,00	7,5	22,5
A29	0,25	0	30
A30	0,50	0	30
A31	0,75	0	30
A32	1,00	0	30
A33	1,25	0	30
A34	1,50	0	30
A35	2,00	0	30

Nesta etapa de ensaios, foram realizados 35 experimentos. Como mostra a Tabela 4, o pH foi variado e a mistura de solventes foi mantida constante a

cada 7 ensaios. A fase orgânica utilizada nos experimentos A1 ao A7 foi preparada da seguinte forma: 150 mL de extratante Cyanex 272 foram medidos com auxílio de uma proveta, e transferidos para um balão volumétrico de 500,0 mL. O balão volumétrico foi avolumado com o diluente Solvesso. Já nos ensaios A8 ao A14 a fase orgânica foi preparada pelo seguinte método: 112,5 mL de Cyanex 272 foram medidos com uma proveta e transferidos para um balão volumétrico de 500,0 mL. 37,5 mL de Cyanex 272 foram medidos com uma proveta e transferidos para o mesmo balão volumétrico de 500,0 mL, o qual foi avolumado com o Solvesso. Todas as outras fases orgânicas foram preparadas seguindo o mesmo procedimento. Vale ressaltar que, dessa forma, a concentração total de extratantes na fase orgânica foi mantida constante, como 30% v/v, em todos os ensaios. A Tabela 5 mostra os volumes utilizados no preparo de cada fase orgânica.

Tabela 5: Preparo das fases orgânicas

Vol. Cyanex 272 (mL)	Vol. Cyanex 572 (mL)	Vol. final avolumado com Solvesso (mL)	Concentração final Cyanex 272 (% v/v)	Concentração final Cyanex 572 (% v/v)
150	0	500	30	0
112,5	37,5	500	22,5	7,5
75	75	500	15	15
37,5	112,5	500	7,5	22,5
0	150	500	0	30

Para descrever o procedimento utilizado nos ensaios de extração por solventes, será utilizado como exemplo o experimento A11, onde o pH de ensaio foi de 1,00 e a fase orgânica utilizada consistia em 22,5% de Cyanex 272 e 7,5% de Cyanex 572. Neste ensaio, 40,0 mL de uma solução mãe A, contendo cloretos de itérbio e lutécio, foram adicionados a um béquer de 250 mL. A concentração de itérbio e lutécio nesta solução era de aproximadamente 10 g/L cada, e a determinação da concentração exata destes elementos será descrita no final desta seção. Um eletrodo de pH foi inserido no meio, e o pH inicial da solução foi ajustado e controlado em 1,00 adicionando-se gotas de uma solução de hidróxido de sódio 12 mol/L ou de ácido clorídrico 37%. Com o pH inicial ajustado, 40,0 mL da fase orgânica com 22,5% de Cyanex 272 e 7,5% de Cyanex 572 foi adicionada ao béquer contendo a fase aquosa. Nesse momento, a

agitação de aproximadamente 200 RPM com barra magnética (peixinho) foi iniciada, e o tempo de 25 minutos de ensaio foi cronometrado.

O eletrodo de pH foi mantido inserido no meio durante todo o experimento, e o pH de 1,00 foi mantido constante com adições de gotas de hidróxido de sódio 12 mol/L ou de ácido clorídrico 37% quando necessárias. O volume adicionado de solução de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico durante todo o ensaio foi anotado, para que a concentração da fase aquosa fosse ajustada posteriormente. A razão entre fase orgânica e aquosa foi de 1:1 em todos os ensaios, assim como a temperatura de aproximadamente 25°C. Após os 25 minutos de ensaio de extração, a mistura no béquer foi transferida para um funil de separação, e a separação de fases ocorreu durante 10 minutos. Posteriormente, a fase aquosa (refinado) foi separada e filtrada em aparato de filtração à vácuo, utilizando um filtro de membrana de mistura de ésteres (porosidade 0,45 µm). Finalmente, o refinado foi armazenado para posterior quantificação de itérbio e lutécio. Para controle, foram realizadas réplicas dos ensaios A3, A10, A17, A24, e A31, e seus resultados se encontram no Apêndice C.

Para quantificação dos elementos na fase aquosa foram utilizados os métodos de titulação complexométrica com EDTA para determinação da concentração dos elementos terras-raras totais, e espectrofotometria no UV-VIS para a determinação da concentração de itérbio.

Para a titulação, que foi realizada em duplicata, 100 mL de água destilada, 1,00 mL de amostra, 15 mL de solução de urotropina 10%, e 5 gotas de indicador xilenol orange foram adicionados em erlenmeyer. Uma solução padrão de EDTA 0,01004 mol/L foi transferida para uma bureta de 25,00 mL, devidamente rinsada. Os volumes gastos em cada titulação foram anotados.

Na espectrofotometria de UV-VIS foi utilizado um branco para zerar o espectrofotômetro, o qual foi gerado através do mesmo ensaio utilizado para obtenção do refinado, com a exceção de a fase aquosa utilizada ter sido uma solução de ácido clorídrico com pH 0,2. Foi preparado um branco deste tipo sempre em pH 1,00, a cada vez em que se trocava a proporção de extratantes na fase orgânica. Assim, para a leitura no espectrofotômetro, o refinado foi transferido para a cubeta de quartzo com caminho óptico de 50 mm, previamente rinsada, e foi realizada varredura de comprimentos de onda na faixa de 190 nm

a 1100 nm. Este procedimento teve como objetivo determinar a concentração de itérbio no refinado. E a concentração de lutécio no refinado foi obtida como uma diferença entre a concentração de elementos terras-raras totais determinada pela titulação e a concentração de itérbio determinada pelo UV-VIS.

Todos os outros ensaios da Etapa A foram realizados de forma análoga ao procedimento descrito acima, respeitando-se devidamente o pH de cada ensaio, e a proporção dos extratantes na fase orgânica em questão.

A concentração de elementos terras-raras na amostra mãe A foi determinada a cada 7 ensaios, da mesma forma utilizada nos refinados. Assim, a concentração exata de itérbio e lutécio nesta solução foi determinada como uma média das 5 quantificações realizadas.

3.3 Etapa de ensaios B: extração por solventes de praseodímio e neodímio

Nesta etapa de ensaios, todos os procedimentos foram realizados de forma equivalente aos utilizados na seção anterior. No entanto, a solução mãe usada nestes experimentos foi uma solução contendo cloretos de neodímio e praseodímio em concentrações aproximadas a 10 g/L cada. Além disso, a quantificação de neodímio e praseodímio no refinado foi realizada apenas por UV-VIS, e a cubeta utilizada foi também a de quartzo, mas de 10 mm. Nesta etapa de ensaios B, foram realizadas réplicas dos experimentos B6, B13, B20, B27, e B34, e seus resultados se encontram no Apêndice C.

A Tabela 6 mostra o esquema de ensaios da etapa B.

Tabela 6: Ensaios realizados na Etapa B: extração por solventes de praseodímio e neodímio

Ensaio	pH	Cyanex 272 (% v/v)	Cyanex 572 (%v/v)
B1	0,25	30	0
B2	0,50	30	0
B3	0,75	30	0
B4	1,00	30	0
B5	1,25	30	0
B6	1,50	30	0
B7	2,00	30	0
B8	0,25	22,5	7,5
B9	0,50	22,5	7,5
B10	0,75	22,5	7,5

B11	1,00	22,5	7,5
B12	1,25	22,5	7,5
B13	1,50	22,5	7,5
B14	2,00	22,5	7,5
B15	0,25	15	15
B16	0,50	15	15
B17	0,75	15	15
B18	1,00	15	15
B19	1,25	15	15
B20	1,50	15	15
B21	2,00	15	15
B22	0,25	7,5	22,5
B23	0,50	7,5	22,5
B24	0,75	7,5	22,5
B25	1,00	7,5	22,5
B26	1,25	7,5	22,5
B27	1,50	7,5	22,5
B28	2,00	7,5	22,5
B29	0,25	0	30
B30	0,50	0	30
B31	0,75	0	30
B32	1,00	0	30
B33	1,25	0	30
B34	1,50	0	30
B35	2,00	0	30

Nas seções a seguir, serão descritos os procedimentos utilizados para o preparo de cada solução auxiliar usada nos ensaios de extração por solventes.

3.4 Preparo e titulação de 2000 mL de solução padrão de EDTA 0,01004 mol/L

Esta solução foi utilizada para a titulação de terras-raras totais nos ensaios envolvendo itérbio e lutécio, com o intuito de determinar a concentração de lutécio. A seguir, será detalhado o preparo desta solução.

Foram pesados em um béquer 7,44 g de EDTA (sal dissódico) P.A. em balança de prato aberto. 50 mL de água destilada foram adicionados, e o sólido foi dissolvido com auxílio de bastão de vidro. A mistura homogênea foi transferida para um balão volumétrico de 2000 mL, que foi devidamente avolumado.

Uma solução tampão amoniacal foi preparada em um béquer dissolvendo-se 12,8 g de cloreto de amônio P.A. em 114 mL de hidróxido de amônio P.A. A

solução homogênea foi transferida e avolumada em um balão volumétrico de 200,0 mL.

Paralelamente, uma solução padrão de cloreto de cálcio foi preparada. Para isso, 0,2023 g de carbonato de cálcio previamente seco foram pesados em balança analítica. Ao béquer contendo o carbonato de cálcio pesado foi gotejado ácido clorídrico 37% até a completa dissolução do sal. A mistura foi transferida e avolumada em balão volumétrico de 200,0 mL, dando origem a uma solução padrão de cloreto de cálcio 0,01011 mol/L.

Na titulação, foram adicionados em um erlenmeyer 100 mL de água destilada, 10 mL de tampão amoniacal preparado previamente, 10,00 mL de solução de cloreto de cálcio 0,01011 mol/L, e uma ponta de espátula de indicador Negro de eriocromo-T. A titulação foi feita em triplicata, gerando os volumes 10,10 mL, 10,05 mL e 10,05 mL. Assim, a concentração final da solução padrão de EDTA foi determinada como 0,01004M.

3.5 Preparo de 50 mL de solução de varredura de itérbio e lutécio a 10 g/L

Estas soluções foram utilizadas para realizar uma varredura de comprimentos de onda no espectrofotômetro, com o intuito de determinar o comprimento de onda de maior absorbância em cada elemento. Os cálculos relativos a estes procedimentos se encontram no Apêndice A.

Foram pesados 0,57 g de óxido de lutécio em um béquer. A este béquer foi adicionada água destilada suficiente para suspender o óxido de lutécio, e foram adicionados 3,5 mL de ácido clorídrico 37%. A mistura foi aquecida e agitada em placa, até que se observasse a formação de uma mistura homogênea. Após isso, a mistura foi levada à quase secura e resfriada. Após resfriamento, foram adicionados aproximadamente 40 mL de água e, com auxílio de um pHmetro, o pH foi ajustado a 0,2 com gotas de ácido clorídrico 37%. Após isso, a solução foi avolumada até 50,00 mL em balão volumétrico, e o pH foi novamente aferido. Nesta última etapa, para avolumar foi utilizada uma solução previamente preparada de ácido clorídrico com pH 0,2, para que não houvesse alteração no pH da solução final avolumada. Dessa forma, obteve-se uma solução de Lu^{3+} a aproximadamente 10g/L, com pH 0,2.

O mesmo procedimento acima foi utilizado para o preparo da solução de itérbio, na mesma concentração e pH.

Com estas soluções foi realizada a varredura no espectrofotômetro, na faixa de comprimentos de onda de 190 nm a 1100 nm, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 50 mm. O branco usado para zerar o equipamento foi uma solução de ácido clorídrico com pH igual a 0,2.

3.6 Curva de calibração de itérbio

A solução que deu origem aos padrões da curva de calibração de itérbio possuía concentração aproximada de 10 g/L, e foi preparada em procedimento análogo ao da sessão anterior. A concentração exata desta solução foi determinada através de uma titulação em triplicata com EDTA, que determinou uma concentração de 0,0566 mol/L de itérbio, ou 9,794 g/L. Assim, diluições desta solução geraram cada ponto da curva de calibração, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7: Pontos da curva de calibração de itérbio

Vol. inicial da solução de Yb a 0,0566 mol/L (mL)	1	2	5	10	20	25	30	40	50
Volume final (mL)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Concentração final (mol/L)	0,001132	0,002264	0,00566	0,01132	0,02264	0,0283	0,03396	0,04528	0,0566

O volume inicial de solução de itérbio 0,0566 mol/L foi tomado utilizando pipetas volumétricas, pipetas automáticas e provetas. Todas as soluções foram avolumadas em balão volumétrico de 50,00 mL.

Uma vez preparados, os padrões foram lidos em espectrofotômetro, realizando-se uma varredura de comprimentos de onda na faixa de 190 nm a 1100 nm, utilizando-se cubeta de quartzo de 50 mm. Durante as leituras, a cubeta foi devidamente rinsada, e os padrões foram lidos no equipamento seguindo a ordem do padrão mais diluído para o mais concentrado. O branco utilizado para zerar o equipamento na leitura dos padrões foi uma solução de ácido clorídrico com pH igual a 0,2.

3.7 Preparo de 2000 mL de solução mãe A contendo itérbio e lutécio a 10g/L

Esta solução foi utilizada como solução de alimentação da Etapa A dos ensaios de extração. O mesmo procedimento de preparo da solução de varredura foi aplicado, com a exceção de se pesar 22,82 g de óxido de lutécio e óxido de itérbio simultaneamente em um béquer, e utilizar 134 mL de ácido clorídrico 37% para dissolução dos óxidos. Além disso, um balão volumétrico de 2000 mL foi utilizado para avolumar a solução final. Dessa forma, foi obtida uma solução mãe de Lu^{3+} e Yb^{3+} em que cada cátion possuía concentração aproximada de 10 g/L. A determinação das concentrações exatas desta solução foi descrita no detalhamento dos ensaios de extração.

3.8 Preparo de 1000 mL de solução estoque de neodímio a 20g/L e 1000 mL de solução estoque de praseodímio a 20 g/L

Estas soluções foram preparadas com o dobro da concentração alvo (10 g/L), com o intuito de serem as soluções que dariam origem às soluções padrões da curva de calibração utilizada no UV-VIS e, posteriormente, à solução mãe de neodímio e praseodímio a 10 g/L. O cálculo em que se baseia este procedimento se encontra no Apêndice B.

Para praseodímio, em um béquer de 1000 mL foram pesados 24,15 g de óxido de praseodímio com auxílio de uma balança de prato aberto. Ao béquer, também foram adicionados aproximadamente 200 mL de água destilada para suspender o óxido, e 40 mL de ácido clorídrico 37%. A mistura foi aquecida e agitada em placa, até que houvesse solubilização completa do óxido de praseodímio e quase secura da mistura. Após completo resfriamento do sistema, foram adicionados 800 mL de água destilada e, com um pHmetro, o pH foi ajustado a 0,2 adicionando-se gotas de ácido clorídrico 37%. A mistura foi avolumada em balão volumétrico de 1000 mL com solução previamente preparada de ácido clorídrico com pH 0,2, de forma que não houvesse alteração do pH durante a aferição do volume no balão volumétrico.

Para neodímio, o mesmo procedimento do parágrafo anterior foi seguido, com a exceção de terem sido pesados 23,33 g de óxido de neodímio.

3.9 Preparo da curva de calibração de neodímio e praseodímio

As soluções estoque de aproximadamente 20 g/L de neodímio e praseodímio foram tituladas com EDTA 0,01004 mol/L, cada uma, para que houvesse determinação de suas concentrações exatas, e as curvas de calibração fossem construídas. As titulações foram realizadas em triplicata, com auxílio de bureta de 25,00 mL. Nesta etapa, para cada titulação, 100 mL de água destilada, 15 mL de solução de urotropina 10%, 1,00 mL de amostra e 5 gotas de indicador xilenol orange foram adicionados em erlenmeyer. Após a titulação, a solução de praseodímio apresentou uma concentração exata de 18,70 g/L ou 0,1327 mol/L, e a solução de neodímio apresentou concentração de 17,32 g/L ou 0,1201 mol/L.

Uma vez determinadas as concentrações exatas das soluções, as curvas de calibração foram preparadas, da mesma forma em que se procedeu para a curva de calibração de itérbio. A Tabela 8 mostra as diluições utilizadas para o praseodímio, enquanto a Tabela 9 mostra as diluições para o neodímio.

Tabela 8: Pontos da curva de calibração de praseodímio

Vol. inicial da solução de Pr a 0,1327 mol/L (mL)	0,3	0,5	1	2	5	10	15	20	25
Volume final (mL)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Concentração final (mol/L)	0,000796	0,001327	0,002654	0,005308	0,01327	0,02654	0,03981	0,05308	0,06635

Tabela 9: Pontos da curva de calibração de neodímio

Volume inicial da solução de Nd a 0,1201 mol/L (mL)	0,3	0,5	1	2	5	10	15	20	25
Volume final (mL)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Concentração final (mol/L)	0,000721	0,001201	0,002402	0,004804	0,01201	0,02402	0,03603	0,04804	0,06005

Os volumes menores ou iguais a 1,00 mL foram tomados com auxílio de uma pipeta automática. Os volumes restantes foram tomados com auxílio de pipetas volumétricas e provetas. Todas as diluições foram avolumadas em balões volumétricos de 50,00 mL.

Cada padrão da curva foi lido em espectrofotômetro em cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm, realizando-se varredura de comprimentos de onda na faixa de 190 nm a 1100 nm.

3.10 Preparo de 1800 mL de solução mãe B contendo neodímio e praseodímio a 10g/L

Esta solução foi utilizada como alimentação na bateria B de ensaios de extração por solventes. Com auxílio de uma proveta, 900 mL de solução estoque de neodímio a 17,32 g/L foram adicionados a outros 900 mL de solução estoque de praseodímio a 18,70 g/L. Dessa forma, as duas soluções foram diluídas pela metade, e se obteve apenas uma solução contendo neodímio a 8,66 g/L e praseodímio a 9,35 g/L. A concentração exata dessa solução, para os dois cátions, foi determinada ao longo dos ensaios de extração por solvente, como foi descrito anteriormente.

3.11 Preparo de solução de NaOH 12 mol/L

Esta solução foi utilizada para ajuste de pH durante os ensaios de extração por solventes. Para seu preparo, 480 g de hidróxido de sódio P.A. foram pesados em béquer de polipropileno, com auxílio de uma balança de prato aberto. Foram adicionados cuidadosamente 700 mL de água destilada ao béquer com o sólido, e a mistura foi homogeneizada até completa dissolução do hidróxido de sódio. A solução homogênea foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, que foi devidamente avolumado com água destilada. A solução final foi armazenada em recipiente de polipropileno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelo trabalho. As curvas de calibração de espectrofotometria no UV-VIS adquiridas para cada elemento terra-rara pertinente serão mostradas, assim como suas varreduras de comprimentos de onda. Os dados de titulações e absorbâncias das amostras mãe A e B também serão apresentados. Após isso, os resultados de extração por solventes serão demonstrados através de gráficos de percentuais de extração, coeficientes de partição, e seletividade. Por fim, será apresentada uma tabela que relaciona os coeficientes de sinergia calculados.

4.1 Varredura de comprimentos de onda e curva de calibração: itérbio e lutécio

O Gráfico 1 mostrado a seguir apresenta a varredura de comprimentos de onda obtida para itérbio e lutécio. A concentração de cada elemento nesta análise foi de 0,0572 mol/L ou 10,01 g/L para lutécio, e 0,0623 mol/L ou 10,78 g/L de itérbio. A cubeta utilizada foi de quartzo, caminho ótico de 50 mm.

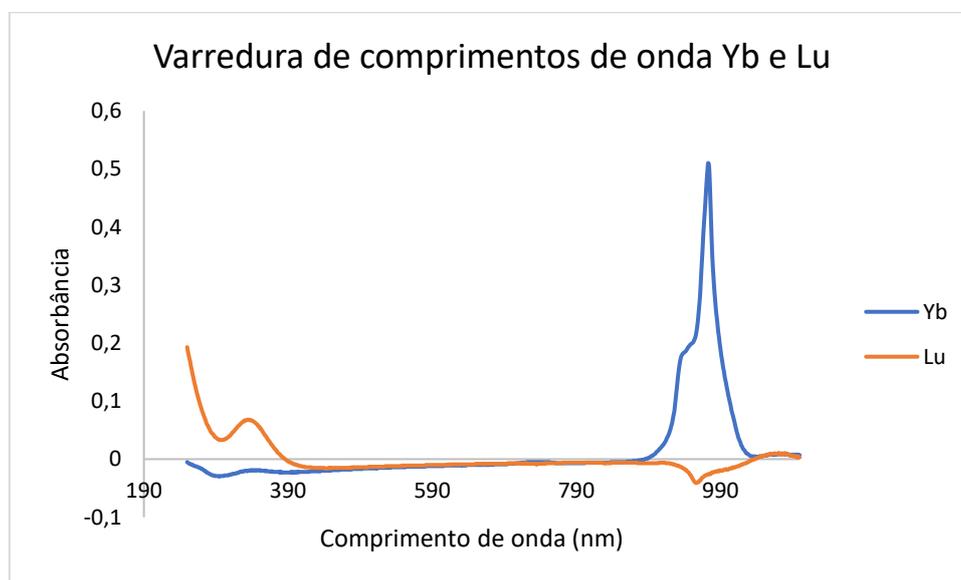


Gráfico 1: Varredura de comprimentos de onda para itérbio e lutécio

O comprimento de onda em que ocorre máxima absorção para o itérbio é o de 973 nm. Pode-se notar também que não há interferência considerável de lutécio neste comprimento de onda. Portanto, 973 nm foi o comprimento de onda

selecionado para a quantificação de itérbio no refinado, concordando com o comprimento de onda recomendado no trabalho de Stewart e Kato (1958).

Para lutécio, no entanto, pode-se perceber que não há absorbância na região de 390 nm a 1100 nm. Abaixo desta faixa se encontra a região de ultravioleta, que não é uma região adequada para se realizar a quantificação porque o solvente orgânico utilizado na extração por solventes é aromático. E é de conhecimento que substâncias aromáticas podem absorver radiação na faixa do ultravioleta (HARRIS, 2009), podendo causar interferências nesta faixa de comprimentos de onda.

Por isso, houve a necessidade de se realizar titulação complexométrica dos ensaios da Etapa A, já que o lutécio não pode ser determinado pela espectrofotometria de UV-VIS. Assim, uma curva de calibração foi construída apenas para o itérbio na etapa de ensaios A, e é mostrada no Gráfico 2.

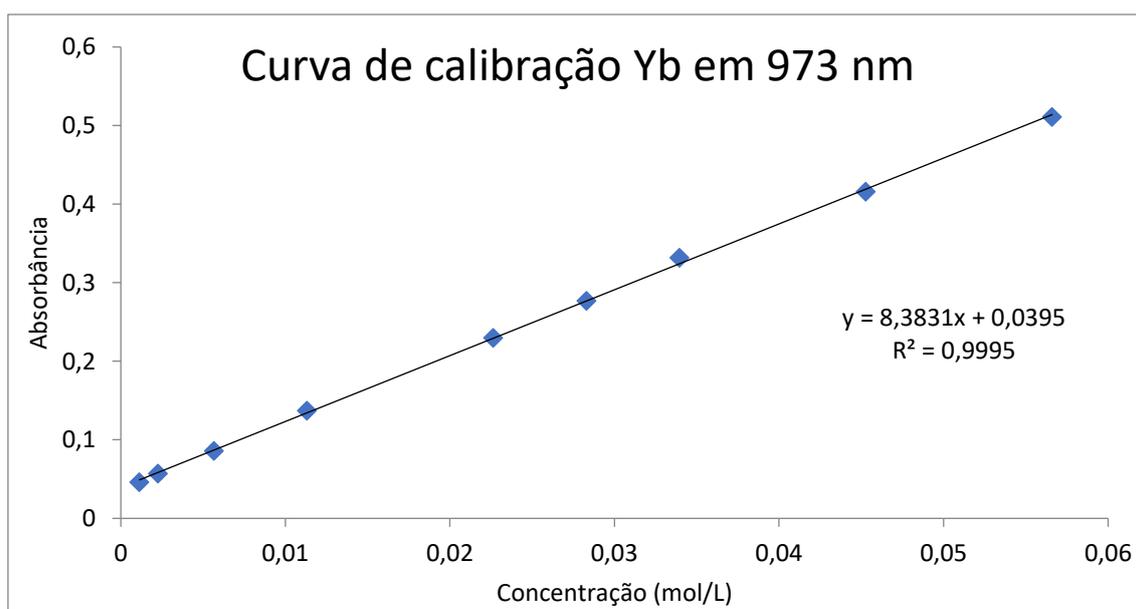


Gráfico 2: curva de calibração para itérbio

Utilizando a equação da reta gerada, a concentração final de itérbio no refinado pode ser obtida pela Equação 9:

$$C_{Yb} = \frac{Abs - 0,0395}{8,3831}$$

Equação 9: Obtenção da concentração de itérbio no refinado

Onde Abs representa a absorvância lida no espectrofotômetro. Uma vez realizada a titulação das terras-raras totais e a leitura no espectrofotômetro do refinado, a concentração de lutécio pode ser obtida através da Equação 10:

$$C_{Lu} = C_{ETR} - C_{Yb}$$

Equação 10: Obtenção da concentração de lutécio no refinado

Onde C_{ETR} representa a concentração de elementos terras-raras totais obtida pela titulação, e pode ser calculada como:

$$C_{ETR} = \frac{V_{tit} * C_{EDTA}}{V_{amostra}}$$

Equação 11: Cálculo de concentração de elementos terras-raras totais pela titulação

Onde V_{tit} representa o volume gasto na titulação, C_{EDTA} representa a concentração de solução padrão de EDTA (0,01004 mol/L) e $V_{amostra}$ o volume de amostra contido no erlenmeyer (1,00 mL).

4.2 Varredura de comprimentos de onda e curva de calibração: praseodímio e neodímio

O Gráfico 3 mostrado a seguir apresenta a varredura de comprimentos de onda e absorvâncias correspondentes obtidas para praseodímio e neodímio. A concentração de cada elemento nesta análise foi de 0,0663 mol/L ou 9,35 g/L para praseodímio, e 0,0601 mol/L ou 8,66 g/L para neodímio. A cubeta utilizada foi de quartzo, 10 mm.

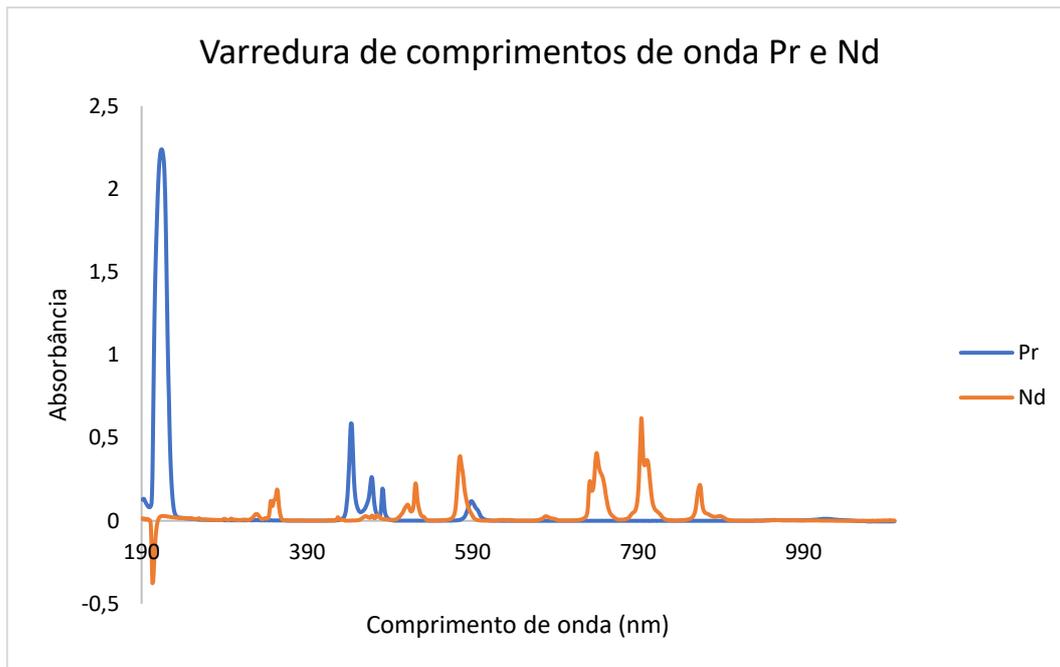


Gráfico 3: Varredura de comprimentos de onda para praseodímio e neodímio

Para praseodímio há uma grande absorbância no comprimento de onda de 216 nm. No entanto, este não é um comprimento de onda adequado pelo mesmo motivo apresentado na discussão do lutécio, já que 216 nm se encontra na região do ultravioleta. Além disso, uma absorbância alta dessa magnitude (2,204) pode sair da faixa da linearidade da Lei de Lambert-Beer, gerando problemas na quantificação do elemento (SKOOG *et al.*, 2006). Assim, o comprimento de onda escolhido para análise de praseodímio foi de 443 nm, já que nele não há interferência do neodímio e ocorre a segunda maior absorbância do praseodímio.

Para neodímio o comprimento de onda em que aparece o máximo de absorbância é o de 794 nm, e é adequado para quantificação pois não há interferência de praseodímio neste comprimento de onda.

Dessa forma, foi construída uma curva de calibração para praseodímio, apresentada no Gráfico 4, e outra para neodímio, apresentada no Gráfico 5.

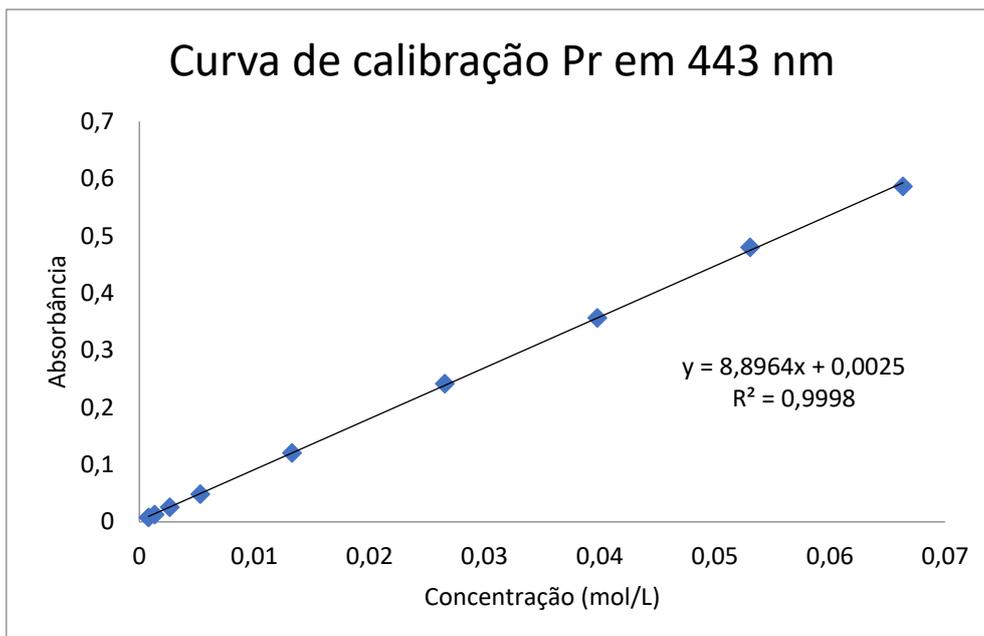


Gráfico 4: curva de calibração para praseodímio

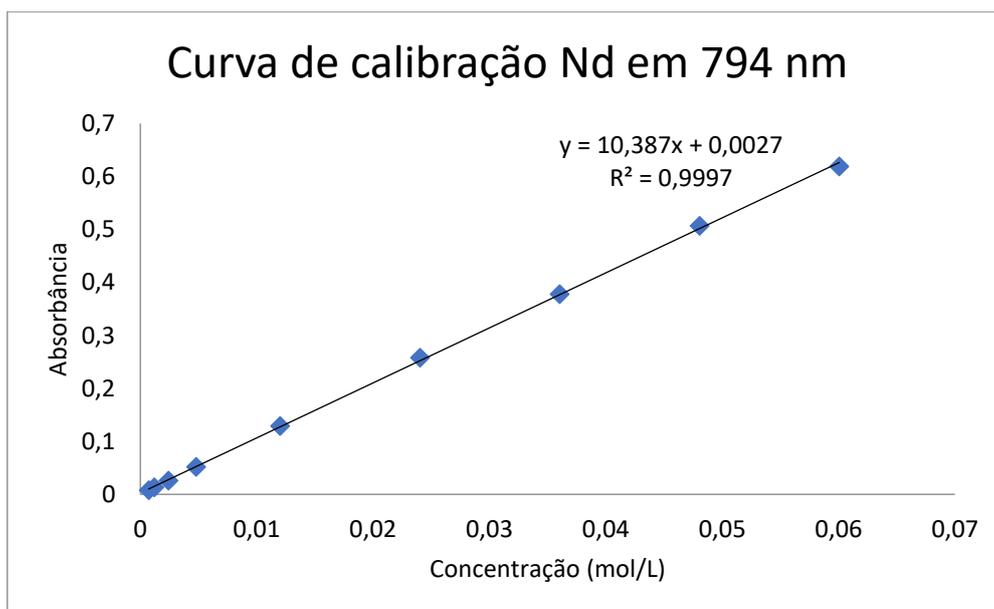


Gráfico 5: curva de calibração para neodímio

Assim, a concentração de praseodímio e neodímio foram calculadas, respectivamente, pela Equação 12 e Equação 13:

$$C_{Pr} = \frac{Abs - 0,0025}{8,8964}$$

Equação 12: Cálculo da concentração de praseodímio no refinado

$$C_{Nd} = \frac{Abs - 0,0027}{10,387}$$

Equação 13: Cálculo da concentração de neodímio no refinado

4.3 Varredura de comprimentos de onda e concentrações exatas das soluções mãe A e B

Gráfico 6 e Gráfico 7 mostram, respectivamente, a varredura de comprimentos de onda realizada para as amostras mãe A e B. A amostra mãe A consistia em uma mistura de cloretos de itérbio e lutécio, enquanto a amostra mãe B se tratava de uma mistura de cloretos de praseodímio e neodímio.



Gráfico 6: varredura de comprimentos de onda realizada sobre amostra mãe A

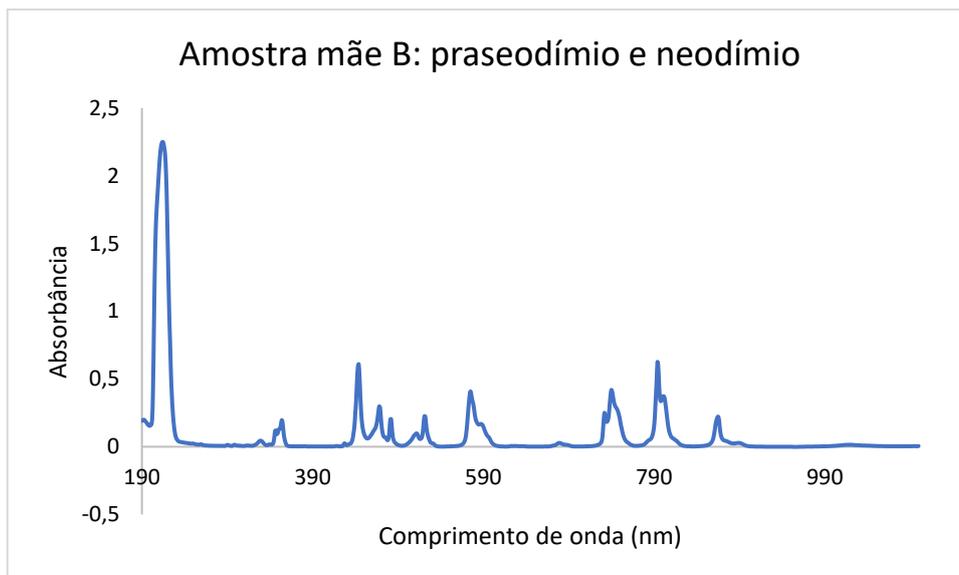


Gráfico 7: Varredura de comprimentos de onda realizada sobre amostra mãe B

No Gráfico 6 pode-se perceber a absorbância do itérbio em 973 nm, enquanto no Gráfico 7 notam-se as absorbâncias características do praseodímio em 443 nm, e do neodímio em 794 nm.

Ao longo dos ensaios de extração, foram realizadas 5 quantificações das amostras mãe A e B. Os resultados de quantificação para a amostra mãe A são apresentados na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10: Quantificação de itérbio e lutécio na amostra mãe A

	Vol. (mL) titulação EDTA 0,01004 mol/L	Absorbância em 973 nm (Yb)
	11,49	0,508
	11,40	0,511
	11,55	0,507
	11,48	0,518
	11,50	0,508
Média	11,48	0,510

Utilizando a Equação 9, Equação 10, e Equação 11 para determinar as concentrações de itérbio e lutécio, pode-se afirmar que a concentração exata de itérbio é de 0,05617 mol/L, e de lutécio é de 0,05913 mol/L. É importante que estas concentrações sejam próximas para que ambos os elementos estejam

igualmente disponíveis aos extratantes nos ensaios de extração por solvente, de forma que as variáveis avaliadas sejam apenas o pH e a proporção de mistura entre os extratantes.

Já os resultados de quantificação para a amostra mãe B, contendo praseodímio e neodímio, são apresentados na Tabela 11:

Tabela 11: Quantificação de praseodímio e neodímio na amostra mãe B

	Absorbância em 443 nm (Pr)	Absorbância em 794 nm (Nd)
	0,590	0,626
	0,574	0,620
	0,573	0,615
	0,584	0,630
	0,584	0,627
Média	0,581	0,624

Através da Equação 12 e Equação 13 pode-se calcular a concentração exata de neodímio como 0,05978 mol/L e de praseodímio como 0,06503 mol/L.

4.4 Gráficos de percentuais de extração por pH

A seguir, serão apresentados os gráficos que relacionam o percentual de extração de cada elemento por pH. Foram 5 gráficos para itérbio e lutécio, relacionando diferentes proporções de extratantes em cada gráfico, e 5 gráficos análogos para praseodímio e neodímio. Os cálculos de percentuais de extração foram realizados através da Equação 3 apresentada no capítulo de Introdução.

Devido a pequenos erros analíticos inerentes às técnicas de quantificação, alguns percentuais de extração se mostraram levemente negativos ou levemente superiores a 100%. Para que estas pequenas variações não causassem má interpretação dos dados em cálculos posteriores, percentuais de extração negativos e próximos a 0% foram considerados como 0%, e percentuais de extração próximos e superiores a 100% foram considerados como 100%.

Vale ressaltar também que, em todos os gráficos apresentados nesta sessão ou em sessões posteriores, as linhas que ligam os pontos não são funções ou linhas de tendência calculadas, mas apenas ligações entre os pontos para melhorar a visualização dos dados.

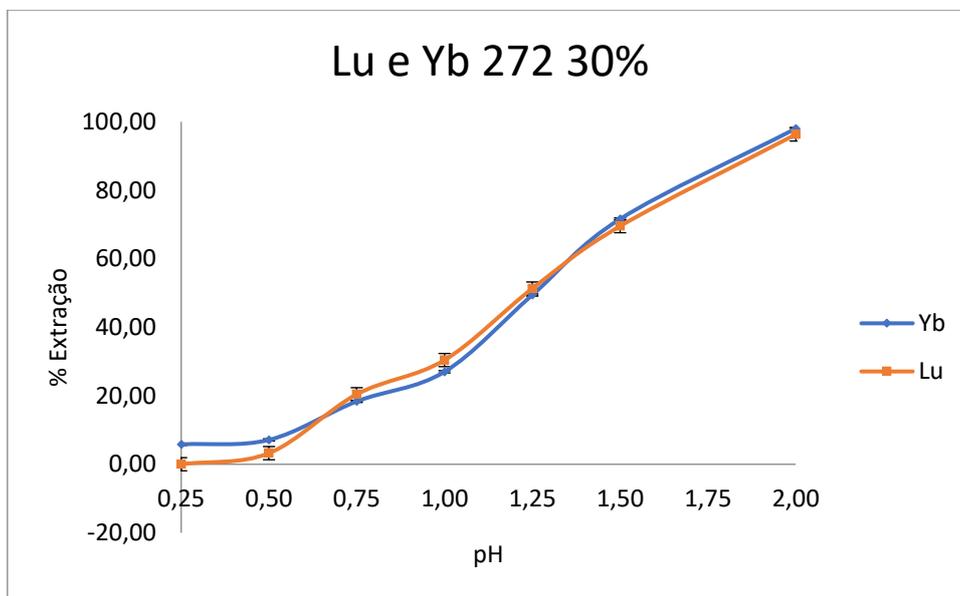


Gráfico 8: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando 272 30%

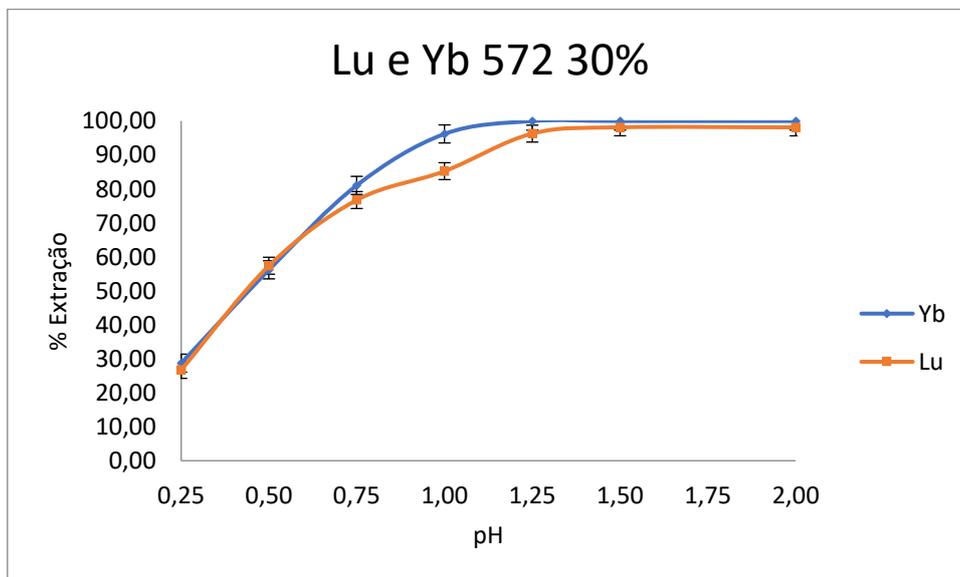


Gráfico 9: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando 572 30%

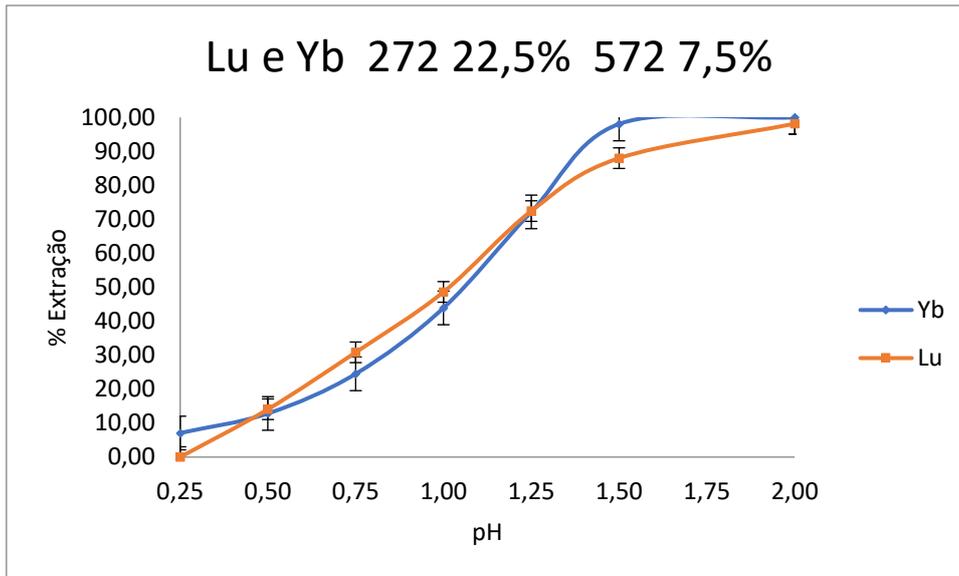


Gráfico 10: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando a mistura 272 22,5% e 572 7,5%

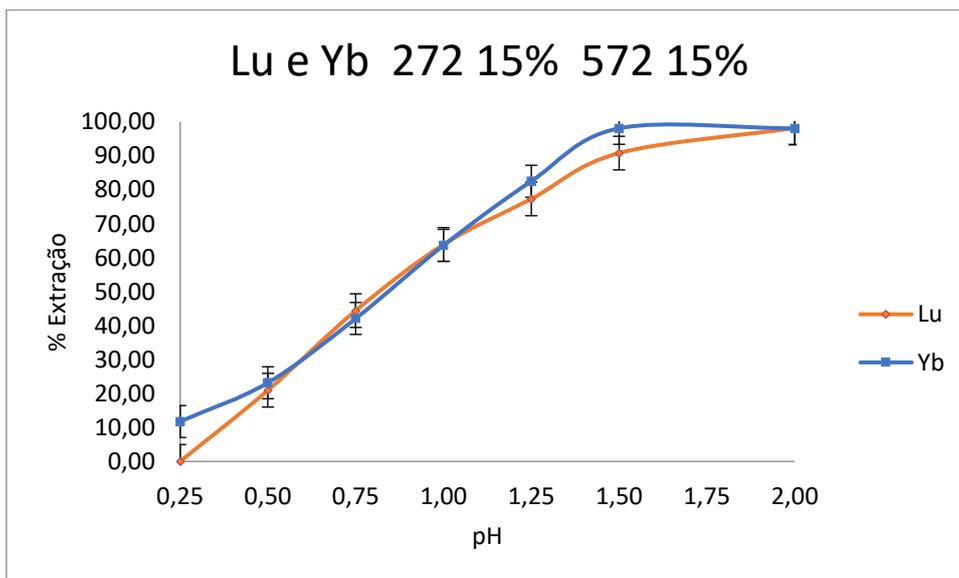


Gráfico 11: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando a mistura 272 15% e 572 15%

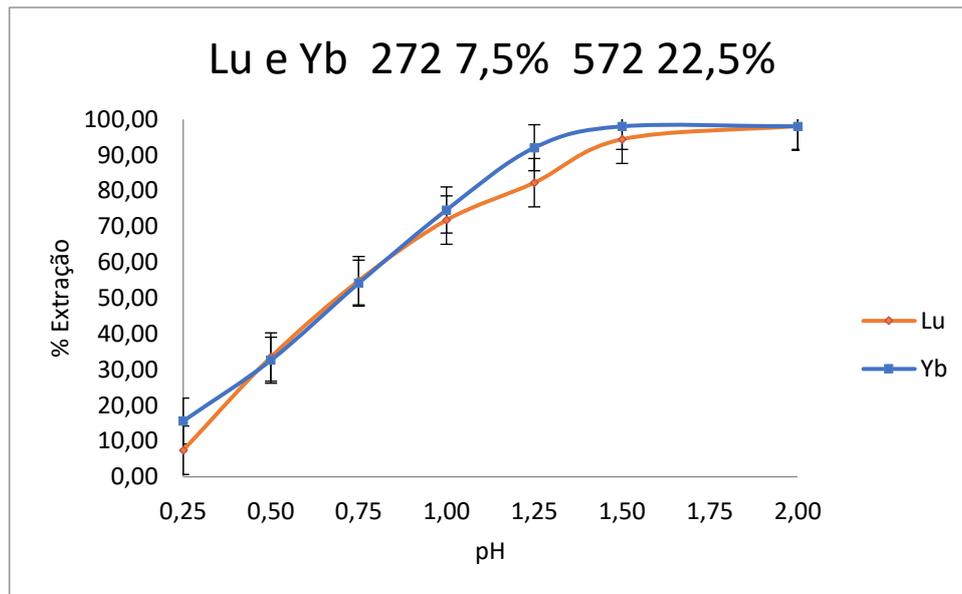


Gráfico 12: Percentuais de extração para lutécio e itérbio utilizando 272 7,5% e 572 22,5%

A primeira característica mostrada em todos os gráficos de extração é a de que, para ambos os elementos, o percentual de extração aumenta com o aumento de pH. Devido à natureza ácida dos dois extratantes, para que ocorra a extração é necessário que as moléculas de extratantes liberem H^+ para se ligar aos cátions de terras-raras, carregando-os para a fase orgânica. Conforme se aumenta o pH, os cátions H^+ liberados pelos extratantes são neutralizados, ocorrendo um deslocamento de equilíbrio que favorece a ligação dos extratantes com os cátions de terras-raras.

Devido também à natureza ácida dos extratantes, é esperado que os elementos terras-raras mais pesados e menores sejam extraídos preferencialmente em relação aos mais leves e maiores (DASHTI *et al.*, 2021). Contudo, nos gráficos de itérbio e lutécio apresentados podem ser percebidos pontos de pH onde ocorre uma inversão deste efeito esperado, por exemplo, no Gráfico 12 e Gráfico 11 em pH 1,50, 1,25 e 0,25, ou no Gráfico 9 em pH 1,00. Nestes pontos, a extração de itérbio, elemento terra-rara mais leve que lutécio, ocorre em maior quantidade que a de lutécio. As diferenças entre os percentuais de extração nestes pontos são em torno de 10%, que são relativamente pequenas. Nos parágrafos seguintes, serão discutidas possíveis razões para estas inversões.

No Apêndice C, na Tabela 20 e Tabela 21 podem ser visualizados os resultados obtidos para as réplicas dos ensaios realizadas em alguns pontos de

cada gráfico de itérbio e lutécio. A réplica do ensaio A31, realizada em pH igual a 0,75 no extratante Cyanex 572 30% (Gráfico 9), mostrou um desvio padrão de 2,66% para o percentual de extração de itérbio e de 2,49% para o percentual de extração de lutécio. Neste ponto, considerando este valor de desvio padrão, os percentuais de extração de itérbio e lutécio podem ser iguais, ou a inversão da ordem de extração pode não existir.

Da mesma forma explicitada no parágrafo anterior, para cada gráfico de percentual de extração foi realizada uma réplica em um ponto de pH (no caso de itérbio e lutécio as réplicas foram realizadas em pH igual a 0,75). Se o desvio padrão obtido para este ponto em cada gráfico for generalizado para os outros pontos no mesmo gráfico, nos pontos onde ocorreram inversões da ordem de extração de itérbio e lutécio tal inversão deixa de ocorrer, ou as extrações se aproximam ao ponto de poderem ser consideradas iguais. Este fenômeno está associado aos altos valores de desvios padrões encontrados para os ensaios envolvendo itérbio e lutécio. E tais valores relativamente elevados de desvios padrões podem estar relacionados às diferentes técnicas de quantificação utilizadas para esta bateria de ensaios. Nos gráficos 8 a 12 e nos gráficos 15 a 19 os desvios padrões estão representados por meio de barras de erros.

Como itérbio e lutécio possuem massas atômicas bem próximas (173,04 g/mol e 174,97 g/mol, respectivamente) e basicidades também próximas, seus comportamentos frente aos extratantes são muito parecidos, de forma que pequenos desvios entre as técnicas de quantificação possam gerar desvios nas concentrações determinadas, causando inversões da ordem de extração como observado nos gráficos. Tais inversões não foram observadas para neodímio e praseodímio, como será mostrado adiante, já que na bateria de ensaios B foi utilizada a mesma técnica de quantificação para ambos os elementos. No Apêndice C, na Tabela 22 e Tabela 23, pode ser observado que o desvio padrão dos percentuais de extração de neodímio e praseodímio são bem menores, e se encontram na faixa de 0,16 % a 1,00 %.

Apesar da justificativa tratada nos parágrafos anteriores ser possível, inversões de ordens de extração em elementos terras-raras já foram reportadas em outros trabalhos, como no de Parhi *et al.* (2015), que estudaram a extração de elementos terras-raras por D2EHPA, em faixa de pH de 0,82 a 2,36. Neste

trabalho, foram observadas ligeiras inversões nas ordens de extração esperadas para ítrio, túlio e lutécio.

O fato de itérbio e lutécio serem vizinhos no período dos lantanídeos da tabela periódica, possuindo basicidades e raios iônicos tão próximos, também justifica a proximidade das curvas de extração em todos os pontos de pH observados nos gráficos. A mistura de extratantes não foi capaz de afastar as curvas de percentuais de extração dos elementos, e é natural esperar que não haja grande seletividade nas proporções de extratantes estudadas para itérbio e lutécio. A seletividade será discutida mais detalhadamente adiante.

Com relação à força dos extratantes para cada elemento terra-rara, é interessante analisar o Gráfico 13 e Gráfico 14 a seguir:

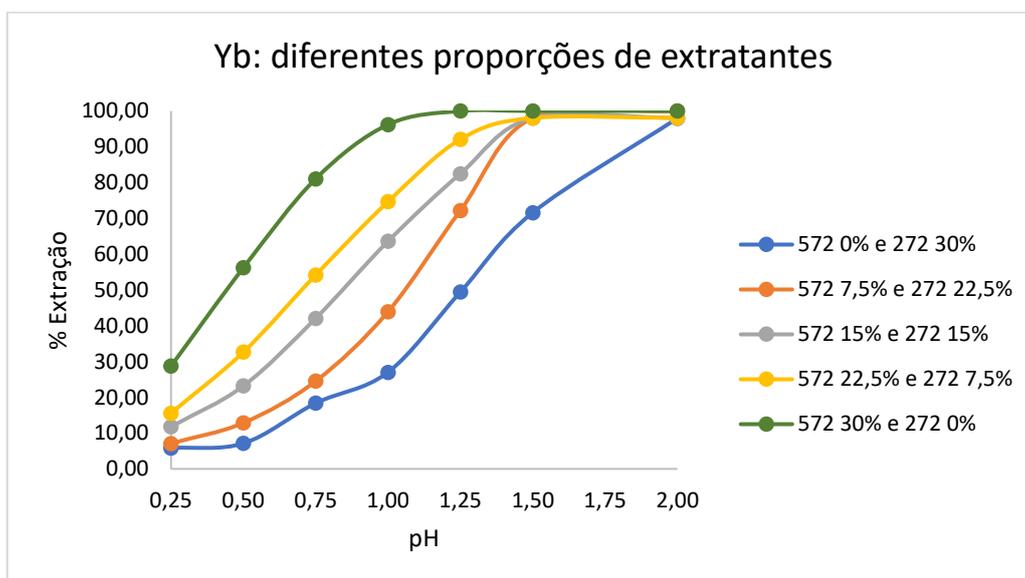


Gráfico 13: Percentual de extração de itérbio em diferentes proporções de extratantes

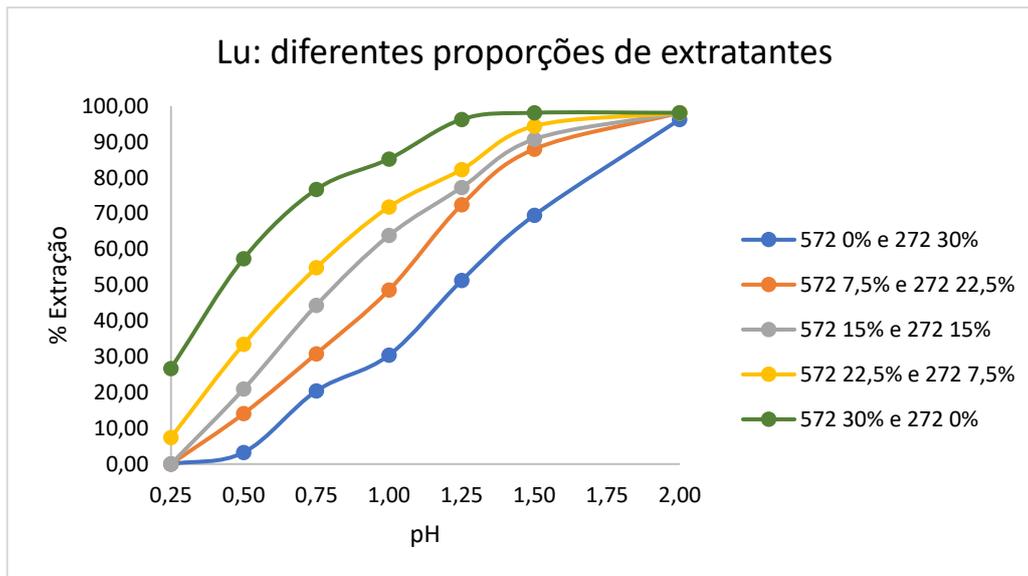


Gráfico 14: Percentual de extração de lutécio em diferentes proporções de extratantes

No Gráfico 13 e Gráfico 14 pode-se perceber que foram obtidos percentuais de extração acima de 75% para itérbio e lutécio em pH 0,75 quando se utiliza Cyanex 572 30%. Nos mesmos gráficos, nota-se que quando se utiliza Cyanex 272 30%, os percentuais de extração no mesmo pH caem para aproximadamente 20%. Além disso, para qualquer ponto de pH, partindo-se de Cyanex 572 30%, à medida em que se diminui a quantidade de Cyanex 572 na mistura e se aumenta a quantidade de Cyanex 272, o percentual de extração cai, para os dois elementos. Isso mostra que o extratante Cyanex 572 possui uma força de extração maior que o extratante Cyanex 272.

A seguir, serão apresentados os gráficos de percentuais de extração para neodímio e praseodímio.

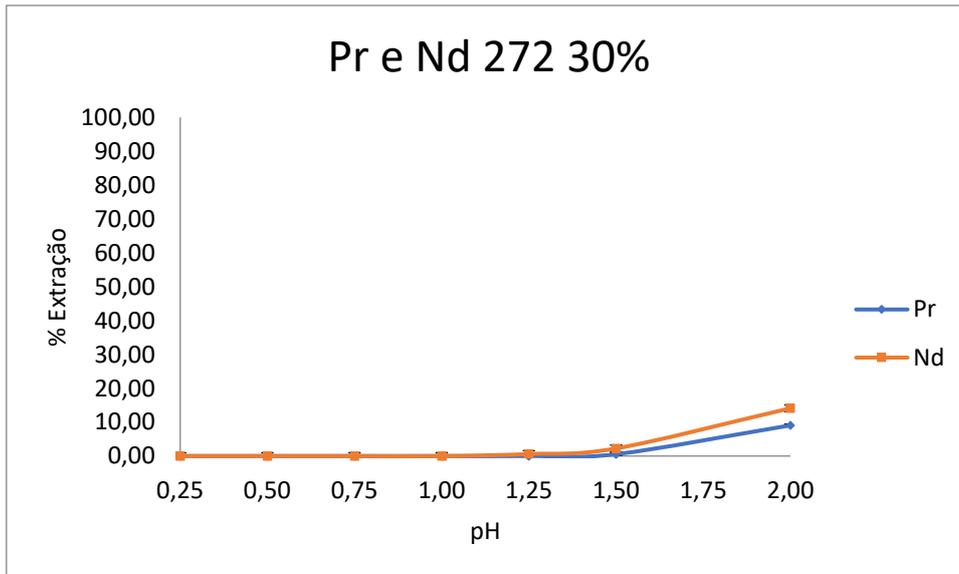


Gráfico 15: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 272 30%

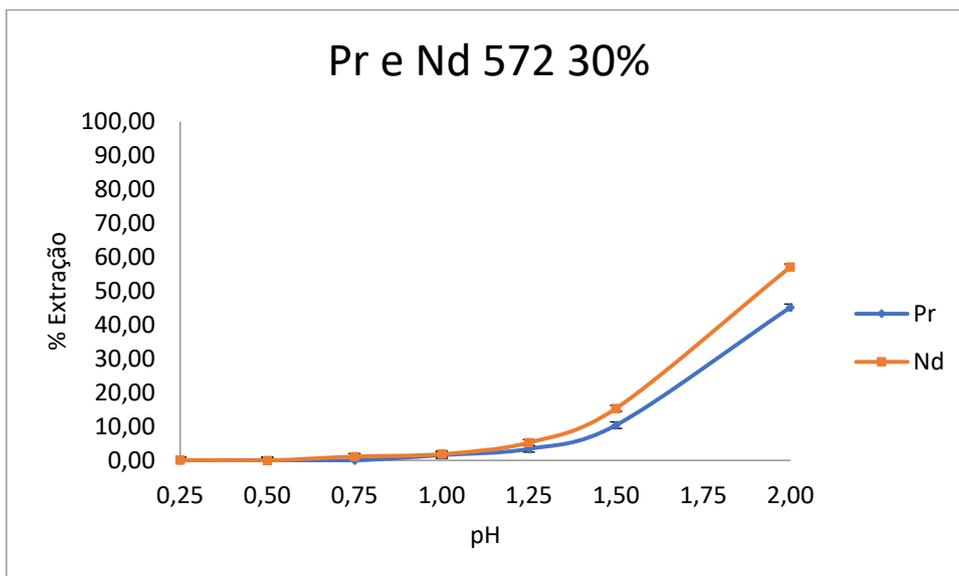


Gráfico 16: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 572 30%

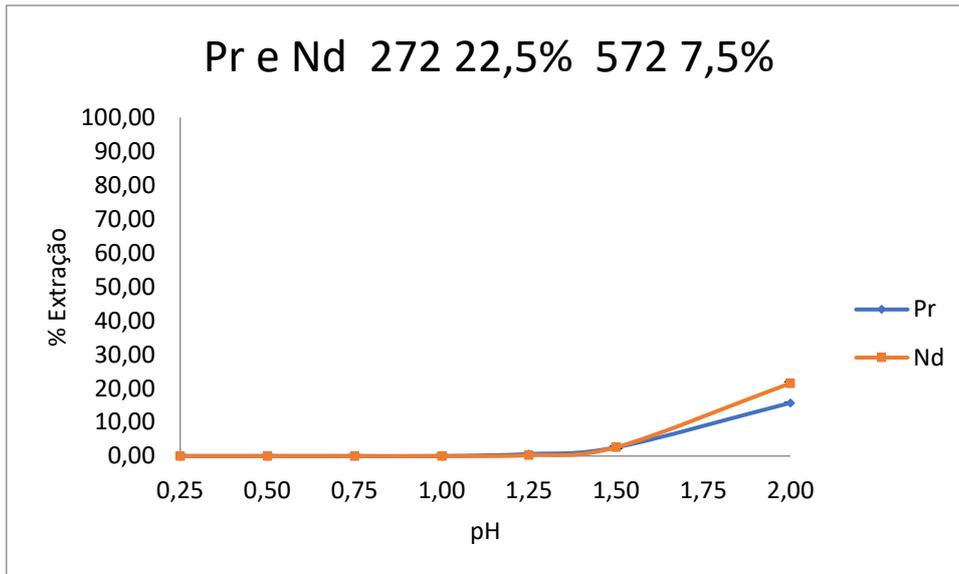


Gráfico 17: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 272 22,5% e 572 7,5%

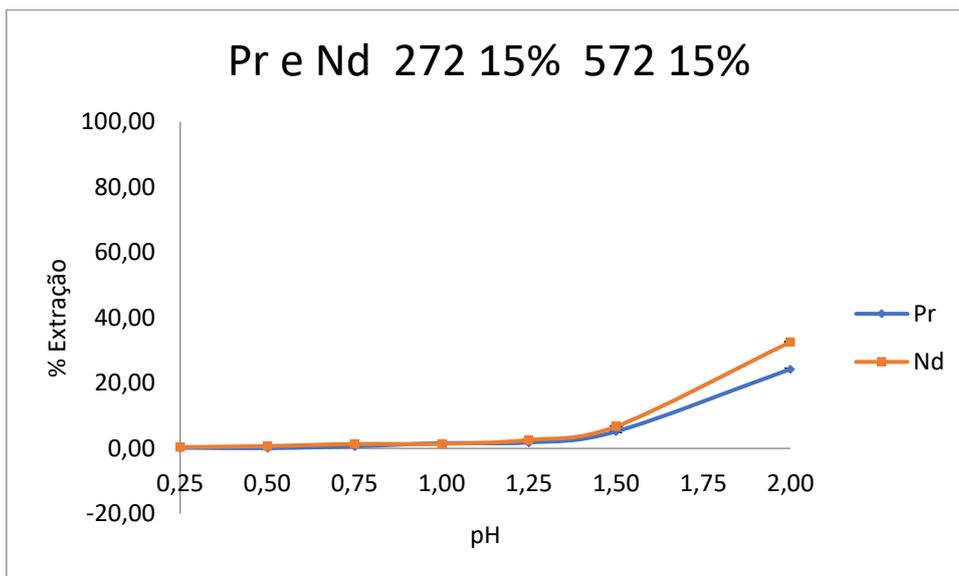


Gráfico 18: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 272 15% e 572 15%

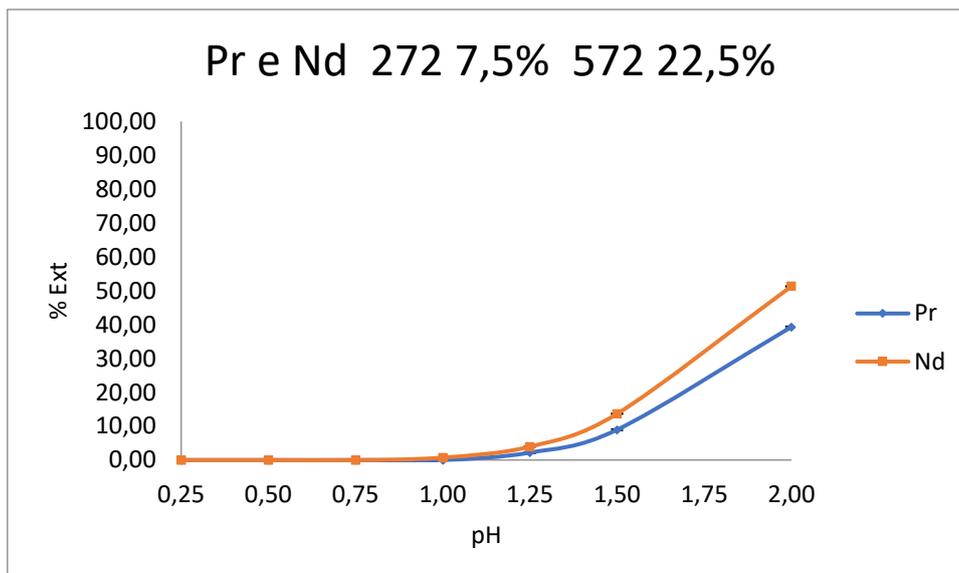


Gráfico 19: Percentuais de extração para praseodímio e neodímio utilizando 272 7,5% e 572 22,5%

Assim como para lutécio e itérbio, pode-se notar que em todos os gráficos de percentuais de extração para neodímio e praseodímio o percentual de extração de ambos os elementos aumenta com o aumento de pH, devido à natureza ácida dos extratantes. Para neodímio e praseodímio percebe-se que o percentual de extração de neodímio está sempre acima do percentual de extração de praseodímio, como esperado, já que neodímio possui maior massa atômica e menor raio iônico que praseodímio. Estes dois elementos também são vizinhos no período dos lantanídeos na tabela periódica, possuem massas atômicas próximas (144,24 g/mol para neodímio e 140,91 g/mol para praseodímio) e são adjacentes na série de basicidade. Isso justifica o comportamento de extração deles ser parecido, de modo que a diferença máxima de percentuais de extração em pH's elevados é de aproximadamente 10%. No entanto, não é observada inversão da ordem de extração como ocorreu para itérbio e lutécio. Tal fato corrobora a justificativa de que uma pequena inversão da ordem de extração pode estar relacionada com as diferentes técnicas de quantificação utilizadas para itérbio e lutécio. Porque para neodímio e praseodímio a técnica de quantificação usada foi apenas a espectrofotometria de UV-VIS, de forma que os erros inerentes à técnica foram iguais para os dois elementos analisados.

Outra característica notável nos gráficos de neodímio e praseodímio é que os percentuais de extração dos dois elementos (máximo de 57% para neodímio)

estão bem abaixo dos observados para itérbio e lutécio (máximos de 100%). Este fenômeno é esperado pois o par neodímio-praseodímio é consideravelmente mais leve e maior que o par itérbio-lutécio. Tais pares estão distantes na série de basicidade, justificando também as diferenças de extração observadas.

Dashti *et al.* (2021) levantaram curvas de percentuais de extração por pH para neodímio e praseodímio utilizando também Cyanex 572 30%. Os autores obtiveram um percentual de extração de aproximadamente 14% e 18% para praseodímio e neodímio, respectivamente, em pH igual a 2,0. No Gráfico 16, que mostra a extração de neodímio e praseodímio em Cyanex 572 30% no presente trabalho, foram obtidos os percentuais de extração de 45% para praseodímio e 57% para neodímio também em pH igual a 2,0. Percentuais de extração maiores terem sido encontrados neste trabalho estão relacionados ao fato de que, aqui, o estudo foi feito em uma fase aquosa que consistia em uma solução sintética contendo cloretos de apenas dois elementos terras-raras, no caso o neodímio e o praseodímio. No trabalho de Dashti *et al.* (2021), a solução analisada continha outros elementos terras-raras mais pesados além de neodímio e praseodímio, fazendo com o que o extratante extraísse os elementos mais pesados antes de extrair neodímio e praseodímio, de forma que os percentuais de extração destes elementos fossem reduzidos quando comparados aos do presente trabalho. Assim, é possível pensar que não há divergências entre os trabalhos na comparação realizada.

O Gráfico 20 e Gráfico 21 a seguir mostram que o Cyanex 572 é um extratante mais forte que o Cyanex 272 também para os elementos neodímio e praseodímio. As características que justificam esta afirmativa são análogas às observadas e discutidas para lutécio e itérbio.

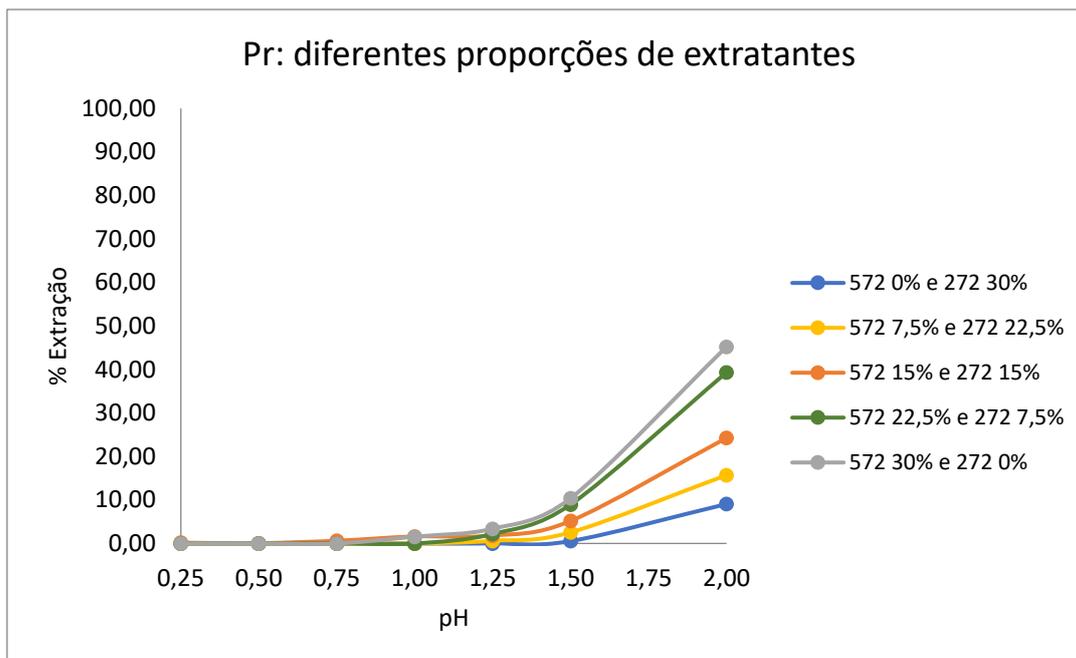


Gráfico 20: Percentual de extração de praseodímio em diferentes proporções de extratantes

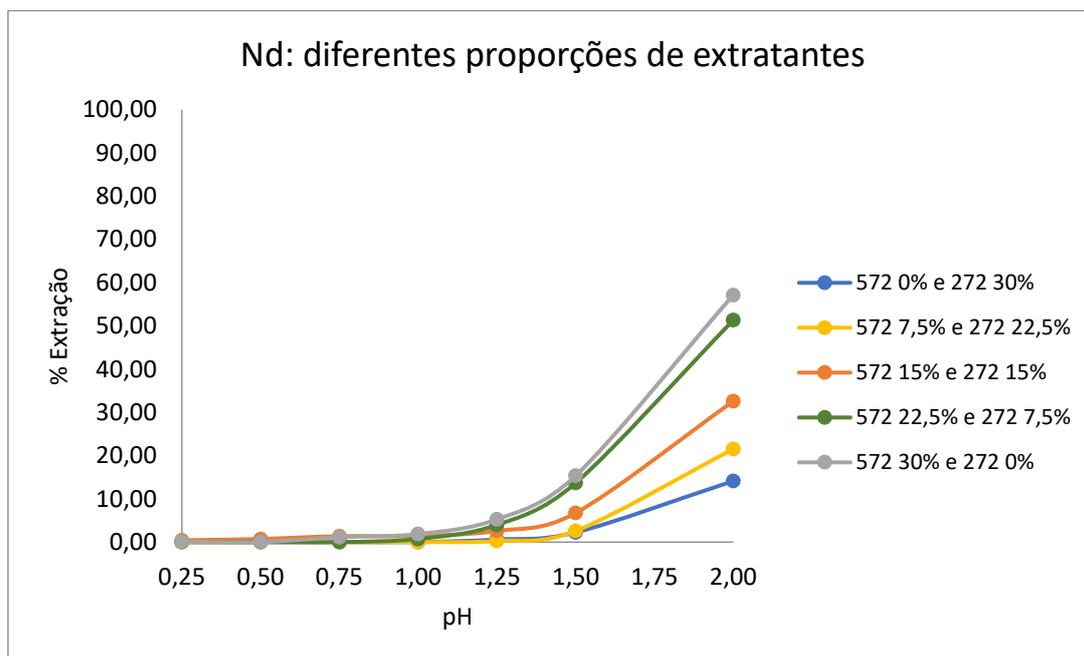


Gráfico 21: Percentual de extração de neodímio em diferentes proporções de extratantes

4.5 Gráficos de coeficientes de distribuição por pH

Serão apresentados a seguir os gráficos que relacionam os coeficientes de distribuição (D) dos elementos por pH. Tais coeficientes foram calculados conforme a Equação 5 abordada no capítulo de Introdução. Quanto maior for o

valor de D, maior a concentração do elemento na fase orgânica. Ao mesmo tempo, quanto menor for este valor, maior será a concentração do elemento na fase aquosa.

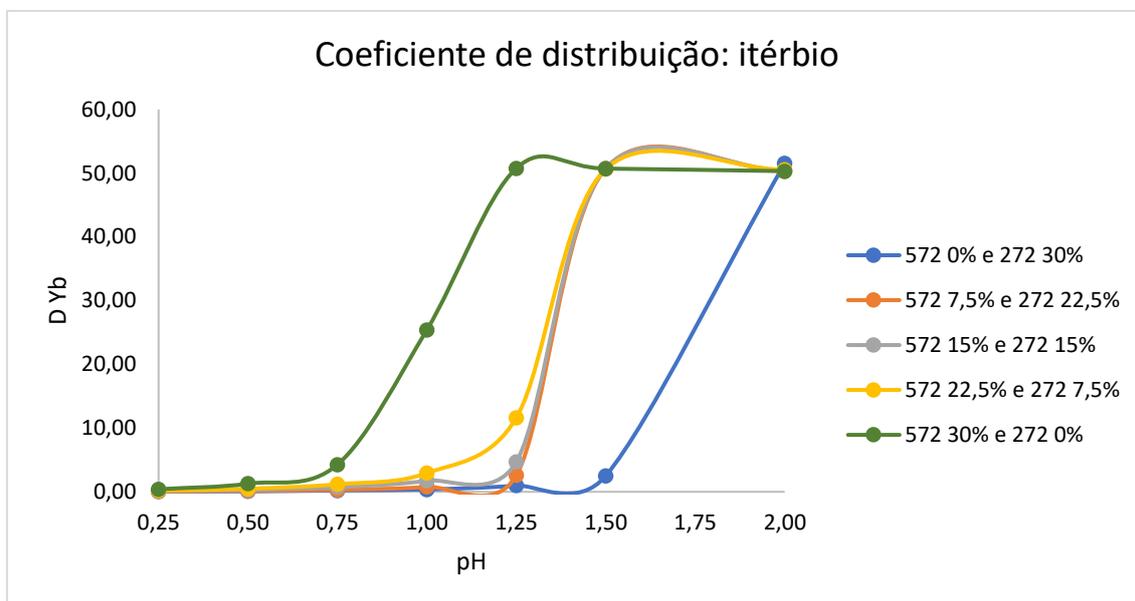


Gráfico 22: Coeficiente de distribuição para itérbio

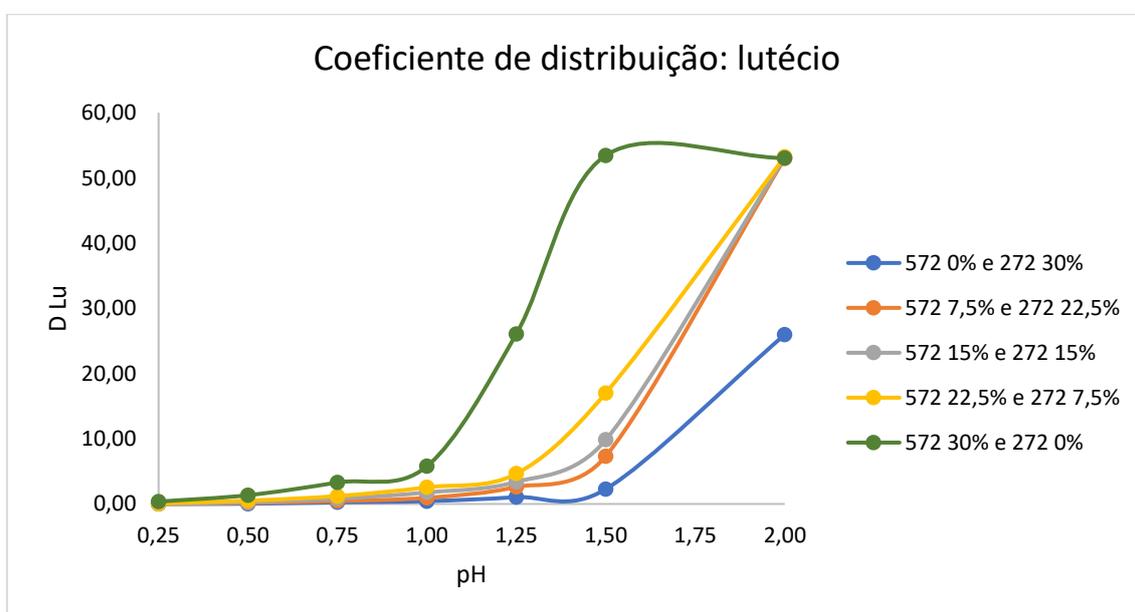


Gráfico 23: Coeficiente de distribuição para lutécio

Para valores baixos de pH, nos dois gráficos, D se mantém próximo de zero, pois a concentração dos elementos na fase orgânica é baixa nestes pontos

devido à natureza ácida do extratante. Conforme se aumenta o pH, ocorre uma inflexão em todas as curvas, marcando o pH em que se observa grande transferência de massa da fase aquosa para fase orgânica, ou seja, o pH em que se inverte uma alta concentração do elemento na fase aquosa para uma alta concentração do elemento na fase orgânica. Quanto menores os valores de pH em que se encontra a inflexão, mais forte é o extratante relacionado com a curva em questão. Seguindo essa lógica, tanto para itérbio no Gráfico 22 quanto para lutécio no Gráfico 23, o extratante mais forte é o Cyanex 572, e a força da mistura extratante diminui à medida em que se aumenta a proporção de Cyanex 272. São resultados que concordam com o que foi constatado através dos gráficos de percentuais de extração, mas aqui, demonstrados pela abordagem dos coeficientes de partição. Vale notar também que a força de extração da mistura diminui de maneira não uniforme, gerando uma possível evidência de que o comportamento da mistura de Cyanex 272 com Cyanex 572 não é de mistura simples na extração de terras-raras.

No Gráfico 22, ao se observar a curva de Cyanex 572 30%, percebe-se que a inflexão da curva se inicia em pH 0,75, ou seja, segundo os resultados, neste pH começa-se a se observar uma grande transferência de itérbio da fase aquosa para a orgânica. Como o lutécio é um elemento mais pesado e é mais facilmente atraído pelo extratante que o itérbio, seria natural pensar que a inflexão da curva de lutécio no mesmo extratante deveria se encontrar em pH mais baixo. No entanto, o que se observa no Gráfico 23 é o contrário. A inflexão da curva de lutécio no extratante Cyanex 572 30% se inicia em pH igual a 1,0 havendo, assim, uma inversão da ordem das inflexões esperada. A ocorrência deste fenômeno pode ser explicada de forma análoga à discutida nos gráficos de percentuais de extração, ou seja, devido à utilização de diferentes técnicas de quantificação para os elementos associada a um comportamento tão semelhante de itérbio e lutécio frente aos extratantes. Ainda assim, é importante lembrar que inversões de ordem de extração de elementos terras-raras já foram reportadas em outros trabalhos, como discutido anteriormente (PARHI *et al.*, 2015).

A seguir, será apresentado o Gráfico 24 e Gráfico 25, gráficos que tratam de coeficientes de distribuição para praseodímio e neodímio.

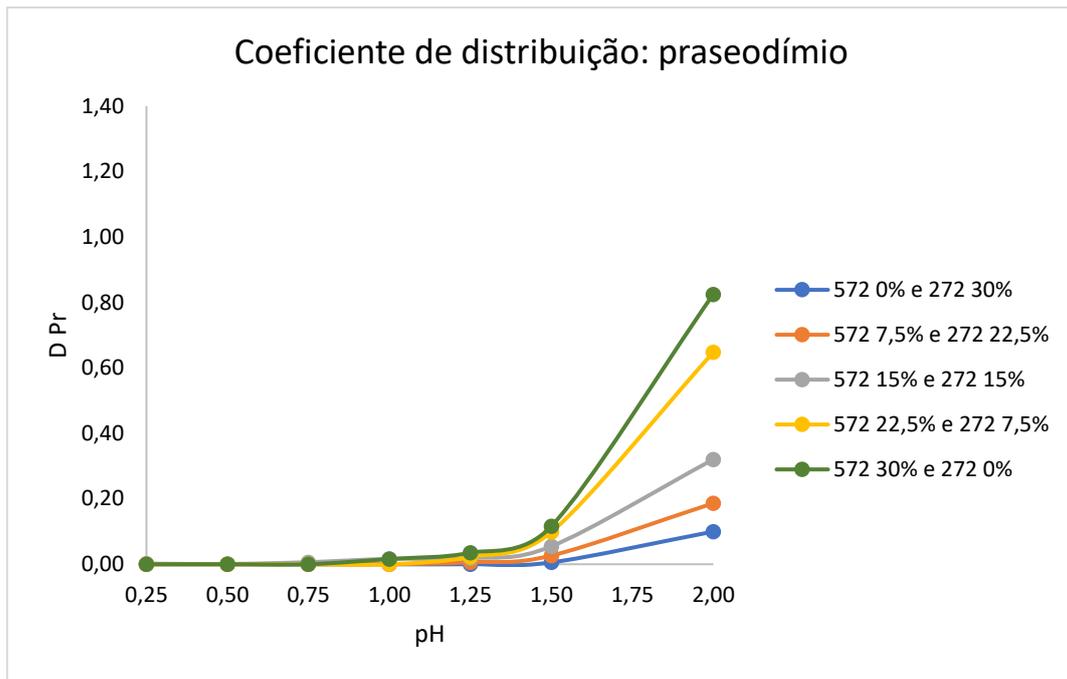


Gráfico 24: Coeficiente de distribuição para praseodímio

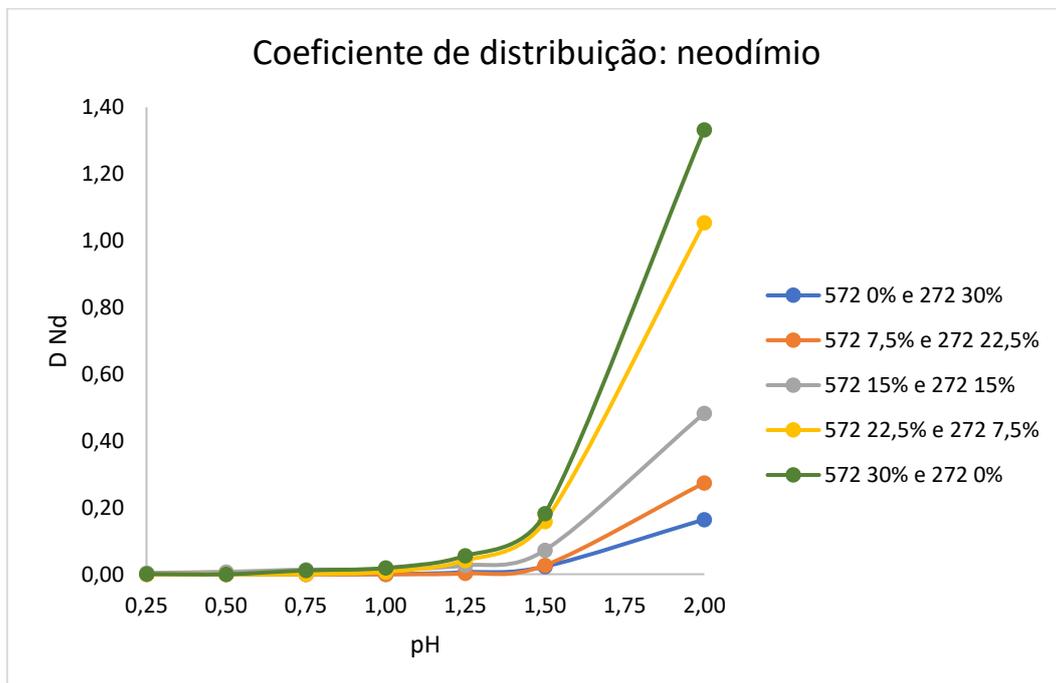


Gráfico 25: Coeficiente de distribuição para neodímio

No Gráfico 25 é possível notar que o máximo de coeficiente de partição que ocorre para neodímio é 1,3 em pH igual a 2,0, enquanto no Gráfico 24 o máximo de D para o praseodímio é 0,8 no mesmo pH. São valores de D bem

abaixo dos observados no Gráfico 22 e Gráfico 23 para itérbio e lutécio. Esta diferença é justificada devido ao fato de praseodímio e neodímio serem elementos terras-raras leves, de forma que itérbio e lutécio, sendo elementos pesados, possuem mais afinidade com os extratantes. Além disso, os coeficientes de partição de neodímio são sempre maiores que os de praseodímio, quando comparados para um mesmo extratante e pH. Isso também se deve ao fato de o praseodímio ser mais leve que o neodímio. As forças dos extratantes previamente discutidas também são mais uma vez evidenciadas quando se observa a ordem das inflexões em cada gráfico.

4.6 Gráficos de seletividade por pH: itérbio e lutécio

O fator de seletividade foi calculado como descrito na Equação 7, no capítulo de Introdução. Quanto mais afastado de 1 for o valor do fator de seletividade, mais seletiva é a proporção de extratante estudada para um determinado elemento. Para itérbio e lutécio foi considerado fator de seletividade como D_{Yb}/D_{Lu} , ao invés de D_{Lu}/D_{Yb} . A primeira forma foi considerada pois, devido às inversões de extração que ocorreram nestes resultados, expressar o fator de seletividade nessa forma permite fazer a análise em termos de quanto maiores forem os valores de seletividade, mais seletivo para itérbio será o extratante. No entanto, há de se ter cautela na interpretação de altos fatores de seletividade encontrados nos resultados de itérbio e lutécio. Isto se justifica devido ao fato de que os pontos onde a seletividade se mostrou mais alta e afastada de 1 foram os pontos onde ocorreu a maior inversão da ordem de extração de itérbio e lutécio (em geral, percentual de extração de itérbio 10% acima da extração de lutécio.) A diferença do percentual de extração não é alta, mas pode causar grandes discrepâncias no fator de seletividade devido à sensibilidade do cálculo deste fator em relação às concentrações de itérbio e lutécio nas fases orgânicas e aquosas. Ou seja, pequenas variações na determinação dessas concentrações devido à utilização de diferentes métodos analíticos de quantificação podem causar inversões pequenas na ordem de extração, mas alterações grandes nos fatores de seletividade nos pontos onde ocorreram tais inversões.

Uma vez feita a discussão prévia, o Gráfico 26 e Gráfico 27 de seletividade para itérbio e lutécio serão apresentados a seguir.

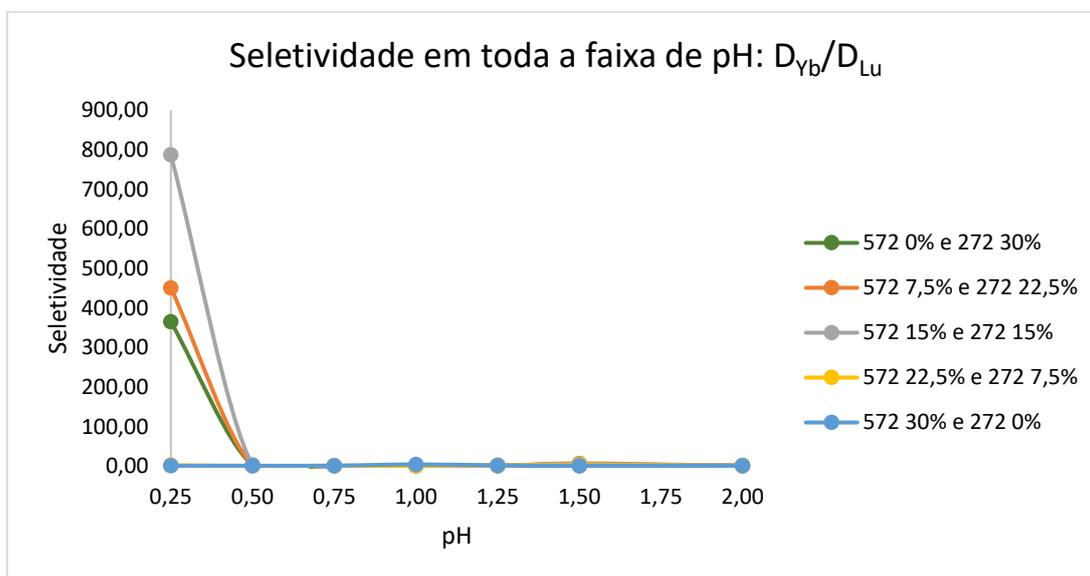


Gráfico 26: Seletividade calculada em toda a faixa de pH para itérbio e lutécio

O Gráfico 26 que abrange toda a faixa de pH está afetado por valores extremos de seletividade mostrados em pH igual a 0,25. Uma alta seletividade neste pH está associada a percentuais de extração baixos (todos abaixo de 30%). Além disso, em todas as proporções de extratantes nos ensaios de itérbio e lutécio, no valor de pH igual a 0,25 ocorreu inversão da ordem de extração esperada para os elementos. Dessa forma, é interessante avaliar o mesmo gráfico, mas utilizando a faixa de pH de 0,5 a 2,0.

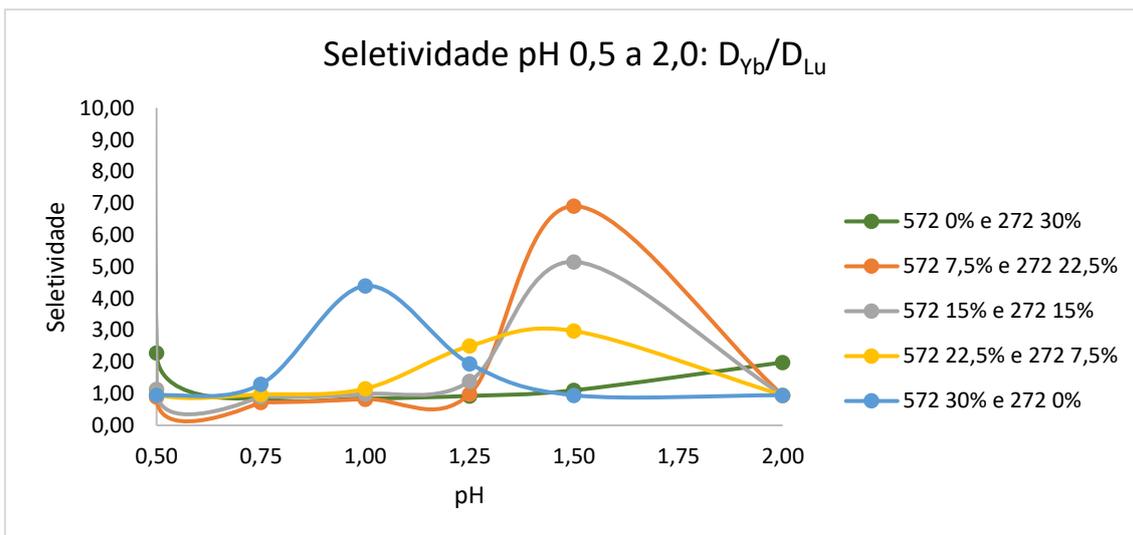


Gráfico 27: Seletividade calculada em pH 0,5 a 2,0 para itérbio e lutécio

Em pH igual a 1,5 o Gráfico 27 indica uma ordem de seletividade decrescente de itérbio em relação à lutécio. Esta ordem decrescente de seletividade das proporções de extratantes estudadas neste pH está demonstrada na Figura 6:

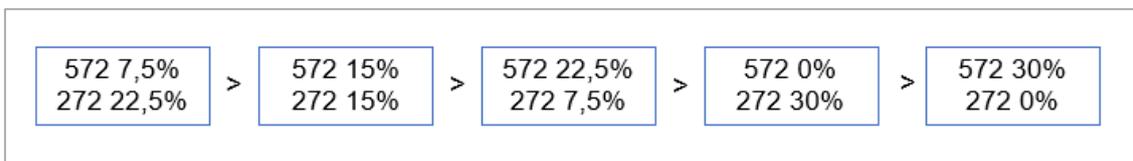


Figura 6: Ordem decrescente de seletividade das proporções de extratantes para itérbio observada em pH 1,5

No entanto, em pH igual a 1,5, nas proporções de extratantes onde houve maior seletividade (nas três primeiras da ordem apresentada) também ocorreram inversões da ordem de extração de itérbio e lutécio. Ao mesmo tempo, nas proporções de extratantes onde houve menor seletividade (nas duas últimas da ordem apresentada), a inversão da ordem de extração foi muito pequena quando comparada às demais, e os fatores de seletividade nestas duas últimas proporções possuem valores que se aproximam de 1, indicando uma falta de seletividade. A Tabela 12 a seguir revisita os percentuais de extração apresentados no pH igual a 1,5, em cada proporção de extratantes, e associa também os valores de seletividade.

Tabela 12: Percentuais de extração e seletividade no pH 1,5

Proporção de extratantes	% extração de Yb	% extração de Lu	Seletividade (D_{Yb}/D_{Lu})
572 7,5% e 272 22,5%	100,00	88,01	6,91
572 15% e 272 15%	100,00	90,78	5,16
572 22,5% e 272 7,5%	100,00	94,45	2,97
572 0% e 272 30%	71,61	69,53	1,11
572 30% e 272 0%	100,00	98,16	0,95

Assim, na Tabela 12, as duas últimas linhas mostram inversões de ordem de extração menores, podendo indicar resultados mais confiáveis. Nos outros pontos de pH, a mesma lógica se aplica: pontos que indicam uma alta seletividade estão associados a inversões de ordem de extração de itérbio e lutécio, mas pontos que apresentam seletividade próxima de 1 estão associados a ordens de extração esperadas, ou seja, percentuais de extração de lutécio acima ou aproximadamente iguais aos percentuais de extração de itérbio.

Nesse sentido, quando se analisa o Gráfico 26 não isoladamente, mas com informações sobre os comportamentos de extração de itérbio e lutécio, é possível pensar que as proporções de extratantes nas faixas de pH estudadas não se mostraram muito seletivas para itérbio e lutécio.

4.7 Gráficos de seletividade por pH: praseodímio e neodímio

Ao contrário dos resultados observados para itérbio e lutécio, inversões da ordem de extração entre praseodímio e neodímio não ocorreram. Logo, o fator de seletividade foi calculado como D_{Nd}/D_{Pr} , de forma que altos valores afastados de 1 deste fator indicam uma seletividade dos extratantes para neodímio, e baixos valores afastados de 1 indicam uma seletividade para praseodímio.

A seguir, serão apresentados o Gráfico 28 e Gráfico 29, que tratam das seletividades obtidas para neodímio e praseodímio.

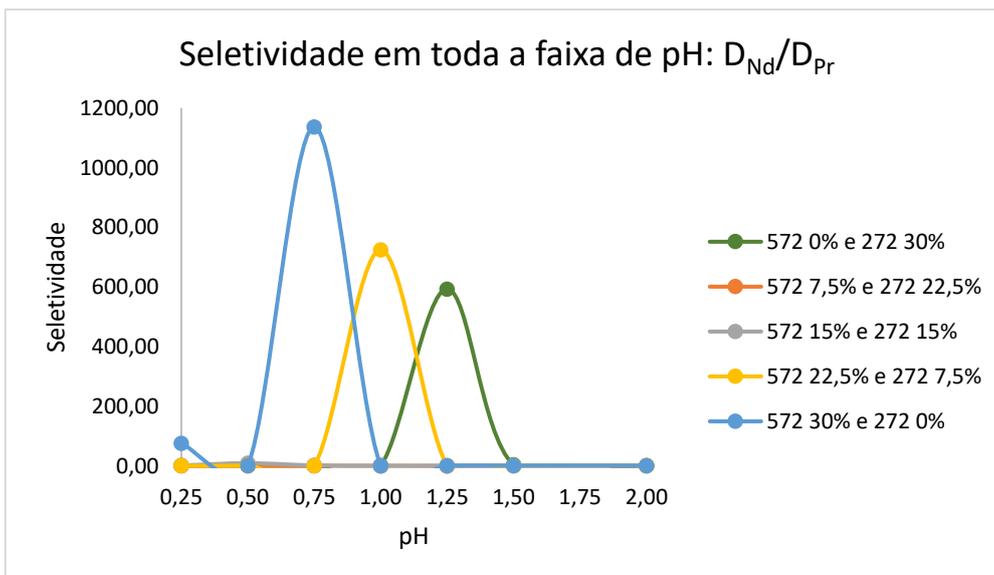


Gráfico 28: Seletividade calculada em toda a faixa de pH para neodímio e praseodímio

No Gráfico 28 ocorre um fenômeno similar ao observado no Gráfico 26 para itérbio e lutécio. No Gráfico 28 observa-se valores de seletividades exorbitantemente altos em pH 0,75, 1,0 e 1,25. No entanto, nestes pontos de pH os percentuais de extração de neodímio e praseodímio são extremamente baixos (todos abaixo de 6%). Assim, é interessante analisar o mesmo gráfico em uma faixa de pH onde os percentuais de extração se mostraram mais apreciáveis, ou seja, na faixa de pH de 1,5 a 2,0, onde a extração variou, de uma forma geral, de 0,55% a 45,21% para praseodímio e de 2,25% a 57,13% para neodímio.

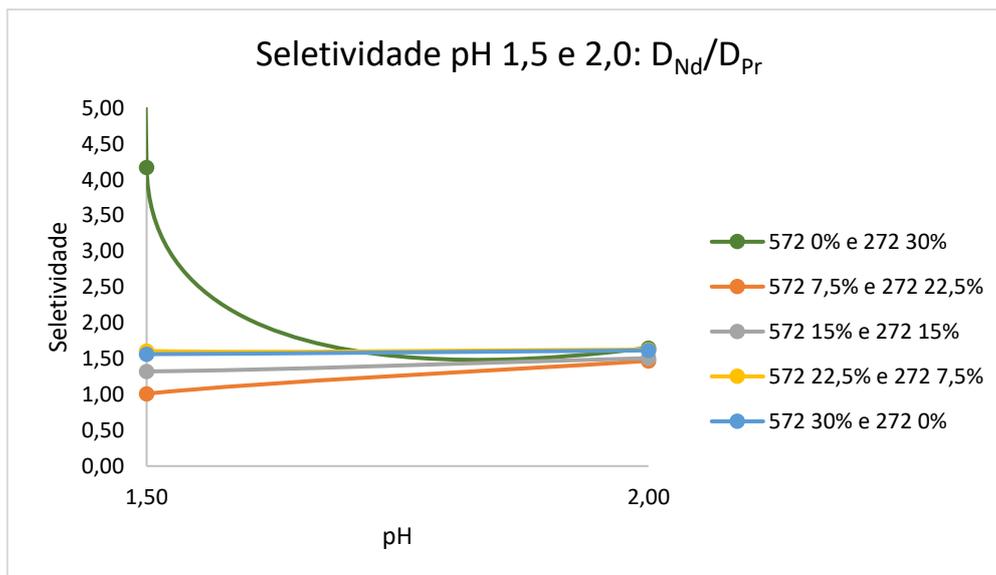


Gráfico 29: Seletividade calculada em pH 1,5 e 2,0 para neodímio e praseodímio

Além do Gráfico 29, para análise da seletividade dos extratantes nesta faixa de pH é interessante analisar a Tabela 13, que possibilitará uma comparação da seletividade calculada associada aos percentuais de extração obtidos em cada ponto. A Tabela 13 relaciona, em dois pontos de pH, os coeficientes de seletividade com os percentuais de extração para cada proporção de misturas de extratantes em relação ao par neodímio-praseodímio.

Tabela 13: Coeficientes de seletividade

	Proporção de extratantes	% extração de Nd	% extração de Pr	Seletividade (D_{Nd}/D_{Pr})
pH 1,5	572 0% e 272 30%	2,25	0,55	4,17
	572 7,5% e 272 22,5%	2,59	2,57	1,01
	572 15% e 272 15%	6,74	5,18	1,32
	572 22,5% e 272 7,5%	13,67	8,96	1,61
	572 30% e 272 0%	15,36	10,41	1,56
pH 2,0	572 0% e 272 30%	14,11	9,06	1,65
	572 7,5% e 272 22,5%	21,50	15,71	1,47
	572 15% e 272 15%	32,57	24,26	1,51
	572 22,5% e 272 7,5%	51,31	39,32	1,63
	572 30% e 272 0%	57,13	45,21	1,62

Através da Tabela 13, em pH 1,5, pode-se perceber que o maior valor de coeficiente de seletividade obtido foi de 4,17, quando se utiliza Cyanex 272 30%. No entanto, este alto valor de seletividade está associado a percentuais de extração muito baixos dos elementos. O segundo maior coeficiente de seletividade (1,61) neste pH foi obtido para a mistura Cyanex 572 22,5% e Cyanex 272 7,5%. Mesmo assim, é importante perceber que o coeficiente de seletividade associado está muito próximo do obtido quando se utiliza Cyanex 572 30% (1,56). Além disso, os percentuais de extração obtidos neste pH estão todos abaixo ou próximos de 15%, que é um valor baixo.

Já em pH igual a 2,0, maiores percentuais de extração estão associados a uma seletividade que varia muito pouco em torno da média de 1,58. Uma seletividade neste valor indica que os extratantes são levemente seletivos para neodímio em relação à praseodímio. Além disso, é possível concluir que as misturas de extratantes alteraram muito pouco a seletividade dos extratantes puros neste pH.

4.8 Análise de sinergia/antagonismo para extração

A análise de sinergia será discutida em função do coeficiente de sinergia (R), calculado como mostra a Equação 8 (DASHTI *et al.*, 2021) no capítulo de Introdução. A seguir, são apresentadas a Tabela 14 e Tabela 15, que relacionam os coeficientes de sinergia obtidos para cada proporção de extratantes, em cada pH. Um valor acima de 1 para o coeficiente de sinergia indica um efeito sinérgico dos extratantes, ou seja, a mistura dos extratantes possui desempenho de extração maior que dos extratantes puros. Já um valor abaixo de 1 indica um efeito antagonista, indicando que a mistura de extratantes possui desempenho de extração menor do que quando comparada aos extratantes puros. Por fim, um valor de R igual a 1 mostra que não há diferença no desempenho de extração dos extratantes puros e misturados.

Tabela 14: Coeficientes de sinergia para lutécio

Lutécio					
572 7,5% e 272 22,5%		572 15% e 272 15%		572 22,5% e 272 7,5%	
pH	R	pH	R	pH	R
0,25	0,00	0,25	0,00	0,25	0,22

0,50	0,12	0,50	0,19	0,50	0,36
0,75	0,13	0,75	0,22	0,75	0,34
1,00	0,15	1,00	0,28	1,00	0,41
1,25	0,10	1,25	0,13	1,25	0,17
1,50	0,13	1,50	0,18	1,50	0,31
2,00	0,67	2,00	0,67	2,00	0,67
R médio	0,19	R médio	0,24	R médio	0,34

Tabela 15: Coeficientes de sinergia para itérbio

Itérbio					
572 7,5% e 272 22,5%		572 15% e 272 15%		572 22,5% e 272 7,5%	
pH	R	pH	R	pH	R
0,25	0,16	0,25	0,29	0,25	0,40
0,50	0,11	0,50	0,22	0,50	0,36
0,75	0,07	0,75	0,16	0,75	0,26
1,00	0,03	1,00	0,07	1,00	0,11
1,25	0,05	1,25	0,09	1,25	0,22
1,50	0,95	1,50	0,95	1,50	0,95
2,00	0,49	2,00	0,49	2,00	0,50
R médio	0,27	R médio	0,33	R médio	0,40

Na Tabela 14 pode-se notar que o R médio de todas as misturas se aproxima de valores entre 0,2 e 0,3. Estes resultados sugerem que as misturas de Cyanex 272 e Cyanex 572 nas proporções estudadas possuem efeito antagonista para extração de lutécio. Na mesma tabela, quando se analisam os resultados em pH 2,0, percebe-se que os valores de R são mais altos e iguais a 0,67, em todas as misturas. Ou seja, pode-se pensar que em pH igual a 2,0 o efeito antagonista é diminuído, mas não desaparece.

Já na Tabela 15 é possível verificar um resultado semelhante para o itérbio. O R médio obtido para as misturas é próximo de 0,3 e 0,4, indicando também um comportamento antagonista das misturas dos extratantes. Apesar disso, em pH igual a 1,5, curiosamente o valor de R é constante em 0,95 em todas as misturas. Valor que se aproxima de 1, e sugere um comportamento de mistura simples dos extratantes. É importante levar em consideração que são três resultados diferentes de todos os demais resultados de itérbio, mas que se repetem nas três diferentes proporções de misturas de extratantes estudadas.

Dessa forma, de uma maneira geral, os resultados geram indícios de que as misturas estudadas entre os extratantes Cyanex 272 e Cyanex 572 possuem comportamento antagonista para itérbio e lutécio, na faixa de pH avaliada.

Na Tabela 16 e Tabela 17 são apresentados os resultados para análise de sinergia dos elementos praseodímio e neodímio, onde *R médio 1* se trata da média dos coeficientes de sinergia considerando todos os pontos de pH, e *R médio 2* é a média dos mesmos coeficientes considerando apenas os valores de pH iguais a 1,5 e 2,0.

Tabela 16: Coeficientes de sinergia para praseodímio

Praseodímio					
572 7,5% e 272 22,5%		572 15% e 272 15%		572 22,5% e 272 7,5%	
pH	R	pH	R	pH	R
0,25	0,50	0,25	97,41	0,25	0,50
0,50	0,50	0,50	37,28	0,50	0,50
0,75	0,50	0,75	315,05	0,75	0,50
1,00	0,00	1,00	1,03	1,00	0,00
1,25	0,17	1,25	0,53	1,25	0,64
1,50	0,22	1,50	0,45	1,50	0,81
2,00	0,20	2,00	0,35	2,00	0,70
R médio 1	0,30	R médio 1	64,59	R médio 1	0,52
R médio 2	0,21	R médio 2	0,40	R médio 2	0,75

Tabela 17: Coeficientes de sinergia para neodímio

Neodímio					
572 7,5% e 272 22,5%		572 15% e 272 15%		572 22,5% e 272 7,5%	
pH	R	pH	R	pH	R
0,25	0,01	0,25	5,31	0,25	0,01
0,50	0,50	0,50	362,85	0,50	0,50
0,75	0,00	0,75	1,21	0,75	0,00
1,00	0,00	1,00	0,75	1,00	0,38
1,25	0,04	1,25	0,43	1,25	0,67
1,50	0,13	1,50	0,35	1,50	0,77
2,00	0,18	2,00	0,32	2,00	0,70
R médio 1	0,12	R médio 1	53,03	R médio 1	0,44
R médio 2	0,16	R médio 2	0,34	R médio 2	0,74

Os percentuais de extração de neodímio e praseodímio em pH abaixo de 1,5 são todos muito pequenos (entre 0% e 6%), como discutido anteriormente. Percentuais de extração muito baixos estão associados a concentrações altas na fase aquosa. Tais pontos de concentração estão nos limites superiores das curvas de calibração, onde o erro quantitativo pode ser maior do que em pontos de concentração que aparecem no meio da curva de calibração (SKOOG *et al.*, 2006). Nesse sentido, pode ser mais seguro utilizar os dois últimos pontos de pH, onde se teve uma extração mais apreciável dos elementos, para realizar a média do R. Por isso, a análise será realizada em função dos *R médio 2*, que mostram o coeficiente de sinergia médio obtido para os dois últimos pontos de pH de cada mistura de extratante.

Assim, de acordo com os resultados da Tabela 16 e Tabela 17, os coeficientes médios de sinergia variam de 0,16 a 0,40 para neodímio e praseodímio, nas misturas com proporções de Cyanex 572 7,5%/Cyanex 272 22,5% e Cyanex 572 15%/Cyanex 272 15%. São coeficientes antagonistas, concordando com os dados gerados para itérbio e lutécio. Na mistura Cyanex 572 22,5%/Cyanex 272 7,5% o *R médio 2* é de 0,74 para os dois elementos, indicando uma diminuição do efeito antagonista para essa proporção de extratantes. Nota-se também que o valor de *R médio 2* aumenta conforme se aumenta a proporção de Cyanex 572. Ou seja, o comportamento antagonista diminui, para neodímio e praseodímio, à medida em que se aumenta a proporção deste extratante. Este fenômeno é observado também para itérbio e lutécio na Tabela 14 e Tabela 15, mas de forma muito mais branda.

Efeitos antagonistas em misturas de extratantes contendo ácidos fosfínicos e fosfônicos foram reportados por Quinn *et al.* (2015). No trabalho, foi relatada a existência de um efeito antagonista entre uma mistura de Cyanex 272 e EHEHPA (ácido ((2-etilhexil) mono-2-etilhexil éster) fosfônico) usada na extração de elementos terras-raras. Os autores sugerem a hipótese de que o efeito antagonista está ligado a uma associação entre os ácidos fosfônicos e fosfínicos, reduzindo a concentração livre de cada extratante para capturar os elementos terras-raras. A ocorrência de tal efeito é dependente da concentração de extratantes utilizada.

Dessa forma, o efeito antagonista para as misturas de extratantes estudadas no presente trabalho pode estar relacionado também com a

associação dos ácidos fosfínicos e fosfônicos na concentração avaliada, como reportado no trabalho de Quinn *et al.* (2015). No entanto, pode ser necessária uma avaliação mais detalhada em trabalhos posteriores com o intuito de demonstrar, com maior certeza, a razão do efeito antagonista observado para Cyanex 572 e Cyanex 272.

4.9 Análise de sinergia/antagonismo para seletividade

Para análise de sinergia/antagonismo na seletividade foi usada uma abordagem similar à utilizada na sessão 4.8, com a diferença de que ao invés de serem utilizados os coeficientes de partição nos cálculos, foram empregados os coeficientes de seletividade. A Equação 14 demonstra a forma na qual o cálculo do coeficiente de sinergia de seletividade (R_s) foi calculado:

$$R_s = \frac{S_{Mix}}{S_{272} + S_{572}}$$

Equação 14: Coeficiente de sinergia para seletividade

Onde S_{Mix} , S_{272} , e S_{572} são os coeficientes de seletividade da mistura de extratantes, do Cyanex 272 e Cyanex 572, respectivamente.

A Tabela 18 e Tabela 19 a seguir mostram os coeficientes de sinergia/antagonismo para seletividade obtidos para os pares neodímio-praseodímio e itérbio-lutécio:

Tabela 18: Coeficientes de sinergia/antagonismo para seletividade de neodímio-praseodímio

R_s Nd/Pr					
572 7,5% e 272 22,5%		572 15% e 272 15%		572 22,5% e 272 7,5%	
pH	R_s	pH	R_s	pH	R_s
0,25	0,01	0,25	0,03	0,25	0,01
0,50	0,50	0,50	4,87	0,50	0,50
0,75	0,00	0,75	0,00	0,75	0,00
1,00	0,46	1,00	0,40	1,00	331,50
1,25	0,00	1,25	0,00	1,25	0,00
1,50	0,18	1,50	0,23	1,50	0,28
2,00	0,45	2,00	0,46	2,00	0,50

Tabela 19: Coeficientes de sinergia/antagonismo para seletividade de itérbio-lutécio

R _s Yb/Lu					
572 7,5% e 272 22,5%		572 15% e 272 15%		572 22,5% e 272 7,5%	
pH	R _s	pH	R _s	pH	R _s
0,25	1,23	0,25	2,15	0,25	0,01
0,50	0,28	0,50	0,35	0,50	0,30
0,75	0,33	0,75	0,42	0,75	0,45
1,00	0,16	1,00	0,19	1,00	0,22
1,25	0,34	1,25	0,48	1,25	0,87
1,50	3,36	1,50	2,51	1,50	1,45
2,00	0,32	2,00	0,32	2,00	0,32

Na Tabela 18 pode-se notar que existe um coeficiente de sinergia exorbitante (331,50) em pH igual a 1,00, na mistura de Cyanex 572 22,5% com Cyanex 272 7,5%. Este coeficiente de sinergia não foi considerado, pois provavelmente está associado a erros de medição, já que para neodímio e praseodímio todas as extrações em pH menor que 1,50 foram muito baixas. Isso torna também irrelevante o coeficiente de sinergia alto (4,87) obtido em pH igual a 0,5, devido aos baixos níveis de extração mencionados. Feitas estas considerações, é possível notar que todos os outros coeficientes de sinergia para a seletividade de neodímio-praseodímio se mostraram menores que 1, demonstrando um comportamento antagonista para as misturas destes extratantes na seletividade entre neodímio e praseodímio, assim como ocorreu na análise de sinergia para a extração.

Para itérbio e lutécio, um comportamento antagonista para seletividade também pode ser observado na Tabela 19 em quase todos os pH's e misturas de extratantes. A exceção ocorre em pH igual a 1,50, que mostra valores de R_s consideravelmente maiores que 1 e, portanto, evidencia um comportamento sinérgico para a seletividade entre itérbio e lutécio neste pH. Como o fenômeno de sinergia ocorreu apenas neste caso, é necessário que mais estudos sejam feitos antes de se garantir um possível efeito sinérgico para a seletividade. Além disso, este suposto comportamento sinérgico não foi suficiente para aumentar significativamente a seletividade da mistura de extratantes para itérbio e lutécio. Isto pode ser percebido nas discussões realizadas na sessão 4.6, que trata da seletividade para estes elementos.

Ainda assim, é interessante acompanhar que, no pH igual a 1,50, o R_s diminui e se aproxima de 1 à medida em que se aumenta a proporção de Cyanex 572 na mistura. É possível que isto aconteça devido à maior força de extração deste extratante, que pode provocar uma diminuição da seletividade da mistura.

Em pH igual a 0,25, na mistura de Cyanex 272 15% com Cyanex 572 15%, há um valor de 2,15 para R_s . Porém, este valor não foi considerado relevante devido às extrações muito baixas obtidas neste pH (abaixo de 12%).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, dois extratantes organofosforados foram testados para avaliar a extração de pares adjacentes de elementos terras-raras leves e pesados. De uma forma geral, o percentual de extração dos elementos aumentou conforme se elevou o pH de equilíbrio do meio reacional, de acordo com o esperado, já que foram utilizados extratantes ácidos. Observando-se o perfil de extração de cada elemento, é possível inferir que o extratante Cyanex 572 possui uma maior força de extração que o extratante Cyanex 272. Ou seja, em um mesmo pH, o primeiro é capaz de extrair uma maior quantidade de elemento terra-rara para a fase orgânica do que o segundo.

Inversões da ordem preferencial de extração foram observadas nas curvas de extração de itérbio e lutécio. Tais inversões foram de no máximo 10%, e podem ter ocorrido devido à utilização de métodos diferentes de quantificação entre itérbio e lutécio. Contribuindo com essa explicação está o fato de que estes elementos possuem comportamento químico muito semelhante, sendo eles adjacentes na ordem de basicidade de elementos terras-raras. Todavia, inversões na ordem de extração de elementos terras-raras já foram observadas em outros estudos, como foi mencionado nas discussões anteriores.

Assim como itérbio e lutécio, neodímio e praseodímio são elementos adjacentes, apresentando também comportamentos químicos similares frente aos extratantes. Para estes elementos, no entanto, não foi observada a inversão da extração preferencial, possivelmente porque para estes ensaios foi utilizada a mesma técnica de quantificação para os dois elementos.

Na faixa de pH estudada nenhum dos extratantes e nenhuma mistura se mostrou consideravelmente seletiva na separação de itérbio e lutécio. Para neodímio e praseodímio, em pH igual a 2,0, foram obtidos coeficientes de seletividade próximos de 1,58 para os dois extratantes e suas misturas, evidenciando um comportamento levemente seletivo para estes elementos no pH em questão. As misturas, contudo, não alteraram significativamente este valor para o coeficiente de seletividade.

A análise de sinergia/antagonismo para extração dos pares neodímio-praseodímio e itérbio-lutécio indicou um possível comportamento antagonista para as misturas entre Cyanex 572 e Cyanex 272, na faixa de pH avaliada. Tal

comportamento pode, supostamente, estar relacionado com uma dimerização indesejada entre os extratantes estudados. O comportamento antagonista dos extratantes também foi evidenciado na análise de sinergia para seletividade, para o par neodímio-praseodímio.

Já na análise de sinergia para seletividade de itérbio-lutécio, o pH igual a 1,50 se destacou mostrando valores de R_s que caracterizam um comportamento sinérgico para a seletividade. No entanto, como este fenômeno ocorreu apenas neste pH, é importante que estudos mais aprofundados sejam realizados para garantir que existe sinergia para a seletividade neste pH. Isso estaria em contraste com o comportamento antagonista que ocorre para a seletividade nos outros pontos de pH, além do comportamento também antagonista observado na análise de sinergia para extração.

Assim, foi possível visualizar o comportamento de extração dos extratantes estudados, nas suas formas puras e misturadas em três diferentes proporções. Tal comportamento de extração foi detalhado para os pares de elementos terras-raras itérbio-lutécio e neodímio-praseodímio, gerando dados experimentais para coeficientes de partição, seletividade e sinergia. Por fim, grande parte dos dados indicam que a mistura de extratantes não possui melhoria significativa no desempenho da seletividade, e apresenta piora no desempenho de extração, devido às evidências de efeito antagonista.

A sugestão para estudos futuros passa por realizar mais réplicas dos experimentos realizados, detalhar outros pontos de pH, modificar a concentração dos extratantes e suas misturas e, por fim, testar pares adjacentes de elementos terras-raras médios. Também entende-se como oportunidade futura a investigação de pares de extratantes de diferentes naturezas químicas.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, Alcídio. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro: Cetem/Cnpq, 1994. 212 p.

BRASIL. Agência Nacional de Mineração. Ministério de Minas e Energia. **Sumário Mineral 2017**. Brasília: Anm, 2019. 201 p. Disponível em: www.anm.gov.br. Acesso em: 24 fev. 2022.

BRASIL. Claudio Scliar. Ministério de Minas e Energia. **Plano Nacional de Mineração 2030**. Brasília: MME, 2011. 159 p.

BROWN, Clifford G.; SHERRINGTON, Leonard G.. Solvent extraction used in industrial separation of rare earths. **Journal Of Chemical Technology And Biotechnology**, [S.L.], v. 29, n. 4, p. 193-209, 24 abr. 1979. Wiley.

DASHTI, Somayeh; SHAKIBANIA, Sina; RASHCHI, Fereshteh; GHAHREMAN, Ahmad. Synergistic effects of Ionquest 801 and Cyanex 572 on the solvent extraction of rare earth elements (Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, and Er) from a chloride medium. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 279, p. 119797, dez. 2021. Elsevier BV.

DAVRIS, Panagiotis; BALOMENOS, Efthymios; PANIAS, Dimitrios; PASPALIARIS, Ioannis. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 164, p. 125-135, set. 2016. Elsevier BV.

GANGULI, Rajive; COOK, Douglas R.. Rare earths: a review of the landscape. **Mrs Energy & Sustainability**, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 1-16, maio 2018. Springer Science and Business Media LLC.

GÓMEZ-SÁNCHEZ, Diana Laura; KOGA, Hikaru; KIM, Yonggu; UDAETA, Mauricio Cordova; DODBIBA, Gjergj. Relative distribution enhancement: a new factor for the evaluation of synergistic solvent extraction. **Journal Of Chemical**

Technology & Biotechnology, [S.L.], v. 96, n. 10, p. 2827-2836, 7 jul. 2021. Wiley.

GUI, Zhen-Zhen; LIU, Xiaohui; MING, Shuaiqiang; ZHANG, Ji-Yun; XIE, Qiaomu; CHEN, Tao; WANG, Hai-Qiao. Efficient organic solar cells employing ytterbium ion-doped zinc oxide as cathode transporting layer. **Organic Electronics**, [S.L.], v. 53, p. 296-302, fev. 2018. Elsevier BV.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N.. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. Florida: Crc Press, 2005. 484 p.

HARRIS, Daniel C.. **Explorando a Química Analítica**. 4. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2009.

HE, Zhiqiao; ZHANG, Angliang; SONG, Shuang; LIU, Zhiwu; CHEN, Jianmeng; XU, Xinhua; LIU, Weiping. γ -Al₂O₃ Modified with Praseodymium: an application in the heterogeneous catalytic ozonation of succinic acid in aqueous solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.L.], v. 49, n. 24, p. 12345-12351, 4 nov. 2010. American Chemical Society (ACS).

HUGHES, K.C.; SINGH, R.. The isolation of thorium from monazite by solvent extraction. Part I. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 6, n. 1-2, p. 25-33, set. 1980. Elsevier BV.

KISLIK, Vladimir S.. **Solvent Extraction**: classical and novel approaches. Amsterdam: Elsevier B.V., 2012. 555 p.

LAURENCE, Christian; GRATON, Jérôme; GAL, Jean-François. An Overview of Lewis Basicity and Affinity Scales. **Journal Of Chemical Education**, [S.L.], v. 88, n. 12, p. 1651-1657, 18 out. 2011. American Chemical Society (ACS).

LIU, Yang; JEON, Ho Seok; LEE, Man Seung. Solvent extraction of Pr and Nd from chloride solution by the mixtures of Cyanex 272 and amine extractants. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 150, p. 61-67, dez. 2014. Elsevier BV.

MOELLER, Therald.; KREMERS, Howard E.. The Basicity Characteristics of Scandium, Yttrium, and the Rare Earth Elements. **Chemical Reviews**, [S.L.], v. 37, n. 1, p. 97-159, 1 ago. 1945. American Chemical Society (ACS).

ORTIZ, Carlos Enrique Arroyo; VIANA JÚNIOR, Elias Marques. Rare earth elements in the international economic scenario. **Rem: Revista Escola de Minas**, [S.L.], v. 67, n. 4, p. 361-366, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO).

PARHI, P.K.; PARK, K.H.; NAM, C.W.; PARK, J.T.. Liquid-liquid extraction and separation of total rare earth (RE) metals from polymetallic manganese nodule leaching solution. **Journal Of Rare Earths**, [S.L.], v. 33, n. 2, p. 207-213, fev. 2015. Elsevier BV.

PRESTON, John S.. Solvent extraction of nickel and cobalt by mixtures of carboxylic acids and non-chelating oximes. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 105-124, ago. 1983. Elsevier BV.

QUINN, James E.; SOLDENHOFF, Karin H.; STEVENS, Geoff W.; LENGKEEK, Nigel A.. Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 157, p. 298-305, out. 2015. Elsevier BV.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A. W.. **Solvent Extraction**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V., 1984. 361 p.

ROSENTAL, S.. **Terras- raras**. IN: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 817-840.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson, 2006.

SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A.. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, [S.L.], v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014. GN1 Genesis Network.

STEWART, D.C.; KATO, Dorothy. Analysis of Rare Earth Mixtures by a Recording Spectrophotometer. **Analytical Chemistry**, Illinois, v. 30, n. 2, p. 164-172, fev. 1958.

VAN ROOSEDAEL, Stijn; ONGHENA, Bieke; ROOSEN, Joris; MICHELSEN, Bart; WYNS, Kenny; MULLENS, Steven; BINNEMANS, Koen. Recovery of cobalt from dilute aqueous solutions using activated carbon–alginate composite spheres impregnated with Cyanex 272. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 9, n. 33, p. 18734-18746, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC).

WALL, Frances. Rare earth elements. **Critical Metals Handbook**, [S.L.], p. 312-339, 27 dez. 2013. John Wiley & Sons.

WU, Hong; ENGELHARD, Mark H.; WANG, Jun; FISHER, Darrell R.; LIN, Yuehe. Synthesis of lutetium phosphate–apoferritin core–shell nanoparticles for potential applications in radioimmunoimaging and radioimmunotherapy of cancers. **Journal Of Materials Chemistry**, [S.L.], v. 18, n. 15, p. 1779, 2008. Royal Society of Chemistry (RSC).

XIE, Feng; ZHANG, Ting An; DREISINGER, David; DOYLE, Fiona. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 56, p. 10-28, fev. 2014. Elsevier BV.

ZHANG, J; EDWARDS, C. Mineral decomposition and leaching processes for treating rare earth ore concentrates. **Canadian Metallurgical Quarterly**, [S.L.], v. 52, n. 3, p. 243-248, jul. 2013. Informa UK Limited.

APÊNDICES

Apêndice A: Cálculos relativos ao preparo de 50 mL de soluções de varredura de itérbio e lutécio a 10g/L

Para Lu:



$MM_{\text{Lu}} = 174,967 \text{ g/mol}$; $MM_{\text{Lu}_2\text{O}_3} = 397,932 \text{ g/mol}$; concentração HCl P.A. = 12 mol/L

$$\begin{aligned} 10 \text{ g} & \text{-----} 1000 \text{ mL} \\ x & \text{-----} 50 \text{ mL} \\ x & = 0,5 \text{ g de Lu em 50 mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 0,5 \text{ g} & \text{-----} a \\ 174,967 \text{ g} & \text{-----} 1 \text{ mol de Lu} \\ a & = 2,85768 \cdot 10^{-3} \text{ mols de Lu em 50 mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \text{ mol de Lu} & \text{-----} 397,932 \text{ g de Lu}_2\text{O}_3 \\ 2,85768 \cdot 10^{-3} & \text{-----} b \\ b & = 0,56858 \text{ g de Lu}_2\text{O}_3 \text{ necessários} \end{aligned}$$

Cálculo de volume de HCl P.A. para dissolução do óxido

$$\begin{aligned} 0,56858 \text{ g de Lu}_2\text{O}_3 & \text{-----} c \\ 397,932 \text{ g} & \text{-----} 1 \text{ mol} \\ c & = 1,42884 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Lu}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

Nº de mols de HCl estequiométrico: $6 * 1,42884 \cdot 10^{-3} = 8,57305 \cdot 10^{-3}$ mols de

HCl

$$\begin{aligned} 12 \text{ mol} & \text{-----} 1000 \text{ mL} \\ 8,57305 \cdot 10^{-3} & \text{-----} d \\ d & = 0,7144 \text{ mL de HCl P.A. estequiométrico} \end{aligned}$$

Estimativa de volume de HCl P.A. para ajustar pH em 0,2:

$$[H^+] = 10^{-0,2} = 0,63096 \text{ mol/L}$$

$$0,63096 \text{ mol H}^+ \text{ ----- } 1000 \text{ mL}$$

$$e \text{ ----- } 50 \text{ mL}$$

$$e = 3,1548 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}^+$$

$$12 \text{ mol ----- } 1000 \text{ mL}$$

$$3,1548 \cdot 10^{-2} \text{ ----- } f$$

$$f = 2,629 \text{ mL de HCl P.A. para pH de 0,2 em 50 mL}$$

$$\text{Volume total de HCl necessário} = 2,629 \text{ mL} + 0,7144 \text{ mL} = 3,3434 \text{ mL}$$

Para Yb:



$MM_{\text{Yb}} = 173,04 \text{ g/mol}$; $MM_{\text{Yb}_2\text{O}_3} = 394,08 \text{ g/mol}$; concentração HCl P.A. = 12 mol/L

$$10 \text{ g ----- } 1000 \text{ mL}$$

$$x \text{ ----- } 50 \text{ mL}$$

$$x = 0,5 \text{ g de Yb em 50 mL}$$

$$0,5 \text{ g ----- } a$$

$$173,04 \text{ g ----- } 1 \text{ mol de Yb}$$

$$a = 2,8895 \cdot 10^{-3} \text{ mols de Yb em 50 mL}$$

$$2 \text{ mol de Yb ----- } 394,08 \text{ g de Yb}_2\text{O}_3$$

$$2,8895 \cdot 10^{-3} \text{ ----- } b$$

$$b = 0,56935 \text{ g de Yb}_2\text{O}_3 \text{ necessários}$$

Cálculo de volume de HCl P.A.

$$0,56935 \text{ g de Yb}_2\text{O}_3 \text{ ----- } c$$

$$394,08 \text{ g ----- } 1 \text{ mol}$$

$$c = 1,44476 \cdot 10^{-3} \text{ mol de Yb}_2\text{O}_3$$

Nº de mols de HCl estequiométrico: $6 * 1,44476 * 10^{-3} = 8,6685 * 10^{-3}$ mols de
HCl

12 mol ----- 1000 mL

$8,6685 * 10^{-3}$ ----- d

d = 0,7224 mL de HCl P.A. estequiométrico

Estimativa de volume de HCl P.A. para ajustar pH em 0,2:

$[H^+] = 10^{-0,2} = 0,63096$ mol/L

0,63096 mol H⁺ ----- 1000 mL

e ----- 50 mL

e = $3,1548 * 10^{-2}$ mol H⁺

12 mol ----- 1000 mL

$3,1548 * 10^{-2}$ ----- f

f = 2,629 mL de HCl P.A. para pH de 0,2 em 50 mL

Volume total de HCl necessário = 2,629 mL + 0,7224 mL = 3,3484 mL

Apêndice B: Cálculos relativos ao preparo de 1000 mL das soluções estoque de neodímio e praseodímio a 20g/L

Para Nd:



$\text{MM}_{\text{Nd}} = 144,242 \text{ g/mol}$; $\text{MM}_{\text{Nd}_2\text{O}_3} = 336,48 \text{ g/mol}$; concentração HCl P.A. = 12 mol/L

20 g de Nd em 1000 mL

20 g ----- a

144,242 g ----- 1 mol de Nd

$a = 1,38656 \cdot 10^{-1}$ mols de Nd em 1000 mL

2 mol de Nd ----- 336,48 g de Nd_2O_3

$1,38656 \cdot 10^{-1}$ ----- b

$b = 23,33 \text{ g}$ de Nd_2O_3 necessários

Cálculo de volume de HCl P.A.

23,33 g de Nd_2O_3 ----- c

336,48 g ----- 1 mol

$c = 6,9335 \cdot 10^{-2}$ mol de Nd_2O_3

Nº de mols de HCl estequiométrico: $6 \cdot 6,9335 \cdot 10^{-2} = 4,16013 \cdot 10^{-1}$ mols de HCl

12 mol ----- 1000 mL

$4,16013 \cdot 10^{-1}$ ----- d

$d = 34,668 \text{ mL}$ de HCl P.A. estequiométrico

Para Pr:

$\text{MM}_{\text{Pr}} = 140,91 \text{ g/mol}$; $\text{MM}_{\text{Pr}_6\text{O}_{11}} = 1021,44 \text{ g/mol}$; concentração HCl P.A. = 12 mol/L

20 g em 1000 mL

$$\begin{aligned} 20 \text{ g} & \text{----- } a \\ 140,91 \text{ g} & \text{----- } 1 \text{ mol de Pr} \\ a & = 1,4193 \cdot 10^{-1} \text{ mols de Pr em } 1000 \text{ mL} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 6 \text{ mol de Pr} & \text{----- } 1021,44 \text{ g de Pr}_6\text{O}_{11} \\ 1,4193 \cdot 10^{-1} & \text{----- } b \\ b & = 24,16 \text{ g de Pr}_6\text{O}_{11} \text{ necessários} \end{aligned}$$

Volume de HCl P.A.

Como uma estimativa, foi considerado o mesmo volume de HCl P.A. usado para neodímio, ou seja, aproximadamente 35 mL.

Apêndice C: Resultados das réplicas

Tabela 20: Resultados de percentual de extração de lutécio para réplicas de ensaios da etapa A

Lutécio					
	Ensaio	Réplica			Desvio
Ensaio	% extração	% extração	Diferença absoluta	% Médio	Padrão (%)
A3	20,43	17,72	2,72	19,08	1,92
A10	30,86	35,14	4,28	33,00	3,03
A17	44,40	51,42	7,02	47,91	4,96
A24	54,88	64,46	9,58	59,67	6,77
A31	76,75	73,23	3,51	74,99	2,49

Tabela 21: Resultados de percentual de extração de itérbio para réplicas de ensaios da etapa A

Itérbio					
	Ensaio	Réplica			Desvio
Ensaio	% extração	% extração	Diferença absoluta	% Médio	Padrão (%)
A3	18,37	17,92	0,45	18,15	0,32
A10	24,52	31,52	7,00	28,02	4,95
A17	42,08	48,72	6,64	45,40	4,70
A24	54,19	63,30	9,11	58,75	6,44
A31	81,07	77,31	3,76	79,19	2,66

Tabela 22: Resultados de percentual de extração de neodímio para réplicas de ensaios da etapa B

Neodímio					
	Ensaio	Réplica			Desvio
Ensaio	% extração	% extração	Diferença absoluta	% Médio	Padrão (%)
B6	2,25	0,84	1,41	1,55	1,00
B13	2,59	3,15	0,56	2,87	0,40
B20	6,74	6,52	0,22	6,63	0,16

B27	13,67	13,87	0,20	13,77	0,14
B34	15,36	16,61	1,25	15,99	0,88

Tabela 23: Resultados de percentual de extração de praseodímio para réplicas de ensaios da etapa B

Praseodímio					
Ensaio		Réplica			
Ensaio	% extração	% extração	Diferença absoluta	% Médio	Desvio Padrão (%)
B6	0,55	0,00	0,55	0,28	0,39
B13	2,57	2,79	0,22	2,68	0,16
B20	5,18	4,77	0,41	4,98	0,29
B27	8,96	8,63	0,33	8,80	0,23
B34	10,41	11,75	1,34	11,08	0,95