



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

SELEÇÃO DE SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO DE GADOLÍNIO E EURÓPIO EM MEIO CLORÍDRICO

Lucas de Souza Caldas

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientadores: Achilles J. B. Dutra

Marisa Nascimento

Rio de Janeiro

Agosto/2013

SELEÇÃO DE SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO DE GADOLÍNIO E
EURÓPIO EM MEIO CLORÍDRICO

Lucas de Souza Caldas

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:

Achilles Dutra

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

Marisa Nascimento

Eng^o Marisa Nascimento, D. Sc.
CETEM

Renata Antoun Simão

Prof. Renata Antoun Simão, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

Flávia A. Ferreira

Flávia Alves Ferreira, M. Sc.
CETEM

Rio de Janeiro, RJ - BRASIL

Agosto de 2013

De Souza Caldas, Lucas

Seleção de solvente para extração de Gadolínio e Európio em meio clorídrico/ Lucas de Souza Caldas. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.

iX, 45 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Nascimento

Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/
Curso de Engenharia Metalúrgica, 2013.

Referências Bibliográfica: p. 42-45.

1. Extração por solventes 2. Terras raras 3. Separação.

I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot; Nascimento, Marisa II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Metalúrgica III. Seleção de solvente para extração de Gadolínio e Európio em meio clorídrico.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação.”

Simone de Beauvoir

Resumo do Projeto de Graduação apresentado ao DEMM/EP/UFRJ como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

SELEÇÃO DE SOLVENTE PARA EXTRAÇÃO DE GADOLÍNIO E EURÓPIO EM MEIO CLORÍDRICO

Lucas de Souza Caldas

Agosto/2013

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Nascimento

Curso: Engenharia Metalúrgica

Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de diversos extratantes numa operação de extração por solventes de uma mistura contendo Európio e Gadolínio. Foram quatro extratantes ácidos estudados, que foram testados em inúmeras condições diferentes. São eles: D2EHPA fornecido pela RHODIA, Cyanex 272 e Cyanex 923 ambos fornecidos pela CYTEC e P507, também conhecido como Ionquest 801, fornecido pela AODACHEM. Todos os experimentos foram efetuados em meio clorídrico.

Para determinar a escolha de um extratante em detrimento à outro, foram analisadas a porcentagem de extração dos elementos Gd e Eu de cada um dos extratantes, assim como o fator de separação.

Os melhores valores de extração e fator de separação entre todas as variáveis testadas, foram obtidos com o uso do extratante D2EHPA. Observou-se também que dois fatores se destacam como determinantes na extração desses elementos: (a) a concentração do orgânico e (b) a relação (aquoso/orgânico) A/O.

Palavras chaves: Gadolínio, Európio, Extração por solventes.

Abstract of Undergraduate Project presented to DEMM/EP/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Metallurgical Engineer.

SELECTION OF SOLVENT FOR THE EXTRACTION OF GADOLINIUM AND EUROPIUM IN
HYDROCHLORIC MEDIUM

Lucas de Souza Caldas

August/2013

Advisors: Achilles Junqueira Boudort Dutra
Marisa Nascimento

Course: Metallurgical Engineering

This work aimed to study the behavior of various extractants in a solvent extraction operation of a mixture containing Europium and Gadolinium. There were four acid extractants studied, that have been tested in different conditions. They are: D2EHPA supplied by Rhodia, Cyanex 272 and Cyanex 923 both supplied by CYTEC and P507, also known as Ionquest 801, supplied by AODACHEM. All experiments were carried out in a hydrochloric medium.

To determine the choice of an extractant over the other, we analyzed the percentage of extraction of the elements Gd and Eu for each of the extractants, as well as the separation factor.

The optimum extraction and separation factor in all the variables tested, were obtained using the extractant D2EHPA. It was also observed that two factors stand out as determinants in the extraction of these elements: (a) the concentration of organic and (b) the ratio (aqueous / organic) A/O.

Keywords: Gadolinium, Europium, Solvent Extraction.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – PRODUÇÃO MUNDIAL DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS..	2
FIGURA 2 – FLUXOGRAMA GERAL DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES, ADAPTADO.....	13
FIGURA 3 – ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS EXTRATANTES UTILIZADOS: (A) D2EHPA, (B) CYANEX 272, (C) CYANEX 923 E (D) P507.....	24
FIGURA 4 – GRÁFICO DO EFEITO DO PH NA EXTRAÇÃO DE GD E EU POR QUATRO EXTRATANTES DIFERENTES..	30
FIGURA 5 – GRÁFICO DO EFEITO DO PH NO FATOR DE SEPARAÇÃO UTILIZANDO QUATRO EXTRATANTES DIFERENTES ..	31
FIGURA 6 – GRÁFICO DO EFEITO DO PH NA EXTRAÇÃO COM D2EHPA... ..	32
FIGURA 7 – GRÁFICO DO EFEITO DO PH NO FATOR DE SEPARAÇÃO COM D2EHPA..	33
FIGURA 8 – GRÁFICO DO EFEITO DO DOPANTE NA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE... ..	35
FIGURA 9 – GRÁFICO DO EFEITO DO DOPANTE NO FATOR DE SEPARAÇÃO.....	35
FIGURA 10 – GRÁFICO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE NA EXTRAÇÃO COM QUATRO EXTRATANTES DIFERENTES... ..	36
FIGURA 11 – GRÁFICO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE NO FATOR DE SEPARAÇÃO.....	37
FIGURA 12 – GRÁFICO DO EFEITO DA RAZÃO A/O NA EXTRAÇÃO COM QUATRO EXTRATANTES DIFERENTES... ..	38
FIGURA 13 – GRÁFICO DO EFEITO DA RAZÃO A/O NO FATOR DE SEPARAÇÃO..	38
FIGURA 14 – GRÁFICO TRIDIMENSIONAL DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ORGÂNICO E DA RAZÃO A/O NO FATOR DE SEPARAÇÃO.....	39
FIGURA 15 – VARIÁVEIS QUE EXERCEM INFLUÊNCIA NO FATOR DE SEPARAÇÃO... ..	40

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – ANÁLISE DOS TRÊS PRINCIPAIS MINÉRIOS DE TERRAS RARAS, ADAPTADO.	5
TABELA 2 – CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DAS TERRAS RARAS	7
TABELA 3 – APLICAÇÕES DO EURÓPIO E SEUS COMPOSTOS, ADAPTADO.....	9
TABELA 4 – APLICAÇÕES DO GADOLÍNIO E SEUS COMPOSTOS, ADAPTADO	11
TABELA 5 – CONDIÇÕES USADAS NOS ENSAIOS PARA DETERMINAR O EFEITO DO PH.....	25
TABELA 6 – CONDIÇÕES USADAS NOS ENSAIOS PARA DETERMINAR O EFEITO DO PH NO D2EHPA.....	26
TABELA 7 – CONDIÇÕES USADAS NOS ENSAIOS PARA DETERMINAR O EFEITO DO DOPANTE.....	27
TABELA 8 – CONDIÇÕES USADAS NOS ENSAIOS PARA DETERMINAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE.....	28
TABELA 9 – CONDIÇÕES USADAS NOS ENSAIOS PARA DETERMINAR O EFEITO DA RAZÃO A/O..	28
TABELA 10 – CONDIÇÕES USADAS NOS ENSAIOS DO EFEITO SINERGÉTICO.....	29
TABELA 11 – VARIAÇÃO DE PH OBSERVADA AO USAR DOPANTES	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 TERRAS RARAS	3
2.1.1 MINERAIS DE TERRAS RARAS	4
2.1.2 ASPECTOS QUÍMICOS DAS TERRAS RARAS	6
2.1.3 EURÓPIO E SUAS APLICAÇÕES	8
2.1.4 GADOLÍNIO E SUAS APLICAÇÕES.....	10
2.2 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	12
2.2.1 VARIÁVEIS DE INTERESSE	13
2.2.2 FÍSICO-QUÍMICA DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES	16
2.2.3 SISTEMAS DE EXTRAÇÃO	18
2.2.3.1 EXTRATANTES QUE OPERAM POR MECANISMOS DE SOLVATAÇÃO.....	19
2.2.3.2 EXTRATANTES QUE OPERAM PELA FORMAÇÃO DE PARES IÔNICOS	20
2.2.3.3 EXTRATANTES QUE ENVOLVEM FORMAÇÃO DE COMPOSTOS	20
2.2.3.3.1 EXTRATANTES QUELANTES.....	21
2.2.3.3.2 EXTRATANTES ÁCIDOS.....	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DO PH.....	24
3.2 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA DOPAGEM.....	26
3.3 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE	27
3.4 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA RAZÃO A/O	28
3.5 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO SINERGÉTICO DOS EXTRATANTES	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DO PH.....	30

4.2 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA DOPAGEM.....	33
4.3 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE	36
4.4 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA RAZÃO A/O	37
4.5 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO SINERGÉTICO DOS EXTRATANTES	39
5 CONCLUSÃO.....	40
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as decisões do governo chinês acerca do fornecimento ao mercado de elementos de terras raras (ETR) impactaram o mundo inteiro. Houve restrição de exportações, imposição de cotas e elevação de impostos. O discurso do país para a comunidade internacional se baseava na proteção ao meio ambiente e controle de recursos naturais. Porém podemos notar que essa decisão tem um forte viés econômico, alavancando o valor dos óxidos de alta pureza de terras raras no mercado internacional.

A China além de possuir as maiores reservas mundiais, é a maior produtora e exportadora de terras raras, e já chegou a ser responsável por cerca de 97% da produção mundial desses elementos, praticamente um monopólio global, como podemos observar na figura 01. Do ponto de vista econômico isso nunca é bom, pois os preços e a disponibilidade de entrega desses elementos fica a cargo de apenas um vendedor. Com a procura em alta e a oferta em baixa, o preço dos ETR disparou. Entre 2010 e 2011, o quilo do térbio pulou de US\$ 605 para US\$ 2.973. O do európio passou de US\$ 625 para US\$ 3.800 (1).

Diversos setores são afetados por essas políticas do governo chinês, como o militar, já que nenhum sistema de defesa ou orientação militar deixa de utilizar ETR, nos seus componentes (2). Além disso, o setor de energia também será muito impactado, pois os ETR são muito importantes na fabricação de derivados de petróleo.

Carregamentos de ETR podem demorar meses para serem entregues. Nenhuma indústria pode ficar à mercê de prazos tão voláteis. Num âmbito nacional, a FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores), única fabricante no Brasil de catalisadores para craqueamento do petróleo, já está sentindo os efeitos do cenário restritivo das terras raras, e tem pedido ajuda do governo para solucionar essa situação. Além de abastecer o mercado interno, a FCC é responsável pelo suprimento de 80% dos catalisadores utilizados nas refinarias da Colômbia (3).

Para fugir desse cenário, que indica a possibilidade de escassez desses elementos no mercado internacional a curto e médio prazo, existe um esforço de muitos países pela produção de ETR (4). Muitos deles se mobilizaram para retomar à exploração local de terras-raras. Entre outras medidas, ofereceram incentivos

financeiros às mineradoras, reativaram minas e revisaram as exigências para a concessão das licenças ambientais.

O Brasil já foi líder mundial no setor, até 1915, numa época em que as terras raras não tinham tantas aplicações. Com o passar dos anos as minas foram sendo estatizadas, e começou a ocorrer um lento desmonte da cadeia produtiva, que foi descontinuada em 1995 quando o país produziu apenas 110 toneladas de óxidos desses elementos.

O Ministério de Minas e Energia, ao elaborar o Plano Nacional de Mineração 2030, incluiu as terras raras entre as prioridades do país para as próximas duas décadas (1). Novas jazidas estão sendo buscadas e várias medidas para estimular a pesquisa estão sendo tomadas, como recursos sendo realocados e criação de vários projetos relacionados ao setor.

Muitos desses projetos focam na extração, separação e a elaboração de óxidos de TR, inclusive este trabalho. O método para separação das ETR escolhido, nesse trabalho, foi a extração por solventes, de reconhecida tendência mundial. Permite a obtenção de altos teores de pureza, e é um dos métodos de maior viabilidade econômica (5).

Nesse trabalho, foram realizados ensaios de bancada visando levantar os parâmetros operacionais para a extração dos elementos de terras raras Gd e Eu contidos em uma amostra de Carbonato de Gadolínio e Európio fornecida pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB).



Figura 1– Produção mundial de elementos de terras raras. (Fonte:Serviço Geológico dos Estados Unidos)

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 TERRAS RARAS

Os elementos de terras raras se tornaram conhecidos ao mundo com a descoberta de um mineral preto de terras raras (ytterbita) próximo a Yterbia na Suécia por Carl Axel Arrhenius (6). A partir de amostras deste mineral enviadas por Arrhenius, o químico e mineralogista finlandês Johan Gadolin conseguiu isolar um óxido, e o nomeou ytteria, uma clara referência a Yterbia. A partir de 1800, a ytterbita passou a ser conhecida por gadolinita, em honra de Johan Gadolin e o óxido passou a ser chamado de óxido de ítria.

Em 1803, a partir de um mineral recolhido em Bastnas, na Suécia, Jöns Jacob Berzelius conseguiu isolar outro óxido, e o denominou céria. Devido a semelhança nas propriedades químicas dos elementos que hoje integram o grupo das terras raras, houve uma demora de mais de 30 anos até que os investigadores pudessem determinar a presença de outros elementos naqueles dois óxidos que já haviam sido descobertos.

Em 1839 Carl Gustav Mosander, um mineralogista assistente de Berzelius, conseguiu separar o óxido, que até então designado por céria, em três compostos, a céria (óxido de cério), a lantânia (óxido de lantânio) e uma mistura de óxidos de praseodímio e neodímio denominada de didímio. Em 1843, Mosander também conseguiu separar o óxido, que era chamado de ítria, em três compostos: ítria pura, érbia e térbia.

A partir de 1839 surgiu uma terceira fonte de TR, um mineral hoje designado por samarskita. Este mineral foi descrito pela primeira vez por Gustave Rose e foi encontrado em Miass, na Rússia. Em 1879, o químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran conseguiu isolar um novo elemento pertencente ao grupo das terras raras, o samário, a partir da samarskita.

Em 1886, esse mesmo químico conseguiu isolar um novo elemento a partir desse mesmo mineral, e o nomeou gadolínio em honra de Johan Gadolin, designando seus óxidos como gadolínia.

A partir de análises espectroscópicas de amostras da ytterbia, samaria, e samarskita, realizadas por Crookes, Lecoq e Eugène-Anatole, entre 1886 e 1901, foram reveladas linhas espectrais que indicavam a presença de um outro elemento desconhecido, que só mais tarde foi isolado e nomeado európio.

No começo do século XX, o exato número de terras raras não era conhecido, estimando-se que pudesse atingir os 25 elementos. Apenas quando foi utilizado raios-X, aplicado no estudo da difração em cristais por Henry Moseley, foi possível determinar os números atômicos, e constatou-se que o número de elementos químicos pertencentes aos lantanídeos teria de ser 15, faltando ser descoberto o elemento com número atômico 61.

A primeira vez que o Promécio (61) foi produzido e caracterizado foi pelo Oak Ridge National Laboratory, nos Estados Unidos, que em 1945 realizou estudos de troca iônica com resinas sobre produtos de fissão de Urânio 235 (7).

2.1.1 MINERAIS DE TERRAS RARAS

A denominação de terras raras não é atualmente adequada, primeiro pois a palavra “terras” foi usada de forma imprecisa, pois os óxidos de terras raras tinham aspecto terroso, e segundo pois foram consideradas raras, pois a tecnologia no século dezoito não permitia determinar sua abundância relativa.

Os ETR em conjunto (128ppm) são mais abundantes que vários elementos comuns, como o Cobre (70 ppm), Estanho (40ppm) e Cobalto (23ppm), na composição da crosta terrestre. O elemento mais raro da série, Túlio, é mais abundante que metais como a Prata e o Mercúrio.

São conhecidos mais de uma centena de minerais de terras raras, porém três destes se destacam graças a sua importância em escala industrial em todo o mundo. São eles: monazita, xenotímio (dois fosfatos de terras raras) e bastnasita (fluorcarbonato) (8) (9).

A monazita (Ce, La, Nd, Th, Y) PO₄ pode conter até 70% de óxidos de terras raras (OTR), com concentrados comercializáveis entre 55% e 65% de OTR com cerca de 2% de tório. Consideram-se viáveis economicamente jazidas com teores de

monazita superiores a 1%. Esse mineral é o mais identificado nas principais jazidas de ETR conhecidas na China, Brasil e outros (10).

O xenotímio (YPO_4), um fosfato de ítrio, apresenta em sua composição grandes teores de elementos de terras raras pesados, podendo conter até 61,5% de Y. Embora menos frequente em escala mundial que a monazita e a bastnaesita, o xenotímio é de elevada importância para o suprimento mundial da fração pesada das terras raras.

A bastnaesita (Ce, La) CO_3 pode conter até 75% de OTR, porém teores da ordem de 10% de OTR podem ser considerados viáveis economicamente. Pelos seus teores e reservas é o mineral mais importante de terras raras. Os países que possuem os maiores depósitos de bastnaesita são os EUA e a China.

Tabela 1- Análise dos três principais minérios de terras raras, adaptado (11).

Terras raras	Bastnaesita		Monazita					Xenotímio
	Califórnia	China	Austrália Ocidental	Austrália Oriental	Flórida	Índia	China	Malásia
Lantânio	32,00	27,00	20,20	23,90	17,47	23,00	23,35	0,50
Cério	49,00	50,00	43,50	46,03	43,73	46,00	45,68	5,00
Praseodímio	4,40	5,00	5,40	5,05	4,98	5,50	4,16	0,70
Neodímio	13,50	15,00	18,3	17,38	17,47	20,00	15,74	2,20
Samário	0,50	1,10	4,60	2,53	4,87	4,00	3,05	1,90
Európio	0,10	0,20	0,10	0,05	0,16		0,10	0,20
Gadolínio	0,30	0,40	2,00	1,49	6,56		2,03	4,00
Térbio	0,01		0,20	0,04	0,26		0,10	1,00
Disprósio	0,03		1,15	0,69	0,90		1,01	8,70
Holmio	0,01		0,05	0,05	0,11	1,50	0,10	2,10
Érbio	0,01	1,00	0,40	0,21	0,04		0,51	5,40
Túlio	0,02		traço	0,01	0,03		0,51	0,90
Itérbio	0,01		0,20	0,12	0,21		0,51	6,20
Lutécio	0,01		traço	0,04	0,03		0,10	0,40
Ítrio	0,10	0,30	2,10	2,41	3,18		3,05	60,80
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Expressa como % de OTR ajustada para 100%

2.1.2 ASPECTOS QUÍMICOS DAS TERRAS RARAS

Como visamos a separação dos elementos presentes numa mistura é importante termos em mente os aspectos que caracterizam o comportamento destes elementos em solução aquosa.

A série lantanídica é o grupo formado pelos 14 elementos de número atômico entre 58 (Cério) e 71 (Lutécio) localizados no sexto período da tabela periódica logo após o Lantânio. O grupo das terras raras contém esses 14 elementos, mais o Lantânio, Escândio e Ítrio, pois todos estes possuem propriedades físico-químicas muito semelhantes, o que representa um grande problema a se enfrentar na extração por solventes. Essas propriedades advêm da estrutura eletrônica dos elementos de terras raras e das ligações químicas decorrentes (12).

As propriedades químicas e físicas dos materiais costumam ser mais dependentes da estrutura da última camada eletrônica. No caso dos lantanídeos, as duas camadas mais externas (O e P) permanecem as mesmas à medida que se aumenta o número atômico. A transição de um elemento ao outro é através do preenchimento sucessivo do subnível 4f, dando origem aos 14 elementos dos lantanídeos (13).

Dessa forma podemos observar que os elétrons 4f encontram-se blindados pelas camadas mais externas, dessa forma eles influem pouco no estabelecimento de ligações químicas, porém afetam significativamente algumas propriedades químicas, como calores específicos, características magnéticas e nas cores dos cátions +3 (14). Esse estado de oxidação é o mais encontrado entre todos os lantanídeos, tanto em estado sólido como em solução, pois apresenta a maior estabilidade do ponto de vista termodinâmico. Porém podemos encontrar espécies que não são +3 e apresentam certa estabilidade, como Ce^{4+} , Eu^{2+} , Tb^{+4} , Yb^{+2} , Pr^{4+} e Sm^{2+} . Vale também acrescentar que os estados com o subnível 4f semipreenchido (Gd) e completo (Lu) são aqueles com estruturas mais estáveis.

Tabela 2– Configuração eletrônica das terras raras (15).

	Atom	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]		
Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]	
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴		
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵		[Xe] 4f ⁶
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶		[Xe] 4f ⁷
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷		
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰		
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹		
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²		[Xe] 4f ¹³
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³		[Xe] 4f ¹⁴
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴		
Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]		

Podemos classificar as terras raras de acordo com o número atômico: elementos de terras raras leves (Número atômico entre 57 e 61), elementos de terras raras médios (Número atômico entre 62 e 64) e elementos de terras raras pesados (Número atômico entre 65 e 71).

Na série lantanídica, o raio atômico e o iônico diminuem continuamente conforme o número atômico aumenta e isso pode ser explicado pelo fenômeno de contração lantanídica, que é o preenchimento dos orbitais mais internos da eletrosfera dos átomos, com a simultânea redução do raio, já que o preenchimento não compensa a contração atômica levando a variações de até 25% no raio iônico (13).

Esse fenômeno também interfere na basicidade (16) e no potencial de oxidação que são decrescentes, conforme se aumenta o número atômico do elemento. Observa-se também um crescimento do grau de covalência e da facilidade de formação de organocomplexos conforme se aumenta o número atômico. Isso explica o porquê terras raras mais pesadas formam complexos organometálicos de maior estabilidade.

Quando em soluções aquosas, os íons lantanídeos se ligam fortemente às moléculas de água, e para ocorrer a formação de complexos, a ligação formada deve superar o caráter hidrofílico dos íons.

Outro fator que impede a formação de complexos é que íons de terras raras exibem, no seu estado fundamental, nas suas camadas eletrônicas mais externas uma configuração do tipo de gás nobre (13).

Apesar disso é reportado na literatura (13), em condições particulares, a formação de complexos sob a forma das espécies TrX_n^+ onde X pode ser Cl^- , I^- , Br^- ou NO_3^- .

2.1.3 EURÓPIO E SUAS APLICAÇÕES

O elemento Európio (Eu) de número atômico 63 foi descoberto em 1890, por Paul Émile Lecoq que obteve um concentrado de Samário e Gadolínio, e ao observar as linhas espectrais, constatou não pertencer a nenhum dos dois elementos. Porém a descoberta costuma ser creditada ao químico francês Eugène-Antole Demarçay que em 1896, desconfiou que suas amostras do elemento Samário haviam sido contaminadas por algum elemento desconhecido. Depois de anos de estudo, Eugène conseguiu isolar este elemento, em 1901, a partir do fracionamento de soluções de nitrato duplo de Samário e Magnésio com o Európio (17). O acompanhamento dos fracionamentos foi realizado por espectroscopia. O metal puro somente foi obtido muito tempo depois, através de técnicas de separação por troca iônica. Ele nomeou esse elemento Európio em homenagem ao continente europeu.

As propriedades ópticas, como sua fosforescência, são muito estudadas e empregadas em vários campos da ciência. Ele é um dopante, em alguns tipos de vidro em lasers e outros dispositivos optoeletrônicos (18). O óxido de Európio (Eu_2O_3) é amplamente utilizado como um fósforo vermelho em televisores e lâmpadas fluorescentes e como um ativador para fósforos baseados em ítrio (19). Európio no estado trivalente forma fósforos vermelhos, já o bivalente tende a dar azuis. Quando combinamos essas duas classes de fósforo baseados em Európio, com os fósforos de térbio amarelos/verdes obtemos a luz "branca", com a temperatura de cor podendo ser controlada alterando a proporção ou composição específica dos fósforos individuais. Este sistema baseado em fósforos é normalmente encontrado em lâmpadas helicoidais fluorescentes. É também dessa forma, que podemos fazer os sistemas tricromáticos em telas de TV e computador. Uma tela de televisão a cores costuma conter entre 0,5 e 1 g de Európio (20).

Complexos de Európio também podem ser usados para distinguir notas genuínas de falsificadas e têm aplicações em química analítica (21). Serve como contraste para ressonância magnética nuclear de imagem, sondas marcadoras de biomoléculas, proteínas e aminoácidos. O Európio tem uma boa capacidade de absorver nêutrons, portanto é utilizado em bastões de controle em plantas de urânio em países como a Rússia e a Ucrânia (22).

Novas pesquisas estão sendo desenvolvidas para aplicação comercial do európio (Eu-152, 154 e 155) como uma fonte de raios gama para fins de esterilização contra micro-organismos (22).

Tabela 3– Aplicações do Európio e seus compostos, adaptado (23).

Nome do Produto	Fórmula	Descrição	Aplicações
Acetato de Európio	$\text{Eu}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Fósforo, vidro, cerâmicas.
Carbonato de Európio	$\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco	Fósforo, vidro, cerâmicas.
Cloreto de Európio	$\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Fósforo, vidro, cerâmicas.
Fluoreto de Európio	EuF_3	Branco	Fósforo, vidro, cerâmicas.
Hidróxido de Európio	$\text{Eu}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Vidro, absorvedor de nêutrons.
Európio Metálico	Eu	Granulado Prateado	Metalurgia, indústria nuclear, ligas especiais.
Nitrato de Európio	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Catalisadores, fósforo, vidro, cerâmicas.
Oxalato de Európio	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Fósforo, vidro, cerâmicas.
Óxido de Európio	Eu_2O_3	Pó Branco	Fósforo para lâmpadas, tv a cores, raio-X e outros materiais luminescentes, vidro, cerâmicas.
Sulfato de Európio	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Fósforo, vidro, cerâmicas.

2.1.4 GADOLÍNIO E SUAS APLICAÇÕES

O elemento Gadolínio (Gd) de número atômico 64 foi detectado pela primeira vez em 1880, pelo químico suíço Jean Charles Galissard de Marignac que registrou linhas espectroscópicas previamente desconhecidas em uma preparação de óxido de retirada do mineral samarskita. Em 1886, o químico francês Paul Émile Lecoq de Boisbaudran confirmou a descoberta de Marignac (24).

O Gadolínio puro metálico (99,3%) foi obtido muitos anos depois, em 1935, pelo químico francês Felix Trombe. Alguns meses mais tarde, Georges Urbain, Pierre Weiss e Felix Trombe descobriram que gadolínio torna-se ferromagnético abaixo de 20°C (25), sendo assim, o primeiro elemento puro que possui esta propriedade, além dos três metais "clássicos" Ferro, Níquel e Cobalto.

O Gadolínio apesar de não possuir aplicações em larga escala, pode ser usado em diversas situações mais especializadas (24).

Graças a suas propriedades metalúrgicas incomuns, o Gd pode ser usado como elemento de liga em ligas de Ferro e Cromo, aumentando a resistência a corrosão, mecânica e a trincas em altas temperaturas, além de melhorar a trabalhabilidade do metal.

À temperatura ambiente, acima de 20°C, os íons de Gd são paramagnéticos, e como tais se movem diferentemente dentro de um campo magnético (25). Esta característica faz com que o gadolínio seja útil na formação de imagens de ressonância magnética (RMI). Os médicos administram uma solução de compostos de gadolínio por via intravenosa. A solução passa então para a corrente sanguínea e se acumula nos tecidos anormais do cérebro e do corpo. Dessa forma, a identificação de crescimentos celulares anormais e tumores, torna-se muito mais fácil. Assim a ressonância magnética, utilizando Gd como agente contrastante, permite o diagnóstico de diversos problemas graves de saúde (26). Ele também é utilizado em outros dispositivos de imagem, tais como aparelhos de raios-X (27).

Além do seu uso na medicina, ele é utilizado em muitas outros campos. Gd é usado em reatores nucleares, pois tem a maior capacidade de absorção de nêutrons entre os elementos (24). No entanto, não pode absorver nêutrons por um longo tempo, pois seus dois isótopos mais adequados para essa função, Gd_{155} e Gd_{157} , estão

presentes em pouca quantidade no Gadolínio. Como resultado, as barras de controle do gadolínio perdem rapidamente a sua eficácia.

Os sais de Gadolínio também são utilizados para manufatura de fósforos verdes, que são empregados em televisões a cores e compact discs(CDs). O Gadolínio também pode ser combinado com o Ítrio para formar $Gd:Y_3Al_5O_{12}$, que é utilizado na fabricação do forno de micro-ondas (28).

Tabela 4– Aplicações do Gadolínio e seus compostos, adaptado (29).

Nome do Produto	Fórmula	Descrição	Aplicações
Acetato de Gadolínio	$Gd(O_2C_2H_3)_3 \cdot xH_2O$	Branco, Cristalino	Catalisador, fósforo, vidro de laser.
Carbonato de Gadolínio	$Gd_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$	Branco	Catalisador, cristal de laser, cerâmicas.
Cloreto de Gadolínio	$GdCl_3 \cdot xH_2O$	Branco, Cristalino	Fósforo, vidro óptico, cerâmicas, eletrônicos.
Fluoreto de Gadolínio	GdF_3	Branco	Metalurgia, vidro, cristal de Laser.
Hidróxido de Gadolínio	$Gd(OH)_3 \cdot xH_2O$	Branco, Cristalino	Vidro, catalisador, cristal de laser.
Iodeto de Gadolínio	GdI_3	Branco	Eletrônicos
Gadolínio Metálico	Gd	Lingotes prateados, tubos, fios, placas e varas.	Magnetos, ligas, alvos de pulverização.
Nitrato Gadolínio	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Branco, Cristalino	Vidro, catalisador, cristal de laser, fósforo.
Oxalato de Gadolínio	$Gd_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$	Branco, Cristalino	Fósforo, absorvedor de nêutrons, vidro, eletrônicos, cerâmicas.
Óxido de Gadolínio	Gd_2O_3	Pó Branco	Fósforo, absorvedor de nêutrons, vidro óptico, eletrônicos, cristais, cerâmicas.
Sulfato de Gadolínio	$Gd_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	Branco, Cristalino	Eletrônicos, cristais, cerâmicas.

2.2 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A maioria das terras raras forma compostos que são solúveis tanto em meio aquoso quanto orgânico. Essa condição de alta solubilidade em um solvente orgânico está normalmente associada especificamente a um elemento, comparado com outros íons metálicos que possam estar associados a ele. Logo a extração por solventes passa a ser um método interessante de se efetuar operações de purificação, concentração e separação (5) (30) (31).

O processo de extração por solventes, ou extração líquido-líquido, compreende nos seguintes passos (32):

Extração: A solução aquosa contendo o metal de interesse é posta em contato com um solvente orgânico que é insolúvel e imiscível com a fase aquosa. Esse contato leva a formação de um composto organometálico, dessa forma a espécie metálica de interesse deixa a fase aquosa e entra na fase orgânica. A porcentagem de transferência do metal depende da natureza do solvente e das condições de extração escolhidas.

Lavagem do solvente (Scrubbing): A fase orgânica é separada da aquosa depois da extração e é posta em contato com uma nova solução aquosa, normalmente um sal ácido ou alcalino. Esse tratamento ajuda o solvente orgânico a se livrar das impurezas que foram transferidas no processo anterior.

Reextração (Striping): O solvente já lavado, com menos impurezas, é posto em contato com uma nova solução aquosa. Aqui acontece o reverso do processo de extração, com o metal de interesse voltando para a fase aquosa, dessa vez com um nível de pureza muito superior ao inicial.

Além desses três passos pode ser necessário, a regeneração do solvente (figura 3), pois muitas vezes ele entra em contato com íons que afetam suas propriedades de extração. Essa regeneração normalmente é feita contatando o solvente com uma solução ácida ou alcalina, de concentração maior e volume menor que a solução aquosa usada na etapa de extração.

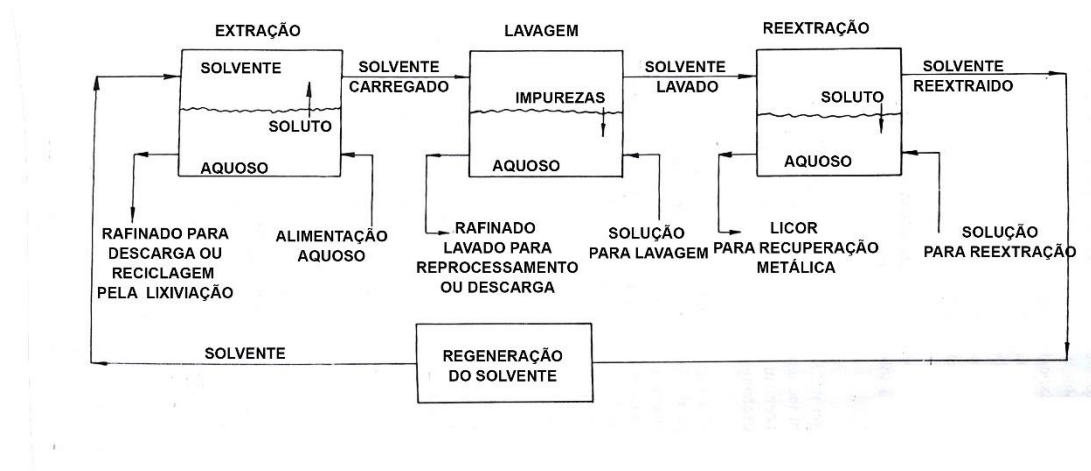


Figura 2. Fluxograma geral de extração por solventes, adaptado (32).

2.2.1 VARIÁVEIS DE INTERESSE

Na extração por solventes diversos fatores podem influenciar no produto final. A razão entre as fases aquosa/orgânica (A/O), a concentração do metal na solução aquosa, a diluição do solvente na fase orgânica, o pH inicial da solução aquosa, o tempo de contato entre as fases, a natureza do solvente escolhido entre outros.

Para encontrar a situação ideal, com o metal de interesse separado dos outros, e com elevada pureza, devemos observar diversos fatores dependentes dos acima citados como: porcentagem de extração do metal de interesse, o coeficiente de distribuição e o fator de separação. Dessa forma podemos determinar a necessidade do uso de múltiplas extrações e ajustar as variáveis iniciais para o melhor resultado.

A transferência dos íons metálicos da solução aquosa para a orgânica é medida pelo coeficiente de distribuição D , que é definido pela seguinte fórmula:

$$D = \frac{\text{concentração do metal na fase orgânica}}{\text{concentração do metal na fase aquosa}} \quad (1)$$

Quanto maior o valor de D no equilíbrio, maior vai ser a extratibilidade dos íons do metal por um determinado extratante (33).

Considerando o peso inicial do soluto na fase aquosa como W_i e depois da extração W_f então:

$$D = \frac{(W_i - W_f)/V_o}{(W_f)/V_a} \quad (2)$$

Onde: V_o = Volume da fase orgânica

V_a = Volume da fase aquosa.

Partindo de (2):

$$\frac{W_f}{W_i} = \frac{V_a}{V_o D + V_a} \quad (3)$$

Logo:

$$\text{Porcentagem de extração} = 100\% * \frac{W_i - W_f}{W_i} \quad (4)$$

$$= 100\% * \left(1 - \frac{W_f}{W_i}\right) \quad (5)$$

$$= 100\% * \frac{D}{D + V_a/V_o} \quad (6)$$

Quando consideramos dois metais na solução aquosa entrando em contato com a solução orgânica podemos definir um fator de separação:

$$F = \frac{D_a}{D_b} \quad (7)$$

Onde: D_a e D_b são os coeficientes de distribuição de dois metais a e b.

O fator de enriquecimento, E, é dado por:

$$E = \frac{\text{Porcentagem de extração de a}}{\text{Porcentagem de extração de b}} \quad (8)$$

$$= 100\% * \frac{D_a}{D_a + \frac{V_a}{V_o}} \div 100\% * \frac{D_b}{D_b + \frac{V_a}{V_o}} \quad (9)$$

$$= F * \frac{Db + \frac{Va}{Vo}}{Da + \frac{Va}{Vo}} \quad (10)$$

Portanto para obter um alto fator de enriquecimento, não somente o fator de separação deve ser alto, como também o razão aquoso/orgânico deve ser alta. Como exemplo, se tomarmos uma solução com quantidades iguais de íons a e b e subtermos à extração por solventes e consideramos o coeficiente de extração para cada um deles como $Da=5$ e $Db=1$, logo F será 5. Vamos calcular o fator de enriquecimento para duas situações:

Quando $Va/Vo=1$:

Porcentagem de a transferido para a fase orgânica $= \frac{5}{5 + 1} * 100\% = 83,33\%$

Porcentagem de b transferido para a fase orgânica $= \frac{1}{1 + 1} * 100\% = 50\%$

$$E = \frac{83,33}{50} = 1,67$$

Quando $Va/Vo=2$:

Porcentagem de a transferido para a fase orgânica $= \frac{5}{5 + 2} * 100\% = 71,43\%$

Porcentagem de b transferido para a fase orgânica $= \frac{1}{1 + 2} * 100\% = 33,33\%$

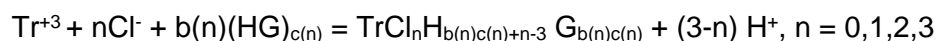
$$E = \frac{71,43}{33,33} = 2,14$$

Como podemos perceber o fator de enriquecimento aumenta com a razão A/O.

2.2.2 FÍSICO-QUÍMICA DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Um dos grandes problemas encontrados na extração por solventes é a falta de dados e informações que nos permitam prever o comportamento dos sistemas de extração. Essa carência de informações é ainda mais visível quando trabalhamos com polieletrólitos concentrados, que são os mais comuns nos experimentos com extração por solventes.

Podemos representar a reação de extração por solventes, para terras raras em meio ácido (HCl), da seguinte forma (31) (34):



Onde: Tr^{+3} = Terra rara de interesse na fase aquosa.

HG = Extratante

n,c,b = Coeficientes estequiométricos e se n=0 => b(n)= 3 e c(n)=2

A reação ocorre até encontrar um equilíbrio, após um tempo t, aonde as energias livres parciais molares do soluto (i) na fase aquosa (a) e orgânica (o) se igualam, e a energia livre da reação se iguala a 0.

$$\Delta G = 0 \quad (11)$$

$$\mu_{a_i} = \mu_{o_i} \quad (12)$$

Na termodinâmica, potencial químico, que também é conhecido como a energia livre parcial molar, é uma forma de energia potencial que pode ser absorvida ou liberada durante uma reação química. O potencial é a derivada parcial da energia livre no que diz respeito à quantidade das espécies.

$$\left(\frac{\partial G_{\text{mistura}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_{a_i} \quad (13)$$

Levando em consideração um soluto i puro com concentração Ca_i , pode-se definir um potencial químico padrão μa_i^0 . Se considerarmos uma condição de diluição infinita, podemos exprimir o potencial químico através da seguinte equação:

$$\mu a_i^0 = \lim \mu a_i - RT \ln Ca_i \quad (14)$$

Como

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (15)$$

A condição de equilíbrio de extração pode ser expressa na fase aquosa e orgânica respectivamente por:

$$\mu a_i = \mu a_i^0 + RT \ln Ca_i \quad (16)$$

$$\mu o_i = \mu o_i^0 + RT \ln Co_i \quad (17)$$

Podemos definir P , uma constante associada a reação de extração de um soluto:

$$P = \frac{Ca_i}{Co_i} \quad (18)$$

Levando em conta (16), (17) e (18) chegamos à:

$$P = \exp\left(\frac{\mu a_i^0 - \mu o_i^0}{RT}\right) \quad (19)$$

Essa constante de partição (P) nos lembra o valor de D , razão entre as concentrações analíticas do soluto nas fases orgânica e aquosa, sendo D o valor observado para P experimentalmente. Os valores não costumam coincidir pois diversos fenômenos podem alterar o valor de D , como formação de complexos, oligômeros e aductos. Oligômeros são conjuntos finitos de uma estrutura molecular que se repete e adutos são os produtos de uma adição direta de duas moléculas distintas, sem a perda de nenhum dos átomos constituintes das duas moléculas.

A constante P é definida como o valor de D quando a concentração do soluto tende a zero e são desconsideradas qualquer outras interações. No caso de soluções não ideais de espécies iônicas, situação que trabalhamos, as interações entre os

solutos não podem ser ignoradas e são expressas através de "funções de excesso" (31).

Isso implica numa componente extra na equação (15):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + \mu_i^E \quad (20)$$

Levando em consideração essas equações podemos interpretar de forma parcial o que acontece experimentalmente. Porém devido à falta de dados para soluções concentradas, principalmente de terras raras, e pela perda da capacidade preditiva da termodinâmica de sistemas ideais, pois trabalhamos com sistemas reais, essa abordagem, de modelos ideais de extração, passa a ser comprometida (35).

2.2.3 SISTEMAS DE EXTRAÇÃO

Sistema de extração é o conjunto constituído pelo extratante, diluente e modificador (compõem o solvente) e a fase aquosa a ser tratada.

O diluente, na extração por solventes, se refere ao líquido orgânico no qual os extratantes e modificadores são diluídos, na maioria dos casos o diluente constitui a maior porção do solvente. São usados para reduzir a viscosidade do extratante, ajustar a concentração do extratante e diminuir a formação de emulsões. Um bom diluente deve apresentar as seguintes características (33):

1. Solubilizar o extratante e/ou o modificador.
2. Ter alta solvência para a espécie metálica que queremos extrair, diminuindo problemas como formação de terceira fase e baixa capacidade de carregamento de um solvente.
3. Ter baixa volatilidade e alto ponto de chama, diminuindo perdas pela volatilidade e risco de pegar fogo.
4. Ser insolúvel na fase aquosa.
5. Ter uma baixa tensão superficial
6. Apresentar um baixo custo e ser de fácil disponibilidade.

No presente trabalho, optamos por usar a Isoparafina, um tipo de querosene comercial, pois atende a maioria dessas especificações e provou ser uma boa escolha em projetos anteriores.

Os modificadores são utilizados para contornar problemas como a formação de uma terceira fase (duas fases orgânicas). Como nos testes preliminares não observamos a formação de uma fase extra, não trabalhamos com um modificador.

Os extratantes são os constituintes mais importantes da fase orgânica, são eles que determinaram a extração propriamente dita do metal de interesse. Um extratante deve apresentar as seguintes características:

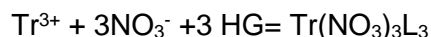
1. Apresentar um custo razoável.
2. Ter mínima solubilidade na fase aquosa.
3. Ter boa estabilidade, podendo ser reciclado e reutilizado por muitos meses.
4. Não formar emulsões.
5. Ter boas propriedades de coalescência quando misturadas com o diluente.
6. Ter alta capacidade de carregamento metálico.
7. Poder passar pela fase de reextração.
8. Ser seguro para trabalhar: Não inflamável, não tóxico e não volátil.
9. Ter alta tensão superficial.
10. Propiciar uma velocidade de extração elevada.

Os extratantes podem ser separados, conforme os mecanismos de extração, em três categorias: aqueles que operam por solvatação, formação de pares iônicos e formação de compostos (5) (31) (36).

2.2.3.1 EXTRATANTES QUE OPERAM POR MECANISMOS DE SOLVATAÇÃO

Esse tipo de mecanismo pode ser explicado pela reação de espécies inorgânicas eletricamente neutras com moléculas do extratante, isso ocorre normalmente pela substituição parcial ou total das moléculas de água de coordenação destas espécies.

O reagente mais encontrado na literatura e aplicável na extração de terras raras é o TBP (tributil fosfato). Outro reagente muito conhecido desse grupo é o Cyanex 923. A reação conduzida em meio nítrico pode ser expressa da seguinte forma:



Onde: Tr^{3+} = Lantanídeo na fase aquosa.

HG = Extratante solvatante.

$\text{Tr}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$ = Espécie organometálica.

É relatado o uso do TBP na extração de cério em meio nítrico nos estudos de Marcus e Kertes (31).

2.2.3.2 EXTRATANTES QUE OPERAM PELA FORMAÇÃO DE PARES IÔNICOS

Nesse caso, moléculas eletricamente neutras em fase aquosa interagem com o extratante formando uma espécie iônica extraível. O par iônico referido é o formado pelo cátion e a espécie extraída. Os extratantes mais prováveis de apresentar esse comportamento são aqueles que possuem um átomo de oxigênio com apenas um par de elétrons, como éteres, álcoois e algumas espécies de ésteres.

Os extratantes desse grupo mais adequados para serem utilizados na extração de terras raras são os sais quaternários de amônio, como o Aliquat 336. Nesse sistema as percentagens de extração aumentam conforme ocorre um aumento no número atômico. A reação pode ser descrita por:



Onde: Tr^{3+} = Lantanídeo na fase aquosa.

$\text{R}_4\text{N NCS}$ = Extratante.

$\text{R}_4\text{N.Tr}(\text{NCS})_4$ = Espécie organometálica.

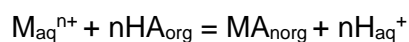
2.2.3.3 EXTRATANTES QUE ENVOLVEM FORMAÇÃO DE COMPOSTOS

Esse tipo de extratante, também conhecido como extratante catiônico, opera da mesma forma que o nome sugere, ocorre uma troca de cátions entre a fase aquosa e a orgânica. O complexo neutro, que é extraído, é formado pela substituição de um próton (H^+) no extratante para cada carga positiva no metal.

Essa classe é constituída pelos extratantes que possuem grupos reativos como $-\text{COOH}$, $>\text{P}(\text{O})\text{OH}$ e $-\text{SO}_3\text{H}$. Essa classe de extratantes pode ser subdividida em duas subclasses: extratantes quelantes e ácidos (organofosforados e carboxílicos).

2.2.3.3.1 EXTRATANTES QUELANTES

Na extração com quelantes, também chamados agentes complexantes, a transferência de íons do metal de interesse ocorre com a formação de um quelado eletronicamente neutro, composto do metal mais o agente quelante, que satisfaz a valência e o número de coordenação necessários para neutralizar o íon metálico. A troca, nesse caso, resulta num aumento dos íons de hidrogênio, logo se faz necessário o controle do pH da solução aquosa, durante todo o procedimento de extração, principalmente em casos de extração em múltiplos estágios. Esses reagentes são muito utilizados em química analítica e inorgânica, mas são caros demais para serem usados em uma escala industrial. A reação de extração pode ser escrita como:



Onde: M = Metal de interesse na fase orgânica ou aquosa.

A = Extratante.

MA_{norg} = Organocomplexo.

O Organocomplexo formado é geralmente monomérico e de grande solubilidade na fase orgânica, sendo pouco afetado pela concentração do ligante na fase aquosa tratada ou pela natureza do diluente. As hidroxi aldoximas, como o LIX 64N, costumam ser os agentes quelantes mais utilizados em processos de purificação de soluções de minério de cobre, graças a sua alta seletividade ao Cu (37).

2.2.3.3.2 EXTRATANTES ÁCIDOS

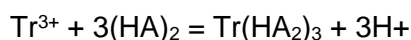
Os extratantes deste subgrupo, costumam apresentar um comportamento bem diferente ao dos grupos dos quelantes, e raramente é o esperado pela lei da ação de massas, pois esse comportamento muitas vezes foge do ideal. Eles são muito afetados pelas propriedades do solvente utilizado. Um exemplo disso é o D2EHPA, que forma dímeros na maioria dos solventes (38).

Apesar dessas complicações, houve um aumento no emprego dessa espécie de extratantes nos últimos anos, devido a suas boas características como: gerar compostos de boa estabilidade, preço baixo, rápidas taxas de extração e elevado carregamento metálico.

Os extratantes dessa classe podem ser subdivididos também em mais duas subclasses: os ácidos carboxílicos e os organofosforados.

Os ácidos carboxílicos mais utilizados são os produzidos sinteticamente, o ácido versático, da Shell Chemical Co e o ácido naftênico oriundo da destilação do petróleo cru. Ambos são bastante utilizados nos sistemas de separação Co-Ni.

Já os organofosforados são considerados os mais versáteis e foram utilizadas em muitas pesquisas ao redor do mundo, especialmente para extração de terras raras. Devido aos seus bons resultados, os extratantes dessa subclasse foram os escolhidos para realizar os ensaios da parte experimental. A reação de extração por um ácido organofosforado pode ser representada pela seguinte equação:



Onde: Tr^{3+} = Terra rara na fase aquosa

$(\text{HA})_2$ = Ácido organofosforado

$\text{Tr}(\text{HA}_2)_3$ = Espécie organometálica complexa

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Antes de começar o processo de extração por solventes devemos preparar duas fases: a aquosa e orgânica. Esta última procura formar um solvente adequado e a primeira um licor que possa passar pela extração sem gerar problemas operacionais, como a formação de terceira fase ou fases miscíveis.

Para preparação da solução aquosa foi utilizado uma amostra de Carbonato de Gd e Eu, cedido pela “INB- Indústrias Nucleares do Brasil”. Este carbonato não foi obtido diretamente da natureza, ele é produto intermediário do processamento da monazita obtido através de um processo de separação prévia, obtendo um carbonato rico em Gd e Eu, porém contendo outros elementos em menor concentração como Samário e Ferro.

Através da adição de HCl concentrado em excesso estequiométrico, o carbonato é convertido em um cloreto de Gd e Eu, com a liberação de CO₂. Antes da adição do HCl deve-se fazer uma pasta de mistura do carbonato em questão com adição de um pouco de água destilada em um bécher, para facilitar a solubilização do mesmo. Após a formação desse licor de cloreto de Gd e Eu, foram feitas diluições conforme cada ensaio requeria.

O preparo da solução orgânica é um procedimento mais simples. Foram escolhidos quatro extratantes para testar as suas eficiências na extração por solventes, a escolha destes foi baseada na literatura prévia (39) (40) (41) (42). São eles: D2EHPA (**Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid**) fornecido pela RHODIA, Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid), Cyanex 923 (trioctylphosphine oxide), ambos fornecidos pela CYTEC e P507, também conhecido como Ionquest 801 (Phosphonic acid (2-ethylhexyl)-mono (2-ethylhexyl) ester) fornecido pela AODACHEM. Na figura 3 pode-se observar a estrutura química de cada um deles. Esses extratantes foram diluídos na isoparafina, com concentrações diferenciadas para cada ensaio.

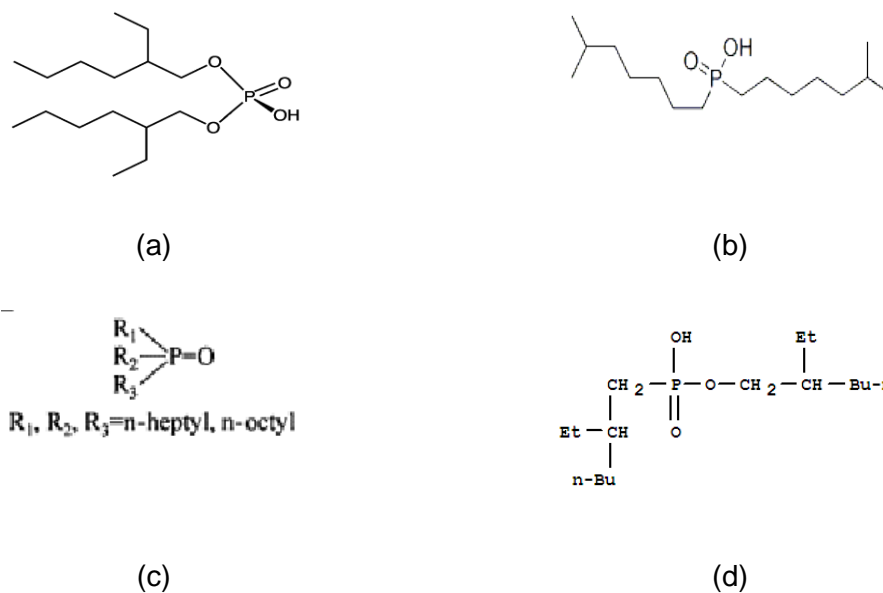


Figura 3. Estruturas químicas dos extratantes utilizados: (a) D2EHPA, (b) Cyanex 272, (c) Cyanex 923 e (d) P507.

Após o preparo da solução aquosa e orgânica, foi realizado um contato entre elas, durante alguns minutos, sendo a situação mais comum 15 minutos, em uma placa agitadora, seguida de um período de 40 minutos de separação em um funil.

3.1 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DO PH

Foram realizados cinco testes para cada extratante variando o pH do licor inicial, visando descobrir a influência do mesmo na porcentagem de extração e fator de separação. O pH do licor foi ajustado para o valor determinado em cada teste, pela adição de HCl 6 M. Foram utilizadas 20 mL de solução aquosa e 20 mL de orgânica. Essas condições utilizadas podem ser observadas na tabela 5.

Tabela 5– Condições usadas nos ensaios para determinar o efeito do pH.

Teste	pH	A/O	% v/v Orgânico	Conc. Aquoso (g/L)
1	0.50	1.00	10.00	10.00
2	1.00	1.00	10.00	10.00
3	1.50	1.00	10.00	10.00
4	2.00	1.00	10.00	10.00
5	2.50	1.00	10.00	10.00

Como resultados, que serão apresentados posteriormente, apontavam o D2EHPA como melhor extratante, foi decidido realizar mais ensaios para este extratante, tabela 6, com menor intervalo de pH numa região aonde a extração dependia mais do pH. Foi utilizada uma solução com concentração de Gd e Eu iguais a 2400 mg/L e 100 mg/L, aproximadamente. Utilizamos 50 mL de solução aquosa e 50 mL de orgânica.

Tabela 6– Condições usadas nos ensaios para determinar o efeito do pH no D2EHPA.

Teste	pH	A/O	% v/v Orgânico	Conc. Aquoso (g/L)
1	0.00	1.00	20.00	2.50
2	0.14	1.00	20.00	2.50
3	0.29	1.00	20.00	2.50
4	0.40	1.00	20.00	2.50
5	0.56	1.00	20.00	2.50
6	0.70	1.00	20.00	2.50
7	0.85	1.00	20.00	2.50
8	0.99	1.00	20.00	2.50

3.2 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA DOPAGEM

Como a porcentagem de extração é dependente do pH em determinada faixa de trabalho, decidimos investigar o efeito da dopagem dos extratantes. O ensaio consistia em duas etapas, a primeira a adição de NH_4OH ou NaOH ao extratante já diluído em isoparafina, variando a quantidade de NH_4OH ou NaOH adicionados, quanto mais adicionado, maior é a porcentagem de H^+ neutralizada, pois essas moléculas substituem o Hidrogênio, logo na reação de extração é reduzido a quantidade de H^+ liberado, diminuindo a queda de pH. Esta queda é negativa para casos de múltiplos estágios de extração, pois conforme o pH da solução diminui, a porcentagem de extração é afetada. É adicionada água nesse solvente, logo após ele passa por uma agitação mecânica durante 15 minutos e depois essa solução é deixada em descanso por 40 minutos para separar as fases e retirar o H^+ liberado. A segunda etapa é o contato da solução orgânica dopada com a solução aquosa (50 mL

de cada) por 15 minutos em agitação, seguido de 40 minutos de descanso. O pH da solução inicial era igual a 1. As condições utilizadas são mostradas na tabela 7.

Tabela 7– Condições usadas nos ensaios para determinar o efeito do dopante.

Teste	% de H+ neutralizada	Quantidade de dopante adicionada (mL)	% v/v Orgânico	Conc. Aquoso (g/L)	A/O
1	5.00	0.10	20.00	8.00	1.00
2	10.00	0.20	20.00	8.00	1.00
3	25.00	0.50	20.00	8.00	1.00
4	50.00	1.00	20.00	8.00	1.00
5	75.00	1.50	20.00	8.00	1.00
6	100.00	2.00	20.00	8.00	1.00

3.3 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE

Este ensaio foi realizado variando-se a concentração do extratante na fase orgânica, para verificar sua influência na extração. Foram realizados cinco ensaios para cada um dos quatro extratantes (tabela 8). Os testes foram realizados com 15 minutos de agitação, 40 minutos de descanso e 20 mL de solução aquosa e 20 mL de orgânica.

Tabela 8– Condições usadas nos ensaios para determinar o efeito da concentração do extratante.

Teste	% v/v Orgânico	A/O	pH	Conc. Aquoso (g/L)
1	3.00	1.00	1.00	10,00
2	5.00	1.00	1.00	10,00
3	10.00	1.00	1.00	10,00
4	15.00	1.00	1.00	10,00
5	20.00	1.00	1.00	10,00

3.4 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA RAZÃO A/O

Este ensaio foi realizado variando a razão aquosa orgânica, isto é a quantidade de solução aquosa sobre a quantidade de solução orgânica, para verificar sua influência na extração. Foram realizados cinco ensaios para cada um dos quatro extratantes (tabela 9). Os testes seguiram a mesma metodologia descrita no item 3.2, porém variando a quantidade de solução orgânica para uma solução aquosa fixa de 20 mL.

Tabela 9– Condições usadas nos ensaios para determinar o efeito da razão A/O.

Teste	% v/v Orgânico	A/O	pH	Conc. Aquoso(g/L)
1	10.00	0.33	1.00	10,00
2	10.00	0.40	1.00	10,00
3	10.00	0.50	1.00	10,00
4	10.00	1.00	1.00	10,00
5	10.00	2.00	1.00	10,00

3.5 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO SINERGÉTICO DOS EXTRATANTES

Neste ensaio buscávamos analisar a influência do uso de dois extratantes juntos, nesse caso variando a porcentagem do Cyanex 272 no D2EHPA, observando se dois extratantes juntos poderiam melhorar a extração. Também analisamos a cinética reacional, isto é o tempo necessário de contato entre a fase aquosa e orgânica na agitação, para alcançar um patamar de porcentagem de extração. Estes ensaios (tabela 10) foram realizados seguindo a metodologia descrita no item 3.3, porém variando o tempo de agitação.

Tabela 10– Condições usadas nos ensaios do efeito sinérgico.

Teste	pH	A/O	Tempo agitação	% v/v Orgânico	% dopante	Teste	pH	A/O	Tempo agitação	% v/v Orgânico	% dopante
1	0,4	1,0	1,0	10,0	0	19	0,8	1,0	1,0	10,0	0
2	0,4	1,0	1,0	10,0	10	20	0,8	1,0	1,0	10,0	10
3	0,4	1,0	1,0	10,0	20	21	0,8	1,0	1,0	10,0	20
4	0,4	1,0	1,0	20,0	0	22	0,8	1,0	3,0	10,0	0
5	0,4	1,0	1,0	20,0	10	23	0,8	1,0	3,0	10,0	10
6	0,4	1,0	1,0	20,0	20	24	0,8	1,0	3,0	10,0	20
7	0,4	1,0	3,0	20,0	0	25	0,8	1,0	3,0	20,0	0
8	0,4	1,0	3,0	20,0	10	26	0,8	1,0	3,0	20,0	10
9	0,4	1,0	3,0	20,0	20	27	0,8	1,0	3,0	20,0	20
10	0,4	0,5	1,0	10,0	0	28	0,8	0,5	1,0	10,0	0
11	0,4	0,5	1,0	10,0	10	29	0,8	0,5	1,0	10,0	10
12	0,4	0,5	1,0	10,0	20	30	0,8	0,5	1,0	10,0	20
13	0,4	0,5	3,0	10,0	0	31	0,8	0,5	1,0	20,0	0
14	0,4	0,5	3,0	10,0	10	32	0,8	0,5	1,0	20,0	10
15	0,4	0,5	3,0	10,0	20	33	0,8	0,5	1,0	20,0	20
16	0,4	0,5	3,0	20,0	0	34	0,8	0,5	3,0	20,0	0
17	0,4	0,5	3,0	20,0	10	35	0,8	0,5	3,0	20,0	10
18	0,4	0,5	3,0	20,0	20	36	0,8	0,5	3,0	20,0	20

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DO PH

O efeito do pH na extração dos elementos Gd e Eu utilizando os extratantes D2EHPA, Cyanex 272, Cyanex 923 e P507 pode ser observado na figura 4. Investigou-se a variação de pH inicial entre os valores de 0,5 até 2,5 nas fases aquosas. Observou-se que um aumento de pH aparentemente favorece um discreto aumento para a extração de Gd e Eu no caso do extratante D2EHPA que possui maior caráter ácido. O aumento de pH influenciou de forma mais notória a extração com P507, que possui um forte caráter ácido também. Os demais extratantes não apresentam ganho com o aumento dessa variável.

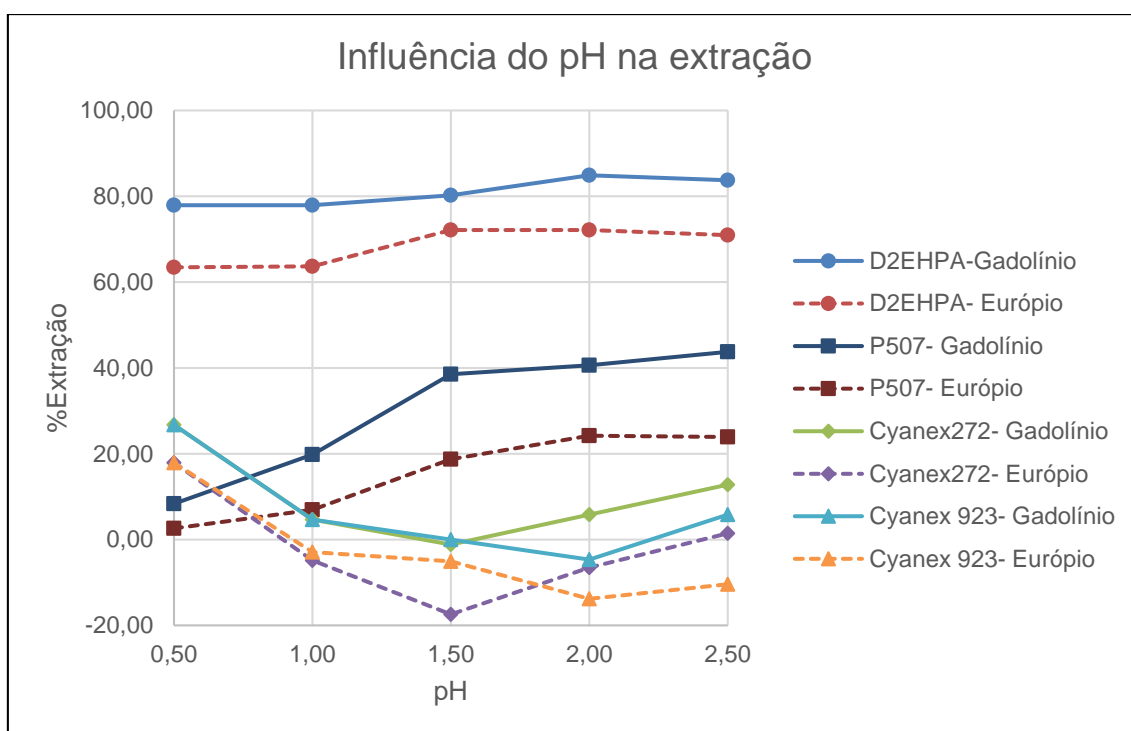


Figura 4. Efeito do pH na extração de Gd e Eu por quatro extratantes diferentes.

Na figura 5 é constatado que o fator de separação tende a diminuir consideravelmente, principalmente no caso do P507, quando o pH da solução aquosa é aumentado, no caso do D2EHPA, vimos uma certa constante. O Cyanex 272 apresenta um ponto díspar, pois em casos de extração em níveis próximos a zero, o fator de separação passa a ser influenciado de forma muito mais contundente, pois é uma razão entre dois coeficientes de distribuição que são dependentes da porcentagem de extração.

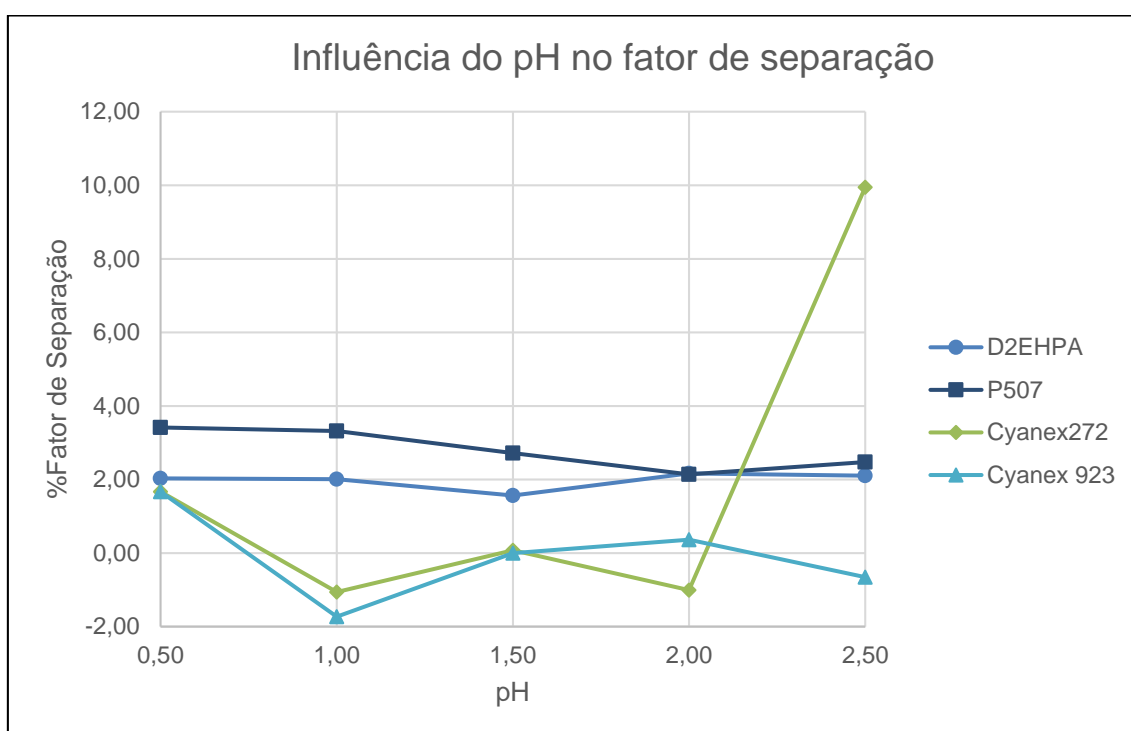


Figura 5. Efeito do pH no fator de separação utilizando quatro extratantes diferentes.

A partir desses dados, foi concluído que o D2EHPA era um extratante mais eficiente, logo foram realizados testes para descobrir quando é atingido um patamar de extração, conforme o pH é variado. Na figura 6, é visto que a partir do pH 0,7 da solução aquosa, a extração encontra tal patamar, variando pouco para pHs maiores.

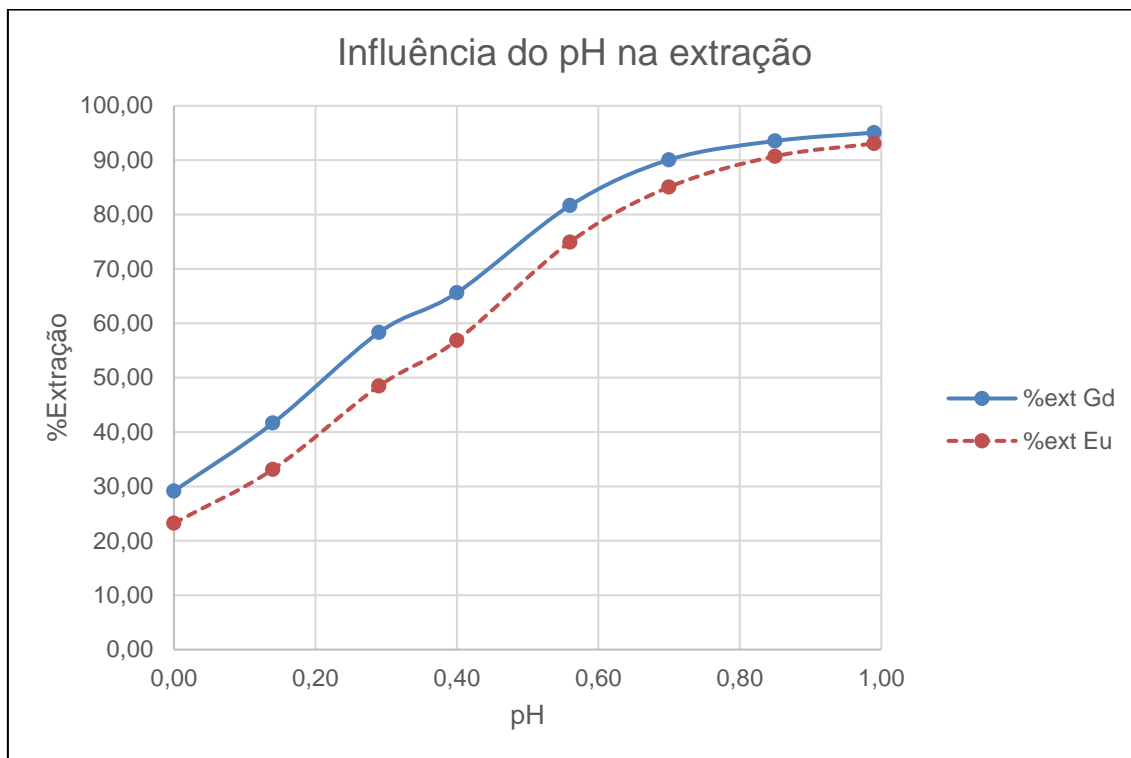


Figura 6. Efeito do pH na extração com D2EHPA.

Pode-se notar uma certa constante no fator de separação na figura 7, com valores oscilando entre 1,35 e 1,6, o que indica que é melhor trabalhar com soluções com pH maiores que 0,7. Em termos industriais, o controle do pH da solução pode representar gastos consideráveis na produção do óxido, seja pela adição de HCl para abaixar o pH ou pela adição de soda para elevar o pH.

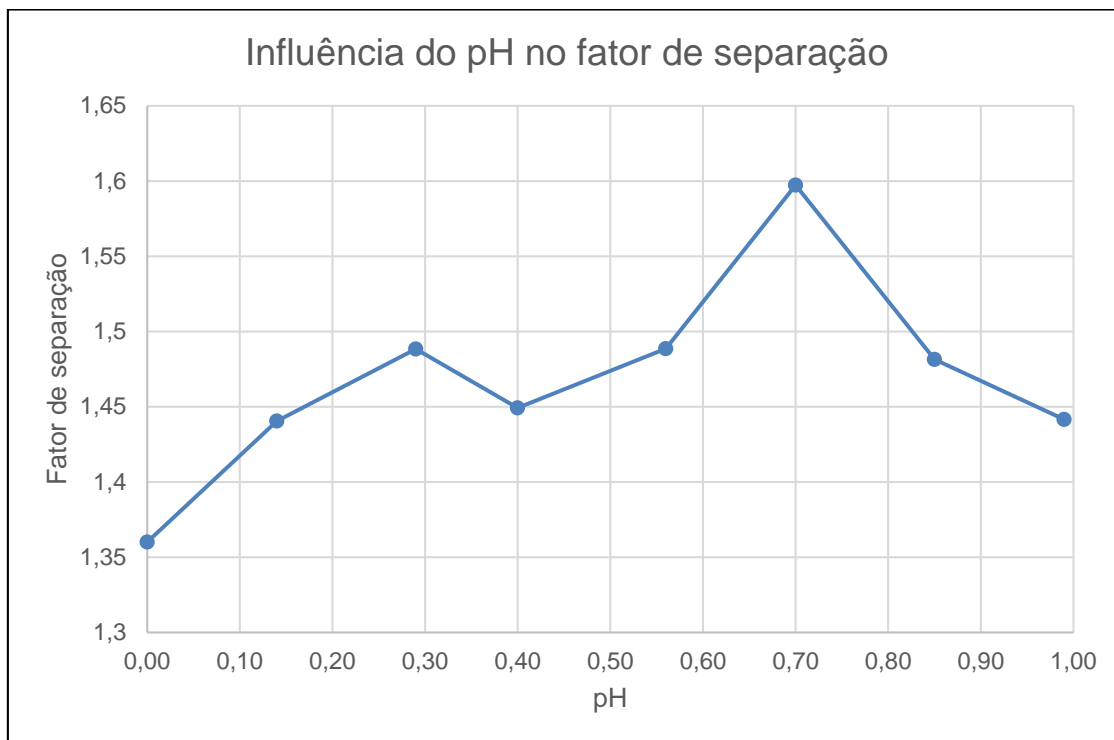


Figura 7. Efeito do pH no fator de separação com D2EHPA.

4.2 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA DOPAGEM

Como pode ser observado na tabela 11, a dopagem do extratante realmente interfere na variação de pH ao se realizar o procedimento de extração, e a adição de apenas 1,5mL de NaOH ou NH₄OH pode impedir a queda de pH. Como foi visto no item 4.1, quando a acidez do licor fica abaixo de 0,4 a extração em etapas posteriores é prejudicada, com porcentagens de extração muito menores que nos pHs acima de 0,4. Para efeito de comparação, ensaios em que a porcentagem de extração atingiram níveis adequados, sem dopantes, o pH variou até menos da metade do pH inicial.

Tabela 11– Variação de pH observada ao usar dopantes.

Teste	% de H ⁺ neutralizada	Ph Inicial	Ph Final (NaOH)	Ph Final (NH ₄ OH)
1	5.00	1.00	0.80	0.74
2	10.00	1.00	0.82	0.75
3	25.00	1.00	0.87	0.79
4	50.00	1.00	0.99	0.88
5	75.00	1.00	1.10	1.00
6	100.00	1.00	1.10	1.11

Nos ensaios realizados com adições de NaOH superiores a 1,0 mL nos 50mL de D2EHPA, observamos um aumento significativo no tempo para separação entre a água que utilizamos para retirar o H⁺ e o D2EHPA, de alguns minutos num procedimento normal para mais de duas horas, o que em termos industriais seria extremamente negativo. Os ensaios conduzidos com o NH₄OH não apresentaram problemas operacionais.

Apesar dos altos índices de extração (figura 8) e fator de separação (figura 9), a extração por solventes utilizando esses elementos como dopantes levaria muitos estágios para obtermos um óxido de alta pureza de Gadolínio e outro de Európio, além da adição de uma etapa extra no processo, de dopagem do extratante.

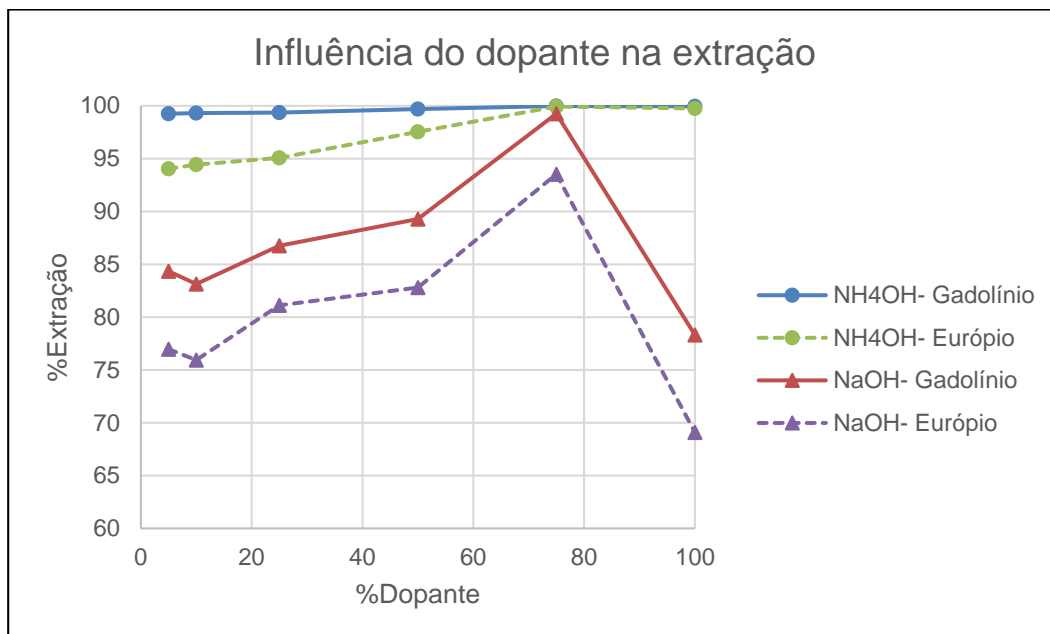


Figura 8. Efeito do dopante na extração por solventes do Gadolínio e Európio.

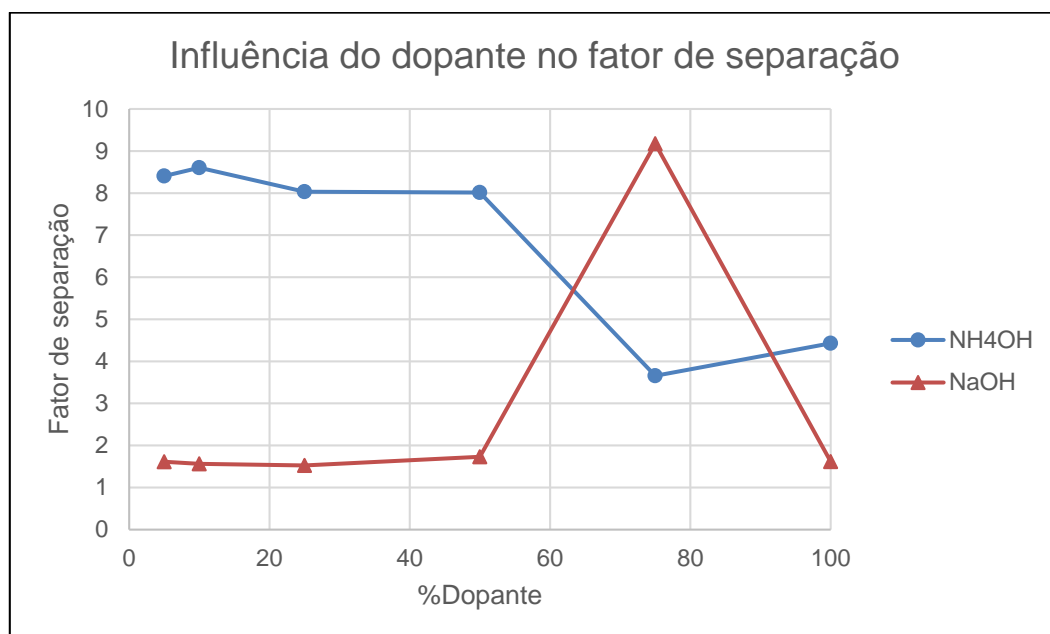


Figura 9. Efeito do dopante no fator de separação do Gadolínio e Európio.

4.3 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO EXTRATANTE

O efeito da concentração do orgânico na extração pode ser observado na figura 10, quanto maior é a concentração do orgânico, maior é a extração dos dois metais. No caso do extratante D2EHPA, o extratante de melhor desempenho, a preferência de extração pelo Gd (mais pesado) frente ao Eu, diminui com o aumento da concentração do extratante indicando menor seletividade (figura 11) de extração entre esses dois elementos.

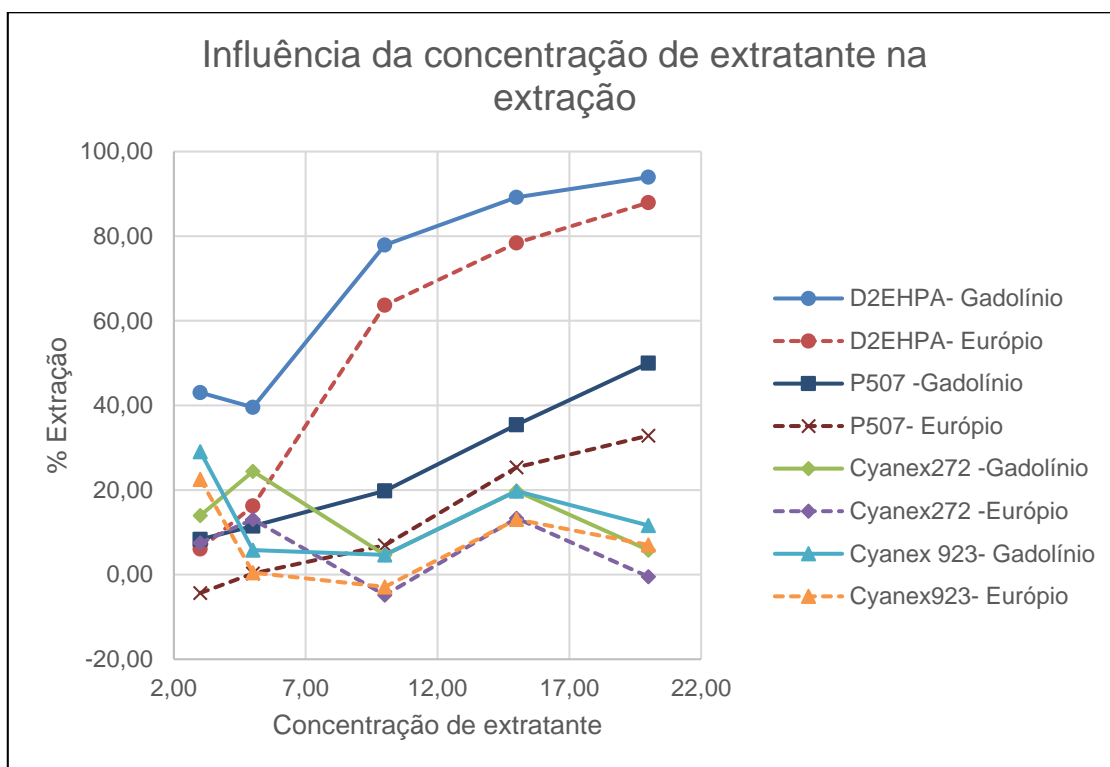


Figura 10. Efeito da concentração de extratante na extração com quatro extratantes diferentes.

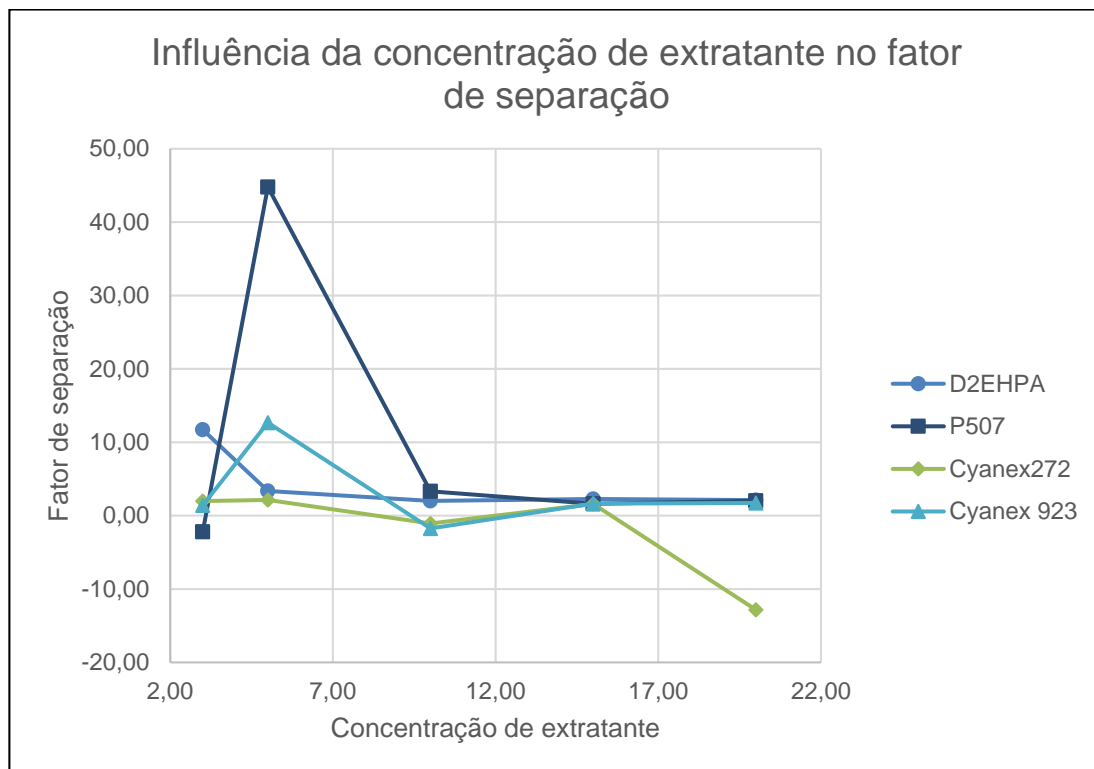


Figura 11. Efeito da concentração de extratante no fator de separação.

4.4 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO DA RAZÃO A/O

Na figura 12 as curvas apresentam uma diminuição da extração de ambos os metais em função do aumento da relação A/O. Isso pode ser explicado pelo aumento da quantidade inicial de metais disponíveis em fase aquosa, acompanhado da saturação do solvente orgânico ao longo dos testes impedindo assim, que mais metais pudessem ser extraídos. A figura 13, mostra pequenas alterações no fator de separação, exceto um ponto no cyanex 272, devido a seu baixíssimo poder de extração.

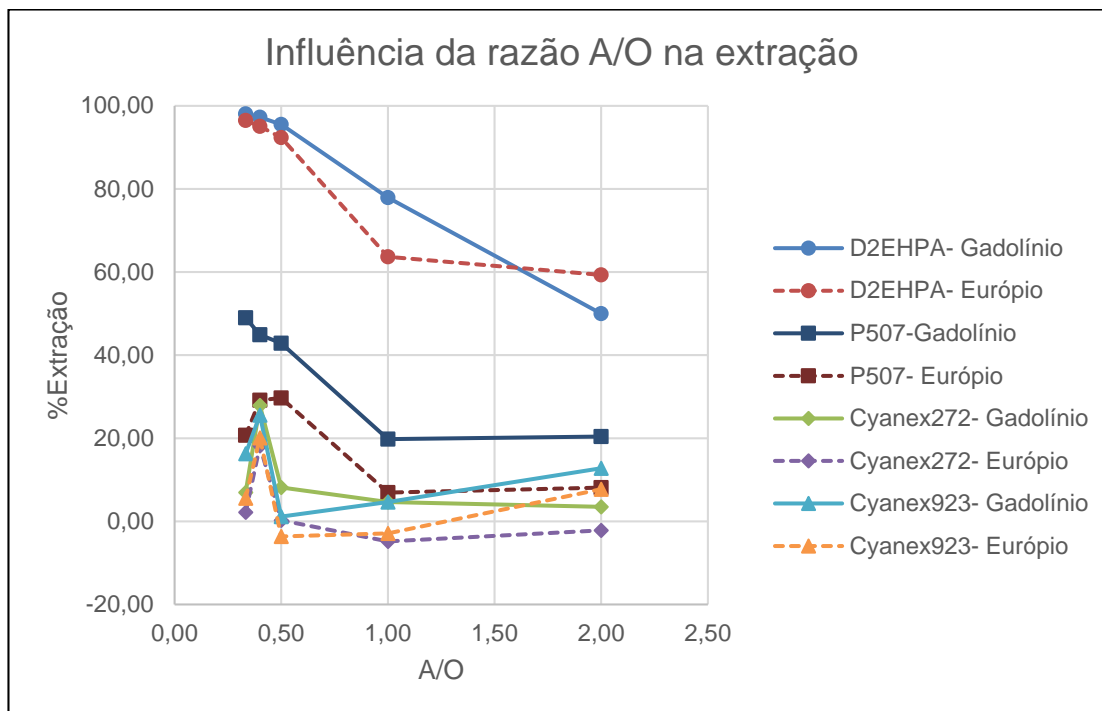


Figura 12. Efeito da razão A/O na extração com quatro extratantes diferentes.

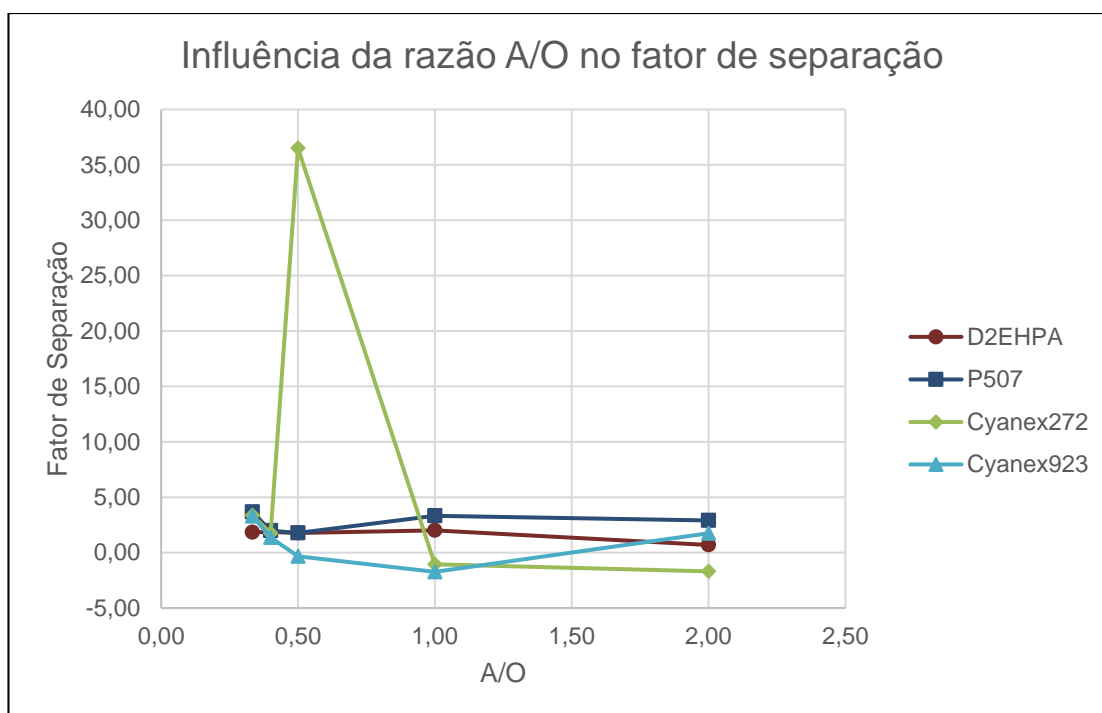


Figura 13. Efeito da razão A/O no fator de separação.

4.5 INVESTIGAÇÃO SOBRE O EFEITO SINERGÉTICO DOS EXTRATANTES

Ao realizar esse grupo de ensaios, foi notado novamente a relevância da concentração do extratante, e da razão A/O na extração e no fator de separação e é clara a tendência que quanto maior a razão A/O e menor a concentração do reagente maior é o fator de separação, pois o Gadolínio é extraído preferencialmente, quando existe uma baixa quantidade de extratante (Figura 14).

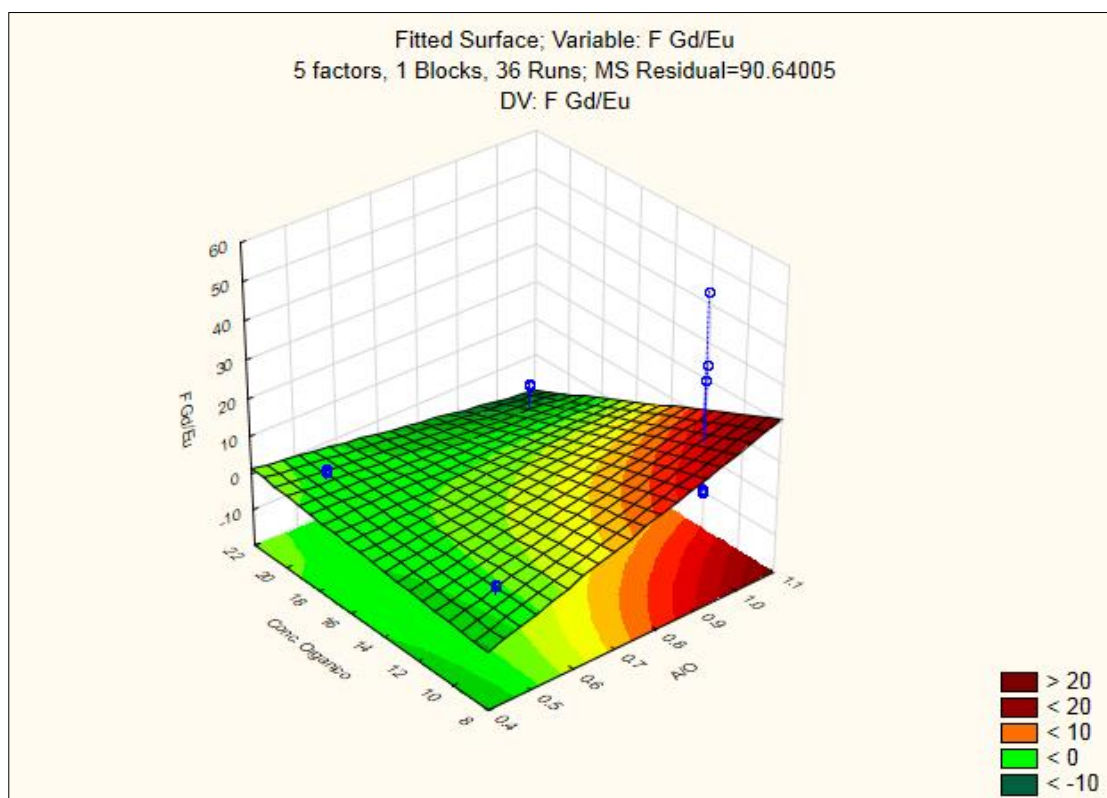


Figura 14. Influência da concentração do orgânico e da razão A/O no fator de separação.

Foi observado também que aumentar a porcentagem de Cyanex 272 no D2EHPA exerce uma influência negativa na extração dos elementos, ou seja, adicionar esse extratante com um mecanismo de extração semelhante ao base com poder de extração maior, só reduz o poder de extração do conjunto. Foi visto também que o equilíbrio químico da reação de extração é atingido rapidamente, não havendo uma diferença significativa na extração com 1 minuto ou 3 minutos. Isso demonstra

que tempos menores do que 15 minutos podem ser adotados em experimentos posteriores. Também notamos que o pH não influencia muito no fator de separação (figura 15).

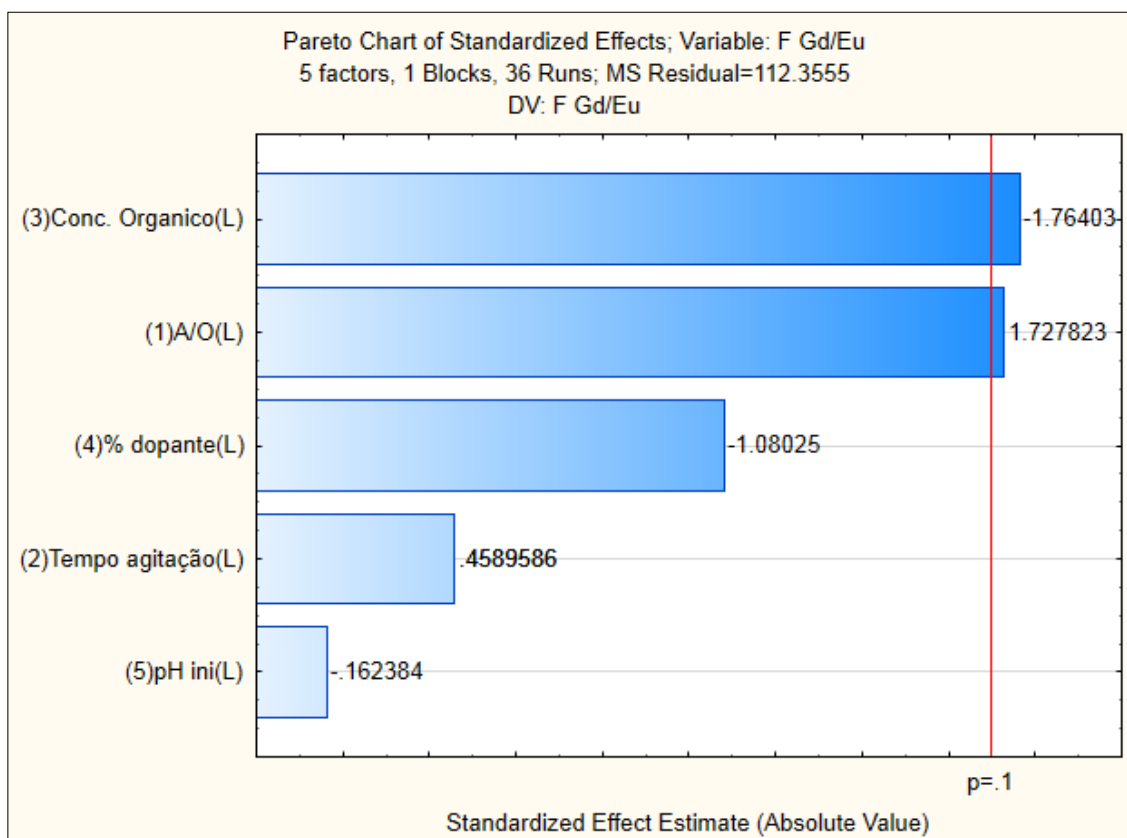


Figura 15. Variáveis que exercem influência no fator de separação.

5 CONCLUSÃO

Os melhores valores de extração e fator de separação, em todas as variáveis testadas, foram obtidos com o uso do extratante D2EHPA em detrimento dos extratantes da família Cyanex e do P507. Observou-se também que dois fatores se destacam como determinantes na extração dos ETR: (a) a concentração do orgânico e (b) a relação A/O (aquoso/orgânico).

Foi observado que mesclar o D2EHPA com o Cyanex 272, com mecanismos de extração semelhantes, não aumentou a capacidade de extração em relação ao extratante puro, no caso a D2EHPA.

Notou-se também que a dopagem do extratante com NaOH e NH_4OH , aumentou a capacidade de extração e o poder de separação do D2EHPA, porém ao utilizar o NaOH, o tempo para ocorrer a separação entre a fase aquosa e orgânica foi muito superior ao do extratante sem dopante. Além de ser uma etapa extra no sistema, resultando em tempos e custos mais elevados para realizar a operação.

Estudos futuros devem ser realizados com o extratante D2EHPA, com o objetivo de aperfeiçoar a separação dos dois elementos investigados.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Senado.gov. **País entra na corrida pelo mineral do tablet.** [Online] 2013. [Citado em: 19 de agosto de 2013.] <http://www12.senado.gov.br/noticias/materias/2013/04/15/pais-entra-na-corrida-pelo-mineral-do-tablet>.
2. Brazilianas.org. **Brasil deve retomar mineração de terras raras.** [Online] 2011. [Citado em: 19 de agosto de 2013.] <http://www.advivo.com.br/materia-artigo/brasil-deve-retomar-mineracao-de-terras-raras>.
3. Simineral.org. **Falta de produto coloca em risco operação das refinarias.** [Online] 2011. [Citado em: 19 de agosto de 2013.] <http://simineral.org.br/noticia/detalhe/?nld-2176>.
4. Jornaldaciencia.org. **Governo tenta atrair vale para terras-raras.** [Online] 2011. [Citado em: 19 de agosto de 2013.] <http://www.jornaldaciencia.org.br/Detail.jsp?id=77499>.
5. RITCEY, G.M e ASHBROOK, A.W. **Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy.** Part I. N.York : Elsevier Science Publishers, 1984.
6. K.A., GSCHNEIDNER e J., CAPPELLEN. **1787-1987 Two hundred Years of Rare Earths.** North-Holland : Rare-Earth Information Center, 1987.
7. Web.ornl.gov. **Discovery of Promethium.** [Online] [Citado em: 22 de Agosto de 2013.] http://web.ornl.gov/info/ornlreview/v36_1_03/article_02.shtml.
8. MACIEL, A.C. e CRUZ, P.R. "Perfil Analítico do Tório e Terras Raras". Rio de Janeiro : **DNPM Boletim n.28**, 1973.
9. HENDERSON, P. **Rare Earth Element Geochemistry.** Amsterdam : Elsevier Science Publishers, 1984.
10. ROCIO, M.A, et al. "Terras-raras: Situação atual e perspectivas". **BNDES Setorial**. **35**, pp.369-420.
11. DRISCOLL, M. "Rare Earths: Enter the Dragon". **Ind. Min.** pp.21-55. 1988.

12. A.N, ZELIKMAN, O.E, KREIM e G.V, SAMSONOV. **Metallurgy of rare metals**. Moskva : Israel Program for Scientific Translations, 1964.
13. MOELLER, T. **The Chemistry of the Lanthanides- Chapter 33 of Comprehensive Inorganic Chemistry**. Oxford : Pergamon Press, 1975.
14. SPEDDING, F.G. e DAANE, A.H. **The Rare Earths**. N.York : John Wiley & Sons Inc., 1961.
15. COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. s.l. : John Willey a & Sons, 2006.
16. MOELLER, T. e KREMERS, H.E. "The Basicity Characteristics of Scandium Ytrium and the Rare Earth Elements". **Chem. Rev.** **37** pp:97-159. 1945.
17. WEEKS, M.E. "The discovery of the elements. XVI. The rare earth elements." **Journal of Chemical Education** **9**. 1932.
18. CARO, P. "Rare earths in luminescence." **Rare earths**. pp. 323-325. 1998.
19. BAMFIELD, P. "Inorganic Phosphors." **Chromic phenomena: Technological applications of colour chemistry**. 2001.
20. GUPTA, C.K e KRISHNAMURTHY, N. "Extractive metallurgy of rare earths." **International Materials** **37**. pp:197-248. 1992.
21. COTTON, S. "Euro banknotes." **Lanthanide and actinide chemistry**. p. 77. 2006.
22. Smarterscience.com. **Uses of europium**. [Online] 2013. [Citado em: 19 de agosto de 2013.] <http://www.smarterscience.com/uses-of-europium.html>.
23. Metall.com. **Europium**. [Online] 2013. [Citado em: 19 de agosto de 2013.] <http://www.metall.com.cn/eu.htm>.
24. GREENWOOD, N.N. e EARNSAW, A. **Chemistry of the Elements (2nd ed.)**. s.l. : Butterworth-Heinemann., 1997.
25. LIDE, D.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.)**. Boca Raton(FL) : CRC press, 2005.
26. LINEY, G. **MRI in clinical practice**. s.l. : Springer, 2006.
27. RYZHIKOV, V.D., et al. "Use of gadolinium oxyorthosilicate scintillators in x-ray radiometers." **Optical Engineering** **44**.

28. Chemicool.com. **Gadolinium Element Facts/ Chemistry**. [Online] [Citado em: 2013 de agosto de 19.] <http://www.chemicool.com/elements/gadolinium.html>.
29. Metall.com. **Gadolinium**. [Online] [Citado em: 19 de agosto de 2013.] <http://www.metal.com.cn/gd.htm>.
30. JAMRACK, W.D. **Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques**. N.York : Pergamon Press, 1963.
31. MARCUS, Y. e A.S., KERTES. **Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes**. London : John Wiley & Sons, 1969.
32. GUPTA, C.K. e MUKHERJEE, T.K. **Hydrometallurgy in Extraction Processes Volume 2**. Boca Raton : CRC Press, 1990.
33. HABASHI, F. **Textbook of Hydrometallurgy (second edition)**. Quebec : Laval University, 1999.
34. ROZEN, A. M. "Problems in the Physical Chemistry of Solvent Extraction." **Solvent Extraction Chemistry**. 1967.
35. SOARES, P.S.M. **Estudo Preliminar do Fracionamento de Terras Raras Médias e Pesadas em Grupos com Extração por Solventes**. 1994.
36. ALEGRET, S. **Developments in Solvent Extraction**. Barcelona : Ellis Horwood Ltd., 1988.
37. MASSON, I.O.C. e SOARES, P.S.M. "Recuperação do Cobre do Minério Oxidado de Caraíba por Extração por Solventes em Escala Semi Piloto." Brasília : s.n., 1981, DNPM Série **Tecnologia Mineral 19**.
38. PEPPARD, D.F., et al. "Fractional Extraction of the Lanthanides as Their Di Alkil Orthophosphates." **J.Inorg.Nucl.Chem 4** pp 334-343.
39. MORAIS, C.M. e CIMINELLI, V.S.T. "Selection of solvent extraction reagent for separation of europium(III) and gadolinium(III)". **Minerals Engineering 20**. 2007.
40. ABREU, R.D e MORAIS, C.A. "Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide." **Minerals Engineering 23**. 2010.

41. MORAIS, C.A. e CIMINELLI, C.S.T. "Recovery of europium by chemical reduction of a commercial solution of europium and Gadolinium chlorides." **Hydrometallurgy 60**. 2001.
42. SATO, T. "Liquid-Liquid Extraction of Rare-Earth Elements from Aqueous Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds." **Hydrometallurgy 22**. 1989.