Universidade Federal do Rio de Janeiro

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes.

Rafael de Carvalho Gomes

Dissertação de Mestrado

Orientadoras:

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Marisa Nascimento, D.Sc.

Rio de Janeiro/RJ - Brasil

Setembro de 2014.

Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes.

Rafael de Carvalho Gomes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre.

Aprovado por:

_____

Osvaldo Galvão Caldas da Cunha, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

_____

Roberta Gaidzinski, D.Sc.
(UEZO)

_____

Ysrael Marrero Vera, D.Sc.
(CETEM)

Orientadoras:

_____

Lídia Yokoyama, D.Sc.

_____

Marisa Nascimento, D.Sc.

Rio de Janeiro/RJ - Brasil
Setembro de 2014.

Gomes, Rafael de Carvalho.

Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.
xii ; 78 p.

Orientadora: Lídia Yokoyama.

Orientadora: Marisa Nascimento.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2014.

1. Terras Raras Leves. 2. Oxidação e precipitação seletiva do cério. 3. Extração por solventes.
I. Nascimento, Marisa. II. Yokoyama, Lídia. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes.

Dedico este trabalho à minha mãe
que nunca mediu esforços para
me ajudar nessa trajetória.
Serei eternamente grato.

AGRADECIMENTOS

À minha família e amigos pelo apoio e por sempre acreditarem em mim.

Às minhas orientadoras Marisa Nascimento e Lídia Yokoyama pela atenção, dedicação e amizade durante essa jornada.

À INB – Indústrias Nucleares do Brasil pela doação das amostras utilizadas nesse trabalho.

Ao CETEM pelo fornecimento da infraestrutura necessária para realização dos experimentos.

Aos funcionários do CETEM pelo auxílio ao longo do trabalho e pela convivência agradável.

À CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa.

RESUMO

Gomes, Rafael de Carvalho. Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes. Rio de Janeiro, 2014.
Dissertação (Mestrado) - Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

Este trabalho tem como objetivo apresentar um levantamento de parâmetros operacionais em escala de bancada para a separação dos elementos terras raras leves (TRL): lantânio, cério, praseodímio e neodímio. O desenvolvimento de processos mais eficientes de separação desses elementos é considerado prioridade no país, principalmente depois da elevação considerável no preço de exportação das TR chinesas a partir de 2011.

A primeira parte do estudo estudou a separação do cério por meio de sua oxidação do estado trivalente para o estado tetravalente e sua posterior precipitação seletiva. Foram analisadas três metodologias: utilizando o par $KMnO_4/Na_2CO_3$ em um sistema aberto a temperatura ambiente (20°±1°C), com o par $KMnO_4/Na_2CO_3$ e com o par ureia/H_2O_2 ambos em um sistema fechado com controle de temperatura. O método que se mostrou mais eficiente foi o segundo, com o uso do permanganato de potássio com carbonato de sódio em sistema fechado apresentando porcentagens de precipitação do cério superiores a 99% e uma boa seletividade em relação aos outros elementos. As variáveis estudadas nesse teste foram: temperatura de hidrólise, tempo de hidrólise, pH inicial do licor e pH de filtração.

A segunda etapa da pesquisa foi o uso da operação unitária de extração por solventes para a separação do lantânio que permanece no rafinado do didímio (praseodímio e neodímio) que é extraído para a fase orgânica. Foram analisados quatro extratantes diferentes organofosforados: P507, D2EHPA, Cyanex 272 e Cyanex 923. Os melhores resultados foram encontrados com o uso do P507 e D2EHPA, sendo que o primeiro foi o que apresentou melhor seletividade com o lantânio permanecendo quase que 100% no rafinado. As variáveis estudadas foram: pH da fase aquosa, concentração do extratante na fase orgânica e razão aquoso/orgânico (A/O) para levantamento da isoterma de extração. A curva de extração a partir dos dados de razão A/O se mostrou irregular do tipo III de acordo com a classificação de Ritcey & Ashbrook (1984) e, portanto, sugere-se assim o método de tentativa e erro para a descoberta do número de estágios ideais de extração.

ABSTRACT

Gomes, Rafael de Carvalho. Recovery of cerium by oxidation and selective precipitation and separation lanthanum-didymium by solvent extraction. Rio de Janeiro, 2014. Dissertation (Master's degree) - Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

This work presents a survey of operational parameters in bench scale for the separation of the light rare earth elements (LRE): lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium. The development of more efficient separation processes of these elements is considered a priority in the country, especially after the considerable rise in the export price of RE from China since 2011.

The first stage of the study was about the separation of cerium through the oxidation of this element from the trivalent state to the tetravalent state and its subsequent selective precipitation. Three methods were analyzed: using $KMnO_4$/ Na_2CO_3 pair in an open system at room temperature (20°±1°C), with $KMnO_4$/Na_2CO_3 pair and urea/H_2O_2 pair, both in a closed system with temperature control. The most efficient method was the second one, with the use of potassium permanganate with sodium carbonate in a closed system. This methodology reached higher percentages of precipitation of cerium (over 99%) and a good selectivity relative to the others elements. The variables studied in this test were: hydrolysis temperature, hydrolysis time, initial pH and final pH.

The second stage of the research was about the use of the unit operation solvent extraction for the separation of lanthanum, which stays at the raffinate, from the didymium (praseodymium and neodymium) which is extracted to the organic phase. Four different organophosphorus extractants were analyzed: P507, D2EHPA, Cyanex 272 and Cyanex 923. The best results were found with the use of P507 and D2EHPA, the first showed the best selectivity with the lanthanum remaining almost 100% in the raffinate. The variables studied were: pH of the aqueous phase, concentration of the extractant in the organic phase and aqueous/organic ratio (A/O) to make the isotherm extraction. The extraction curve was an irregular type III according to the classification by Ritcey & Ashbrook (1984), so it is suggested the method of trial and error to finding the ideal number of extraction stages.

Lista de Figuras

Figura 1. Tabela Periódica com os elementos de TR em destaque.

Figura 2. Estimativa da demanda global de TR em 2015 por elementos**.**

Figura 3. Demanda mundial em 2010 de TR dividida por aplicação.

Figura 4. Previsão de demanda mundial para 2015 de TR dividida por aplicação.

Figura 5. Produção de Terras Raras no ano de 2012.

Figura 6. Aumento dos preços de TR em 2011(US$/Kg).

Figura 7. Áreas requeridas para exploração de TR.

Figura 8. Ocorrência de TR no Brasil.

Figura 9. Distribuição em massa de terras raras na monazita.

Figura 10. Distribuição em massa de terras raras na bastnaesita.

Figura 11. Lantânio 99% puro e Óxido de lantânio (III).

Figura 12. Óxido de Cério (IV) e sua estrutura cristalina cúbica.

Figura 13. Primeira edição da tabela periódica de Mendeleev.

Figura 14. Metais com 99% de pureza do praseodímio e do neodímio, respectivamente.

Figura 15. Esquema Geral da Cadeira produtiva de Terras Raras.

Figura 16. Etapa de extração – Formação da fase orgânica e aquosa.

Figura 17. Ciclo geral da Operação Unitária – Extração por solventes.

Figura 18. Esquema Geral de Separação das Terras Raras Leves.

Figura 19. Licor sintético de cloreto de TR.

Figura 20. Reator usado nos testes do segundo grupo de experimentos.

Figura 21. Dosadora automática para adição da solução mista $KMnO_4/Na_2CO_3$.

Figura 22. Estrutura molecular dos extratantes D2EHPA e P507, respectivamente.

Figura 23. Estrutura molecular do Cyanex 272 e dos quatro componentes do Cyanex 923.

Figura 24. Precipitação das TR em função da Temperatura (°C) – Teste $KMnO_4/Na_2CO_3$.

Figura 25. Precipitação das TR em função do Tempo de Hidrólise em horas – Teste $KMnO_4/Na_2CO_3$.

Figura 26. Precipitação das TR em função do pH inicial do licor - Teste $KMnO_4/Na_2CO_3$.

Figura 27. Precipitação das TR em função do pH de filtração - Teste $KMnO_4/Na_2CO_3$.

Figura 28. Precipitação das TR em função da Temperatura para o par Ureia/H_2O_2.

Figura 29. Precipitação das TR em função do Tempo para o par Ureia/H_2O_2.

Figura 30. Precipitação das TR em função do pH inicial para o par Ureia/H_2O_2.

Figura 31. Precipitação das TR em função da Relação Ureia/TR_2O_3.

Figura 32. Precipitação das TR em função da Relação H_2O_2/TR_2O_3.

Figura 33. Aparelhagem usada nos testes de extração por solventes em bancada.

Figura 34. Influência da concentração de Cyanex 272 na extração das TRL.

Figura 35. Formação de emulsão impossibilitando a separação de fases.
Figura 36. Efeito do pH na extração das TRL usando o P507 como extratante.
Figura 37. Efeito do pH na extração das TRL usando o D2EHPA como extratante.
Figura 38. Efeito da concentração do P507 na extração das TRL.
Figura 39. Efeito da concentração do D2EHPA na extração das TRL.
Figura 40. Comparação das curvas de extração entre o P507 e o D2EHPA.
Figura 41. Comparação entre a extração com P507 50% v/v e P507 68% v/v respectivamente.
Figura 42. Tipos de Isotermas, segundo Ritcey & Ashbrook (1984).
Figura 43. Diagrama de McCabe-Thiele para a curva de extração.
Figura 44. Isoterma de Extração para o Praseodímio.
Figura 45. Isoterma de Extração para o Praseodímio de acordo com o trabalho de Nair & Smutz, 1966.

Lista de Tabelas

Tabela 1. Descoberta das TRL.

Tabela 2. Propriedades das TR.

Tabela 3. Configuração Eletrônica e Raios Iônicos estimados das TR.

Tabela 4. Previsão de demanda e oferta em 2014 das TRL.

Tabela 5. Concentração de cada óxido do licor da Monazita.

Tabela 6. Parâmetros fixos utilizados nos testes com $KMnO_4/Na_2CO_3$.

Tabela 7. Média da porcentagem de precipitado em diferentes temperaturas.

Tabela 8. Média da porcentagem de precipitado em diferentes tempos de hidrólise.

Tabela 9. Média da porcentagem de precipitado em diferentes pHs iniciais do licor.

Tabela 10. Média da porcentagem de precipitado em diferentes pHs de filtração.

Tabela 11. Parâmetros fixos de acordo com a literatura (Umeda & Abrão, 1975).

Tabela 12. Valores de pH de precipitação dos hidróxidos em meio cloreto.

Tabela 13. Comparação da extração do P507 entre os valores de pH 2,0 e 2,5.

Tabela 14. Razão de Distribuição e Fator de Separação do teste do pH usando o P507.

Tabela 15. Razão de Distribuição e Fator de Separação do teste do pH usando o D2EHPA.

Tabela 16. Razão de Distribuição e Fator de Separação do teste de concentração do P507.

Tabela 17. Razão de Distribuição e Fator de Separação do teste de concentração do D2EHPA.

Tabela 18. Ensaios realizados para a construção da isoterma de extração.

Sumário

1. Introdução 1

2. Revisão Bibliográfica 5

2.1 Usos e Aplicações 5

2.2 Terras Raras no Brasil e no Mundo 9

2.2.1 O monopólio chinês 9

2.2.2 Histórico do Brasil 12

2.2.3 Potencial brasileiro 14

2.3 Química Geral das Terras Raras 16

2.4 Terras Raras Leves 20

2.4.1 Lantânio 22

2.4.2 Cério 24

2.4.3 Praseodímio e Neodímio 26

2.5 Cadeia Produtiva 30

2.5.1 Lixiviação 31

2.5.2 Métodos de Separação 32

2.5.2.1 Extração por solventes 32

2.5.2.2 Resinas de Troca Iônica 39

2.5.2.3 Precipitação 40

2.5.2.4 Cristalização 40

2.5.2.5 Redução Seletiva 41

2.5.2.6 Oxidação e Precipitação Seletiva 41

3. Metodologia 42

3.1 Oxidação e Precipitação Seletiva do Cério 43

3.1.1 Testes com $KMnO_4$ e Na_2CO_3 44

3.1.2 Testes com Ureia e Peróxido de Hidrogênio 46

3.2 Separação do Lantânio-Didímio 47
4. Resultados e Discussão 49
4.1 Oxidação e Precipitação Seletiva do Cério 49
4.1.1 Testes com $KMnO_4$ e Na_2CO_3 em sistema aberto 49
4.1.2 Testes com $KMnO_4$ e Na_2CO_3 em sistema fechado 50
4.1.2.1 Análise da temperatura de hidrólise 51
4.1.2.2 Análise do tempo de hidrólise 52
4.1.2.3 Análise do pH inicial do licor 53
4.1.2.4 Análise do pH de filtração 54
4.1.3 Testes com Ureia e H_2O_2 em sistema fechado 55
4.2 Separação do Lantânio-Didímio 58
4.2.1 Ensaios com Cyanex 272 e Cyanex 923 59
4.2.2 Influência do pH 61
4.2.3 Influência da Concentração do Extratante 65
4.2.4 Isoterma de Extração 69
5. Conclusão 72
6. Referências 74

1. Introdução

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), os metais de terras raras, abreviadamente TR em português e RE em inglês, são os elementos chamados de lantanídeos compreendidos entre os números atômicos 57 (Lantânio) e 71 (Lutécio), com o acréscimo do ítrio (Y) e do escândio (Sc), conforme demonstrado na Figura 1.

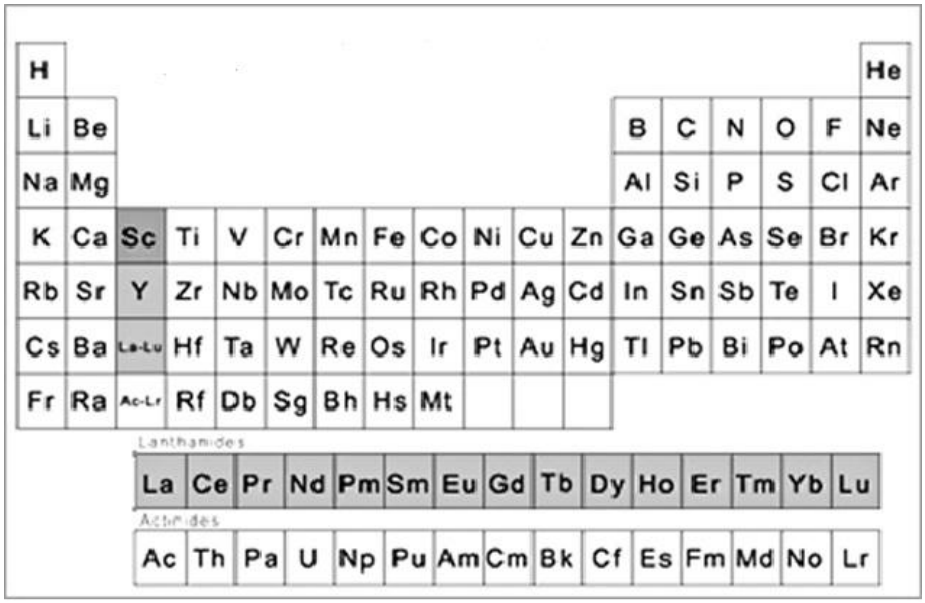


Figura 1. Tabela Periódica com os elementos de TR em destaque.

Apesar do nome, esses elementos não são tão raros como se pensava apresentando uma ordem de grandeza de cerca de 10^{-5} g/g da crosta terrestre, onde as TR menos abundantes ocorrem na natureza com valor superior às concentrações de mercúrio e tungstênio, por exemplo. O nome terras por sua vez vem da nomenclatura arcaica que significa óxidos (Abrão, 1994).

As principais fontes de TR são os minerais monazita de fórmula química $(Ce,La,Nd,Th)PO_4$, bastnasita $(Ce(CO_3)F)$, gadolinita $(YFeBe(SiO_4)O_2)$, na qual foi descoberta a existência desses elementos em 1784 pelo sueco Carl Axel Arrhenius, dentre outros. No entanto, a determinação do número de todos os lantanídeos só foi feita em 1913 pelo inglês Henry Moseley por meio da técnica da espectrografia de raios-X. Apesar de relativamente abundantes, as TR raramente são encontradas na natureza em formas concentradas nesses minerais (Gupta & Krishnamurthy, 1992).

A monazita e areias com minerais pesados são as principais fontes desses elementos no Brasil e em países como África do Sul, Índia, Tailândia e Sri Lanka. A China, maior produtor mundial de TR, e os Estados Unidos comportam as maiores reservas de bastnaesita (Andrade, 2011).

Tanto o ítrio como o escândio são classificados juntamente com os lantanídeos por apresentarem propriedades químicas similares e características mineralógicas análogas.

Devido a essas similaridades físicas e químicas, há um grande desafio na separação desse grupo em elementos individuais onde eles possam exercer melhor cada função nas suas respectivas aplicações. Essa dificuldade é maior ainda devido ao fato de que as partículas desses elementos estão misturadas a fosfatos e, frequentemente com elementos radioativos como o tório e o urânio dificultando ainda mais a sua exploração e posterior separação, principalmente na monazita.

Como forma de facilitar a separação, é comum fazer uma subdivisão dos elementos de TR em três grupos, assim como a apresentada por Gupta & Krishnamurthy (2004):

- Terras raras leves (TRL em português ou LRE em inglês), também denominado de subgrupo do lantânio que engloba o lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr) e o neodímio (Nd);
- Terras raras médias (TRM em português ou MRE em inglês), que engloba o samário (Sm), europio (Eu) e gadolínio (Gd);
- Terras raras pesadas (TRP em português ou HRE em inglês), que engloba o restante desses elementos, sendo eles, o ítrio (Y), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e o lutécio (Lu).

Anteriormente, as TR já tinham sido organizadas em outras subdivisões através de estudos realizados por:

Kramers (1961), onde:

- TRL englobavam La, Ce, Pr, Nd, Sm;
- TRM englobavam Eu, Gd, Tb, Dy;
- TRP englobavam Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.

Jackson & Christiansen (1993), onde a divisão foi feita somente em dois grupos (leves e pesados):

- TRL englobavam La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd;
- TRP englobavam Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.

Sabot & Maestro (1995), onde:

- TRL englobavam La, Ce, Pr, Nd;
- TRM englobavam Sm,Eu, Gd, Tb, Dy;
- TRP englobavam Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y.

Outros estudos com esse propósito continuam sendo realizados e desenvolvidos, com o objetivo de facilitar a separação dos elementos.O promécio (Pm), que não tem isótopos estáveis e, portanto, é inexistente na natureza e o escândio (Sc) normalmente não são incluídos nesses subgrupos.

O ítrio, apesar de ser mais leve que as TRL, está incluído no grupo das TRP por apresentar associações químicas e físicas com esse grupo na natureza.

As terras raras leves foram descobertas no século XIX, onde o cério, TR mais abundante no Mundo, foi o primeiro dos leves a ser encontrado em 1804, vinte anos após a primeira constatação desses elementos. A Tabela 1 demonstra em que ano e por quem cada TRL foi descoberta, nomeada e confirmada.

Tabela 1. Descoberta das TRL.

Ano	Elemento	Descoberto por	Nomeado por	Confirmado por
1804	Ce	J J. Berzelius, W. Hisinger	J J. Berzelius, W. Hisinger	
1839	La	C.G. Mosander	J J. Berzelius	
1886	Pr	C.A.von Welbach	C.A.von Welbach	A. Bettendorf
1886	Nd	C.A.von Welbach	C.A.von Welbach	A. Bettendorf

Desde a década de 70 do século XX, novas aplicações surgiram de forma consistente incluindo as inovações ambientais decorrentes das políticas de sustentabilidade como o desenvolvimento de ímãs permanentes e catalisadores com maior eficiência, durabilidade e velocidade dos componentes elétricos e eletrônicos. Na natureza, existem até substitutos, mas raramente funcionam de forma tão eficaz.

Esse grupo de elementos leves, onde se destacam o lantânio e o cério, é responsável pela maior demanda global das TR, por apresentar uma maior gama de propriedades químicas que possam ser usadas para diversas aplicabilidades e por se apresentarem em maior abundância na natureza. As propriedades de cada elemento de terras raras podem ser vistas na Tabela 2, assim como uma estimativa da demanda para 2015, na Figura 2 realizado pelo IMCOA (Industrial Minerals Company of Australia Pty Ltd).

Tabela 2. Propriedades das TR.

ELEMENTO	PROPRIEDADES				
	Catalíticas	Magnéticas	Elétricas	Químicas	Ópticas
La	x		x	x	x
Ce	x		x	x	x
Pr		x	x	x	x
Nd	x	x	x		x
Sm		x			
Eu					x
Gd		x			x
Tb		x			x
Dy		x			x
Er					x
Y					x

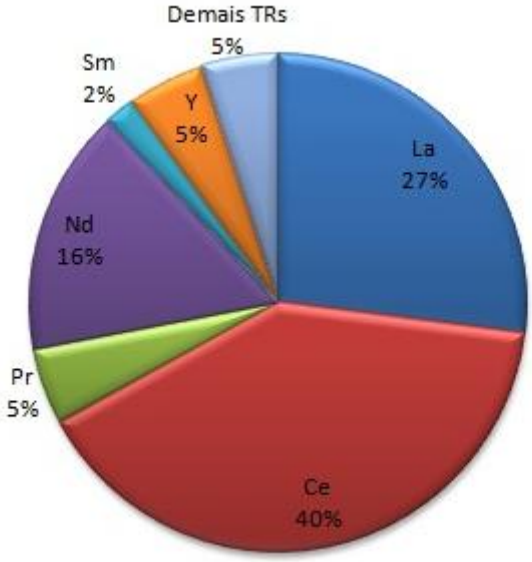


Figura 2. Estimativa da demanda global de TR em 2015 por elementos.

Fonte: IMCOA – Baseado na estimativa da demanda em 2015 de 225.000 tons, 2012.

A alta demanda por esses elementos leves remete a motivação desse trabalho em procurar estabelecer parâmetros para o desenvolvimento de processos mais eficientes de separação do lantânio, cério, praseodímio e neodímio. A necessidade dessa evolução nos processos de separação de TR é considerada prioridade no Brasil desde 2011, ano no qual ocorreu uma elevação desproporcional nos preços de exportação desses produtos vindos da China, principal produtor de TR no Mundo.

Portanto, o objetivo dessa dissertação é apresentar um levantamento de parâmetros operacionais em escala de bancada para a separação dos elementos terras raras leves (TRL): lantânio, cério, praseodímio e neodímio. Primeiramente é realizada a recuperação do cério por oxidação e precipitação seletiva, e depois é realizado o estudo do corte lantânio-praseodímio por extração por solventes.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Usos e Aplicações

A aplicação desses elementos na indústria de uma forma geral vem crescendo nas últimas décadas, com uma variedade cada vez maior na indústria moderna, pois eles são vitais para alguns dos mercados que mais crescem no mundo, visando à produção de alta tecnologia com uma energia limpa.

A primeira utilização desse grupo de elementos na indústria foi no século XIX, no ano de 1891, onde o cientista austríaco Carl Auer Von Welsbach usou as terras raras para resolver um grande problema técnico que era a produção de luz brilhante. Ele aprimorou um processo já conhecido na época, onde um sólido com uma grande área superficial, quando levado a uma zona quente de uma chama de um gás emitia uma luz brilhante. A sua inovação foi o uso de uma capa de gás composto de 99% de tório e 1% de óxido de cério, onde a luz emitida era branca, brilhante e mais barata que a luz elétrica. Essa aplicação de capas de gás para produção de luz, ainda é usado atualmente em áreas não urbanizadas, onde a eletricidade é irregular ou não está disponível e em alguns dispositivos de sinalização em ferrovias e rodovias (Gupta & Krishnamurthy, 1992).

Já no ano de 1903, ocorreu a primeira grande utilização em grande escala de metais de terras raras para a produção de pedras de isqueiro. O próprio Auer denominou uma liga contendo as terras raras leves (lantânio, cério, praseodímio e neodímio) na proporção em que eles ocorrem na monazita de *mischmetal*. Essa palavra se origina da língua alemã e em português pode ser entendido como uma ‘’mistura de metais’’. Esse cientista austríaco utilizou essa combinação de metais para criar uma liga com 70% de *mischmetal* e 30% de ferro que foi utilizada para a produção das pedras de isqueiro e foi denominada posteriormente de ferrocério ou *auermetal*. Na indústria metalúrgica, o *mischmetal* é aplicado em processos de remoção de impurezas em aço (Kilbourn, 1993).

Atualmente, a indústria mundial utiliza terras raras para diversos setores da economia, onde se destaca a produção de ímãs permanentes, indústria catalítica, ligas metálicas, baterias recarregáveis, polimentos, aditivos e na indústria eletrônica (Humphries, 2012).

As principais aplicações individuais de cada elemento de TR seguem abaixo:

- Lantânio (La): Juntamente com o níquel, é usado na produção de baterias recarregáveis utilizadas em veículos elétricos, computadores e câmeras. Também usado para a produção de vidros de alto índice de refração, fibras óticas com propriedades de melhoria na claridade visual; além de ser utilizado também na indústria de catalisadores de craqueamento catalítico, principalmente na fabricação de combustíveis com baixa octanagem a partir de óleo pesado (Vasconcellos, 2006; Hurst, 2010).

- Cério (Ce): Muito usado para polimento de vidros, pedras preciosas, microprocessadores, unidades de disco e outros componentes eletrônicos; como catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo; além de poder ser aplicado também como corante amarelo em vidros e cerâmicas e como agente oxidante. Os óxidos de cério são utilizados como catalisadores para redução de emissões de gases dos automóveis causadores do efeito estufa (Vasconcellos, 2006; Hurst, 2010).
- Praseodímio (Pr): Usado para produção de ímãs de alta potência com uma maior resistência à corrosão; utilizado também para iluminações como em holofotes ou lentes de sinal em aeroportos; corantes em vidros e esmaltes; além de aditivos em lentes de óculos de soldagem.
- Neodímio (Nd): Elemento com propriedades bem próximas ao praseodímio é bastante usado para produção de ímãs de alta potência e força, lasers, catalisadores para craqueamento catalítico, além de ser utilizado em sistema de orientação e corante violeta em vidros e cerâmicas (Gupta & Krishnamurthy, 1992).
- Samário (Sm): Sua principal utilização é na produção de ímãs permanentes de alta temperatura, contudo também é usado para produção de lasers de raio-X e em armas de precisão guiadas.
- Európio (Eu): Sua função principal é na utilização na indústria eletrônica em monitores LCD usados em televisões e telas de exibições; além do uso em lâmpadas fluorescentes e dispositivos de comunicação.
- Gadolínio (Gd): Utilizado como agente de contraste em imagens de ressonância magnética, tubos de raios-X, aditivos de vidro fornecendo um alto índice de refração e no controle do processo de fissão nuclear.
- Térbio (Tb): Usado em lâmpadas fluorescentes e tubos (verde e amarelo), além de ser um alto emissor de cor verde utilizado em projetores e telas de intensificação de raios-X. Também pode ser usado na produção de ímãs permanentes.
- Disprósio (Dy): Aplicado na produção de ímãs permanentes e lasers, além de também ter a capacidade de ser utilizado para detectar e monitorar a exposição à radiação e no tratamento da artrite reumatoide.
- Hólmio (Ho): Além da possibilidade de ser usado na produção de lasers, é o ímã mais forte conhecido.
- Érbio (Er): Usado como corantes de vidro, em lasers para uso médico e odontológico, além de ser usado na produção de ligas metálicas.
- Túlio (Tm): É usado na produção de ímãs permanentes fortes, além de máquinas portáteis de raios-X.

- Itérbio (Yb): Usado em tecnologias de fibra óptica, painéis solares, ligas metálicas, lasers de infravermelho, fontes de radiação de raios-X; além de também poder ser aplicado como agente químico redutor.
- Lutécio (Lu): Elemento usado como detectores de tomografia e produção de vidros com alto índice de refração (Hurst, 2010; Gupta & Krishnamurthy, 1992).
- Escândio (Sc): usada em ligas metálicas para a indústria aeroespacial.
- Ítrio (Y): Utilizado na indústria eletrônica para a produção de lâmpadas fluorescentes e eficientes, em aplicações de alta temperatura como revestimento de barreira térmica para proteger superfícies aeroespaciais, em lasers de ítrio-alumínio, além de ser usado para aumentar a força de ligas metálicas (Vasconcellos, 2006).

Desde as aplicações no final do século XIX, a indústria mundial se modificou bastante, incluindo diversas novas aplicabilidades dos metais de terras raras em vários setores, cujo crescimento mais considerável nas últimas décadas foi no setor eletrônico (Humphries, 2012).

A indústria de ímãs permanentes é a maior usuária final de elementos de terras raras. Esse segmento representa cerca de 25% da demanda total com previsão de crescimento para os próximos anos. A boa aplicabilidade desses elementos nesse setor ocorre devido à força, resistência ao calor e capacidade de manter o magnetismo durante períodos muito longos de tempo (Tiesman, 2010).

O primeiro emprego de TR para a produção de magnetos foi no final da década de 1960, onde o samário era ligado com o cobalto. Essa liga foi substituída na década de 1980 pelo mais barato e mais potente ímã de neodímio, ferro e cobalto.

Nas últimas décadas, os elementos que se destacam na produção de ímãs mais fortes são o praseodímio, neodímio e disprósio. O maior desempenho e menor tamanho dessas TR permitem muitas aplicações em miniatura, como em smarthphones, fones de ouvido e outros dispositivos eletrônicos. O neodímio, por exemplo, pode produzir ímãs em miniatura que fazem com que celulares possam vibrar quando uma chamada é recebida (Binnemans & colaboradores, 2013).

Outro setor em que o uso de ímãs permanentes através de TR também vem sendo aprimorado é o setor de energia eólica. O uso desses elementos por acionamento direto dos geradores pode substituir as turbinas por engrenagem aumentando a eficiência em até 25% dando suporte a uma fonte de energia limpa e oferecendo para o país uma alternativa à fonte hidrelétrica para produção de energia elétrica (Lapido-Loureiro, 2013).

A demanda por terras raras na indústria química também vem aumentando nos últimos anos. Esses elementos, onde se destacam as terras raras leves lantânio e cério, são bastante utilizados na fabricação de catalisadores que convertem poluentes de motor

de automóveis como hidrocarbonetos e monóxido de carbono em compostos não tóxicos. As TRL como o cério, proporcionam resistência à oxidação em altas temperaturas, estabilizam as dispersões de paládio e ródio, minimizam a interação de ródio em alumina e aumentam a capacidade de oxidação do sistema.

Outra aplicação também nessa área é no refino do petróleo bruto que se mistura esses elementos nos catalisadores de craqueamento catalítico para aprimorar a transformação de moléculas pesadas em formas mais úteis e de maior demanda, tais como, gasolina, querosene e diesel. O uso de terras raras em catalisadores de craqueamento de petróleo é uma prática antiga, usada desde 1964, porém, essa demanda na última década não cresceu tanto comparada à demanda do final do século XX devido às exigências ambientais na produção de gasolina. (Binnemans & colaboradores, 2013).

O setor eletrônico também engloba uma boa porcentagem da aplicação de terras raras. A primeira aplicação desse tipo de elemento nessa indústria foi em 1965 através dos cientistas Levine e Palilla que utilizaram európio e ítrio como materiais fosforescentes na cor vermelha em tubos de imagens de televisões a cores substituindo o anterior de prata ativado em sulfeto de cádmio (Gupta & Krishnamurthy, 1992).

Mais recentemente, entre muitas utilidades, há uma aplicação ampla de európio, térbio e ítrio na fabricação de televisores LCD, nos quais são usados como fosforescentes que permitem mudanças de cores quando correntes elétricas passam através deles. A aplicação em diodos emissores de luz (LEDs) acarreta em uma eficiência superior a 80% comparada a lâmpadas incandescentes e 40% maior comparada a lâmpadas fluorescentes compactas (Hurst, 2010).

A procura em relação aos elementos de terras raras difere da demanda de bens de consumo devido ao fato das TR serem usadas como insumos para a produção de bens e serviços. Os consumidores não têm necessidade direta para a própria mercadoria como um bem de consumo. O foco na procura por elementos de terras raras é derivado da transformação em seus produtos de utilização final. Como resultado, a demanda por TR depende da força da demanda dos produtos finais, sendo assim, o aumento na demanda para o produto final vai levar a um aumento na demanda por TR.

A demanda mundial considerando as principais aplicações foi estudada em 2010 pelo IMCOA, que também realizou uma previsão de demanda mundial para 2015. Esses resultados estão mostrados nas Figuras 3 e 4.

Em relação aos ímãs permanentes, a demanda tende a apresentar um crescimento de 10% a 16% ao ano ao longo da década 2010-2020. Percentualmente, isso pode ser observado nas Figuras 3 e 4. Essa aplicação tende a aumentar sua participação no mercado geral das TR de 21% em 2010 para 26% em 2015. Nos outros setores, como na produção de monitores de tela plana e materiais fosforescentes, também é esperado um aumento na procura. Para os catalisadores de automóveis e catalisadores de craqueamento do petróleo, a demanda deverá aumentar entre 6% e 8% ao ano no mesmo período (Caifeng, 2010).

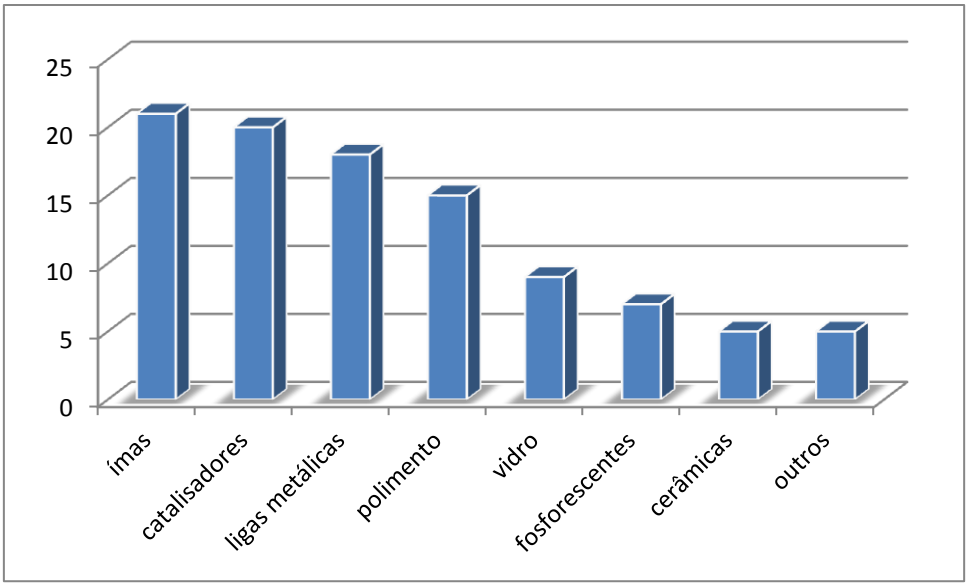


Figura 3. Demanda mundial em 2010 de TR dividida por aplicação.

Fonte: IMCOA

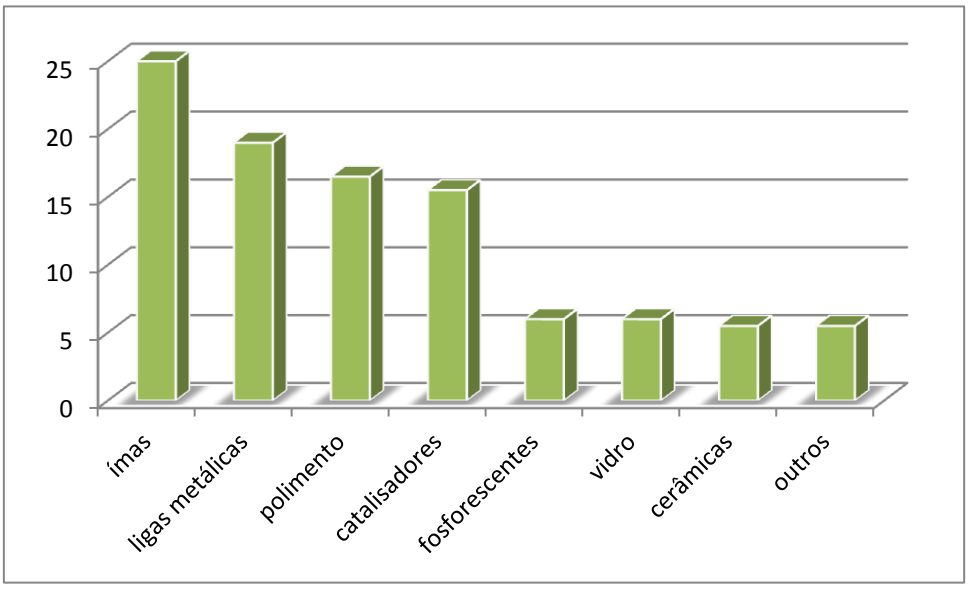


Figura 4. Previsão de demanda mundial para 2015 de TR dividida por aplicação.

Fonte: IMCOA

2.2 Terras Raras no Brasil e no Mundo

2.2.1 O monopólio chinês

A China possui cerca de 50% das reservas mundiais de terras raras, seguida pelos EUA, Índia e Austrália. O Brasil não apresenta nem 0,5% das reservas de TR no Mundo segundo pesquisa realizada pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos em 2012 (Sumário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral, 2012).

Entre as reservas chinesas, destacam-se os depósitos de minério de ferro em Bayan Obo que se tornou o centro da produção e das atividades de desenvolvimento e exploração, onde as terras raras são recuperadas como subproduto da extração desse minério.

Além de proprietárias das maiores reservas minerais, a China também é líder na produção mundial. Seu domínio já alcançou mais de 97% dos óxidos de terras raras produzidos em 2010, caracterizando praticamente um monopólio geral. Segundo dados mais recentes, esse valor sofreu uma pequena redução para 86,8% (Figura 5) devido ao crescimento da produção dos Estados Unidos e da Austrália, embora ainda seja dominante em termos de produção global (Andrade, 2011).

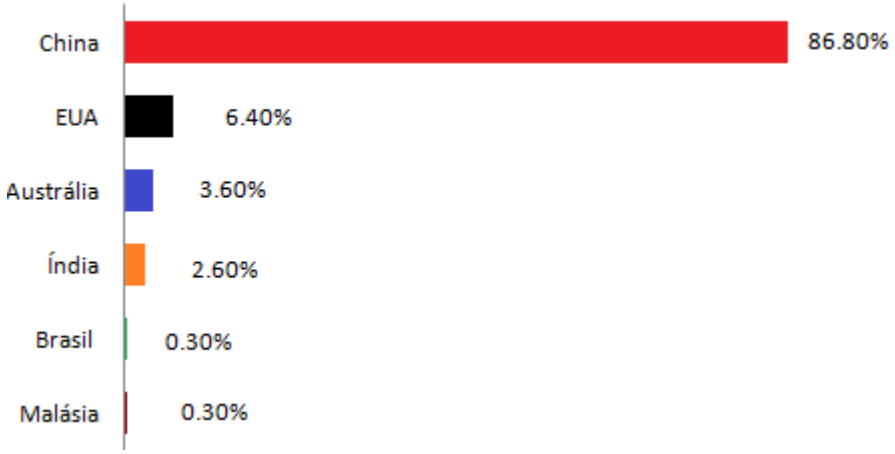


Figura 5. Produção de Terras Raras no ano de 2012.

Fonte: USGS – U.S. Geological Survey

Entre os maiores consumidores dos compostos e metais estão a própria China que consome mais de 67% da produção mundial, seguida pelo Japão, EUA, Alemanha, França e a Áustria (Ernst & Young, 2011).

Em relação à exportação, a China apresentou nos últimos anos uma dependência do Japão e dos Estados Unidos. Os dois países somados representam cerca de 60% das exportações chinesas (Humphries, 2010).

O começo desse monopólio chinês foi na década de 80, quando eles conseguiram prever que os usos de terras raras se multiplicariam e entraram com força total nesse mercado. A estratégia utilizada no país foi um grande subsídio do Estado com incentivos à pesquisa e à extração desses elementos.

Na China, existem dois laboratórios estatais principais que se destacam na área de pesquisa e desenvolvimento de TR: Laboratório de Aplicações e Química dos Materiais de Terras Raras, focado nas técnicas de separação e o Laboratório de Utilização de Recursos de Terras Raras. Além do Instituto Baotou de Pesquisa em Terras Raras, que é a maior instituição de pesquisa em TR do Mundo (Lima, 2012).

Através desse fomento estatal, os chineses conseguiram vender TR a preços muito baixos, fazendo com que fosse mais conveniente para os outros países importar os elementos da China do que extraí-los em seus próprios territórios. Essa prática é chamada de dumping e tem como consequência o enfraquecimento ou eliminação dos outros produtores do produto.

Economicamente, isso é prejudicial, pois os preços e a oferta dos elementos ficam dependentes de apenas um vendedor. A situação se agravou em 2010 quando o governo chinês restringiu as exportações através da elevação de impostos com o argumento de proteção ao meio ambiente e para conservar seus recursos de TR que são não renováveis.

A maior consequência disso tudo foi uma elevação enorme nos preços (Figura 6), causado pela alta demanda e a baixa oferta desses elementos. O quilo do neodímio, por exemplo, aumentou de US$ 80 para US$ 244 e o quilo do európio e do térbio apresentou uma subida mais significante ainda, passando de US$ 625 para US$ 3800 e de US$ 605 para US$ 2973, respectivamente. As TR pesadas são geralmente mais caras que as leves, em razão da sua menor abundância na maioria dos depósitos e dos custos de extração. Nota-se, por exemplo, a diferença de US$ 2729 entre o quilo do neodímio (TR leve) e o quilo do térbio (TR pesada) (Rocio et at, 2012; Lima, 2012).

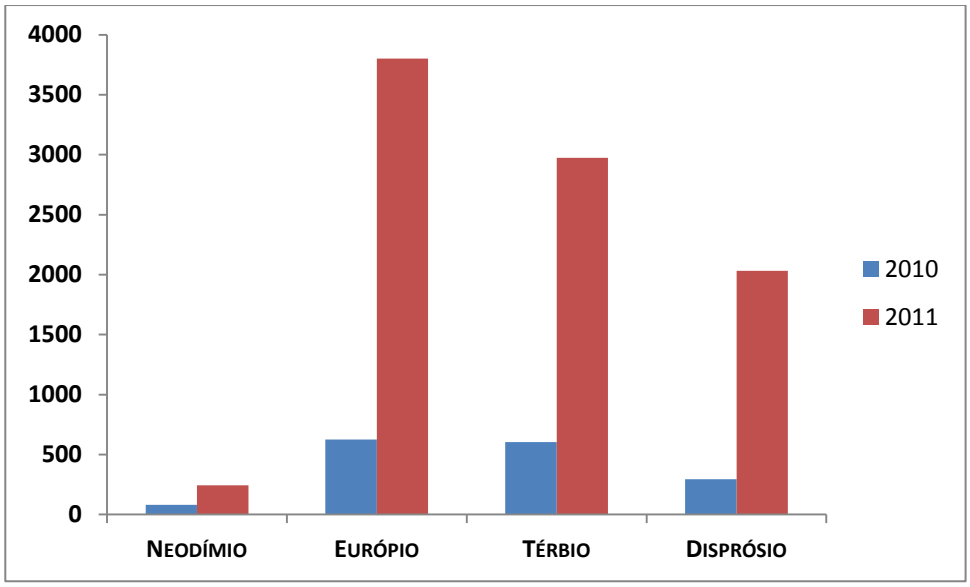


Figura 6. Aumento dos preços de TR em 2011(US$/Kg).

Fonte: UNESP, USGS – U.S. Geological Survey, Ministério da Economia Indústria e Comércio do Japão e Companhia de minerais da Austrália.

A partir dessa crise, começou uma mobilização entre os outros países produtores para reaver a exploração local de TR e diminuir essa dependência asiática. Através de incentivos financeiros e apoio do Governo, os Estados Unidos e a Austrália foram os que mais se destacaram nessa tentativa de recuperação. Os EUA, que já foram autossuficientes na produção desses metais, reativaram uma mina em Califórnia depois

de uma década parada e após um ano sem produção em 2011, chegaram a sete mil toneladas de TR produzidas em 2012. Já a Austrália alcançou a marca de quatro mil toneladas de TR produzidas em seu país em 2012 (Gambogi, 2013).

Essa preocupação dos países com essa crise no mercado de TR vai muito além da economia. Os produtos de TR são essenciais para setores estratégicos do país, como o setor de energia e o setor militar onde esses elementos são utilizados na fabricação de componentes de tecnologia de ponta, como munição com precisão guiada, lasers, sistema de comunicação e até satélites. (Binnemans & Colaboradores, 2013).

Há também o fato de que muitos países não apresentam depósitos desses metais, tendo como alternativa o investimento em mineração urbana através da reciclagem de produtos como resíduos industriais e sucatas que contem esses elementos. Essa técnica apresenta algumas vantagens como, por exemplo, a não preocupação com elementos radioativos como o urânio e o tório. Porém, a reciclagem praticamente não é utilizada por apresentar altas barreiras tecnológicas, ter uma coleta ainda ineficiente e devido a escassez de incentivos (Binnemans & Colaboradores, 2013).

No caso do Brasil, o principal setor influenciado por essa crise foi, e ainda é, a indústria petrolífera. O petróleo que é a principal fonte de energia do país teve seu refino dificultado devido ao impasse de se obter esses elementos, que são matérias-primas essenciais para a fabricação de catalisadores para a etapa de craqueamento do petróleo.

Esse fato e a previsão segura de que a demanda por produtos de alta tecnologia, que são dependentes de TR vai aumentar fez com que o Ministério de Minas e Energia incluísse esses elementos como prioridade do país e o Ministério da Ciência e Tecnologia promovendo programas específicos coordenados entre o governo e o setor privado para o desenvolvimento de processos mais eficientes de separação de terras raras (Plano Nacional de Mineração 2030 – PNM 2030).

2.2.2 Histórico do Brasil

O Brasil já foi líder mundial no setor de TR até os anos 50 do século passado, em um período onde esses elementos não tinham muitas aplicações. A partir da década de 60, as minas e as empresas do ramo começaram a ser estatizadas apresentando como resultado um lento processo de desmonte da cadeia produtiva (Rocio et al, 2012).

Grande parte dos elementos de TR encontrados no Brasil ao longo do tempo vem da monazita. Esse mineral é normalmente encontrado em placers marinhos e é associado a outros metais pesados como a ilmenita, zirconita e rutilo, os quais juntamente com a monazita são chamados minerais pesados úteis (Rosental, 2008).

O começo da produção brasileira foi no estado do Rio de Janeiro em São Francisco do Itabapoana no final da década de 1940. Na Usina Santo Amaro que pertencia às Indústrias Químicas Reunidas S.A. – ORQUIMA também foram realizados estudos sobre a recuperação de TR vindas da monazita. Já no início da década de 90, foi

inaugurada nessa usina uma unidade de processamento do cloreto de terras raras e obtenção de óxidos de cério e soluções de cloreto de lantânio. Nessa época as atividades da Usina de Santo Amaro já tinham sido assumidas pela NUCLEMON – Mínero-Química Ltda. Mais tarde, em 1994, a NUCLEMON foi extinta e suas atividades foram atribuídas pelas Indústrias Nucleares do Brasil - INB (Rosental, 2008).

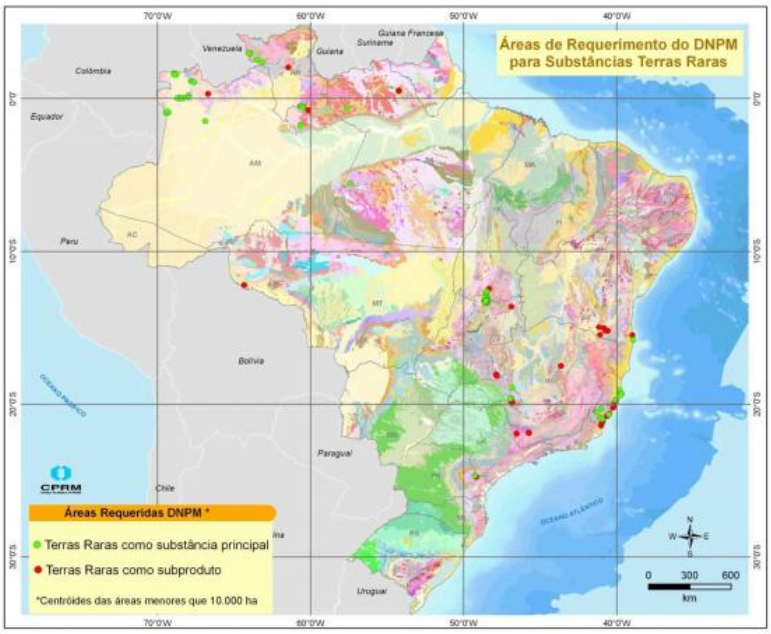
Nesta mesma fase de produção, foi inaugurado em 1990 a Usina de Interlagos no estado de São Paulo com o objetivo de separar os elementos de TR em leves e pesados através do processo de extração por solvente. Também nesse ano, o Instituto de Engenharia Nuclear – IEN em conjuntos com a INB começou o desenvolvimento de um processo para obter óxidos individuais de TR com elevado grau de pureza (Rosental, 2008).

Entre o período de 1993 e 1996, a Usina de Santo Amaro ficou em operação usando matérias-primas estocadas produzindo, entre outros, carbonato de lantânio com pureza de 99%, concentrado de didímio – praseodímio e neodímio – e carbonato de neodímio com pureza de 99,9% (Tavares, 2011).

Em 1997, uma unidade industrial em Caldas no estado de Minas Gerais foi montada em substituição à Usina de Santo Amaro. Essa unidade só conseguiu licença para operação experimental em 2004 processando 300 toneladas de monazita, mas já no ano de 2005, a INB encerrou as atividades devido ao fator custo-benefício em relação às TR chinesas.

Segundo Andrade (2011), as reservas medidas brasileiras de TR estão localizadas em São Francisco do Itabapoana no Rio de Janeiro, em diversos lugares espalhados por Minas Gerais, além de um potencial grande de reservas em Catalão no estado de Goiás e na região de Pitinga no Amazonas.

A Figura 7 está representando as áreas requeridas ao Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM para TR como substância principal e como subproduto. Nota-se que na grande maioria dos casos, as TR são produzidas como coproduto de jazidas de outros elementos.



Fonte: Chemale, 2011.

Figura 7. Áreas requeridas para exploração de TR.

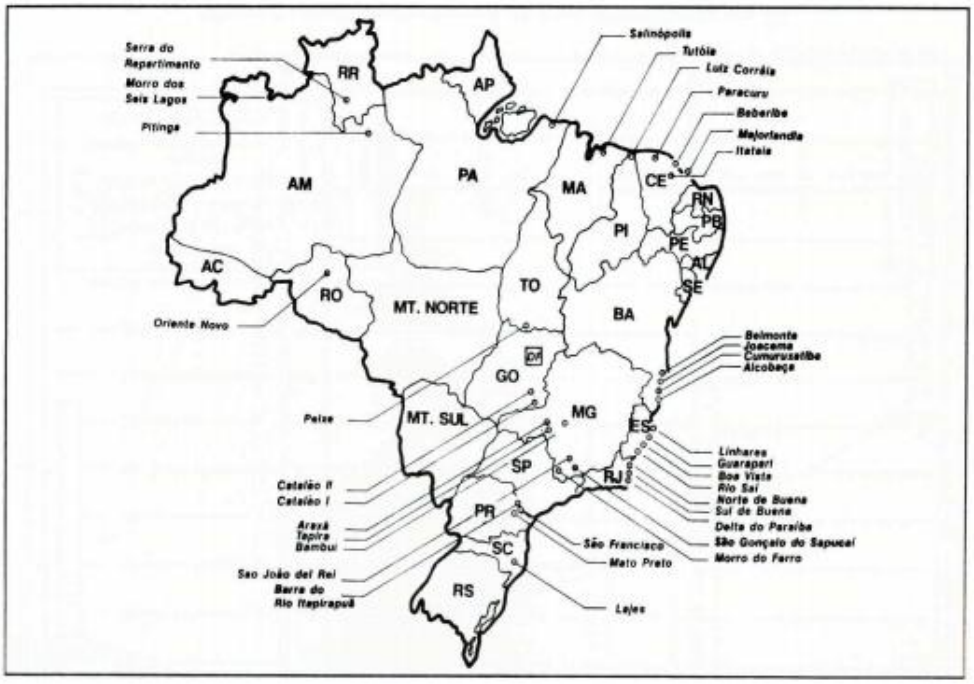
2.2.3 Potencial brasileiro

Apesar dessas reservas medidas do Brasil apresentarem um percentual pequeno em relação às reservas mundiais, menos de 1%, o potencial de produção brasileiro é enorme.

Segundo Loureiro (2011), o Brasil apresenta três grandes depósitos de TR: Catalão I em Goiás, Araxá (Área Zero) em Minas Gerais e Morro do Ferro em Poços de Caldas. Além disso, há também outras trinta e seis ocorrências desses elementos em território brasileiro. Essa divisão representado no mapa brasileiro pode ser melhor visualizado na Figura 8.

Entretanto, a exploração esbarra em dois grandes obstáculos: falta de mão de obra especializada e o aspecto ambiental. Muitas dessas áreas se encontram em reservas indígenas e parques florestais, onde não há permissão legal para exploração. Além de não ter autorização da lei, há também muitas vezes a rejeição da população local. Outro aspecto ambiental está no fato de que sua extração pode gerar material radioativo contendo urânio ou tório que necessita de um depósito adequado dos rejeitos.

Em relação a esse problema, o Brasil apresenta um aspecto positivo na sua mina localizada em Catalão (GO). A monazita dessa jazida tem um conteúdo de tório, que é um material radioativo, consideravelmente menor do que em outras ocorrências mundiais (Ebel, 2013).



Fonte: Loureiro, 2011.

Figura 8. Ocorrência de TR no Brasil.

Quanto aos novos projetos, destacam-se: o projeto Araxá controlado pela MBAC Fertilizer Corp. – MBAC, a mina de Pitinga localizada no Amazonas explorada pela Mineração Taboca S.A. e as jazidas em Patrocínio no estado de Minas Gerais que tem projeção de ser explorada pela Vale Fertilizantes S.A. ainda sem cronograma definido (Lima, 2012).

É importante ressaltar que uma adequada capacidade de mineração é apenas uma parte da solução para a escassez de suprimento desses elementos. Capacidades adicionais de processamento, refino e fabricação são necessários para atender ao aumento da demanda.

O principal desafio do governo brasileiro ao investir nessa área é agregar valor aos óxidos de TR através da verticalização da cadeia produtiva aliando a exploração das jazidas com o estabelecimento de uma etapa que agregue valor ao produto. Sem essa tática, o país seria apenas um exportador de commodities minerais. Esse caminho pode ser útil num curto prazo, porém em um período mais longo, o estabelecimento de uma cadeia produtiva completa envolvendo a extração, o beneficiamento e a purificação das TR, bem como a produção dos bens industriais, de alta tecnologia e alto valor agregado é fundamental para se obter sucesso na produção brasileira (Ebel, 2013).

Outro grande fator na avaliação da viabilidade econômica de um empreendimento mineiro no Brasil é que a sua maturidade leva algo em torno de oito a dez anos entre a elaboração do projeto básico e a implantação da mina e das instalações industriais. No caso das TR, as jazidas já são operadas e estão em funcionamento para

extrair outros bens, obtendo assim uma vantagem que pode reduzir os custos e o tempo de implantação do projeto (Plano Nacional de Mineração 2030 – PNM 2030).

2.3 Química Geral das Terras Raras

As terras raras em seu estado natural apresentam uma coloração prata brilhante e são em geral maleáveis e dúcteis. Os seus pontos de fusão variam entre 798°C (cério) e 1663°C (lutécio).

Como já mencionado, o grande obstáculo para que se obtenham os elementos individuais e as ligas metálicas desses elementos decorre do fato da alta similaridade química entre eles com diferenças pouco relevantes na solubilidade e na formação de complexos dos mesmos.

As distribuições eletrônicas dos lantanídeos no seu estado fundamental têm a forma em ordem energética: [Xe] $4f_n$ $6s_2$ $5d_m$ com n variando entre zero e quatorze; m igual a um para os elementos lantânio, cério, gadolínio e lutécio e m igual a zero para os demais elementos. Escrevendo essa distribuição em ordem crescente de número quântico principal, chega-se à seguinte forma: [Kr] $4d_{10}$ $4f_n$ $5s_2$ $5p_6$ $5d_m$ $6s_2$. Nota-se que o elétron mais energético da distribuição não se encontra na camada mais externa do átomo. Por esse motivo, os lantanídeos são conhecidos como elementos de transição interna (Abrão, 1994).

O fato da ocorrência de um elétron na subcamada 5d para os elementos La, Ce, Gd e Lu resultando na distribuição [Xe] $4f_n$ $6s_2$ $5d_1$ mostra uma maior facilidade da ocorrência desses elementos na natureza no estado trivalente através da perda dos elétrons 6s e 5d. Nos outros casos, a formação dos íons TR^{3+} se dá pela perda dos dois elétrons 6s e um elétron 4f.

A prioridade pela remoção de um elétron 4f no lugar da remoção de um dos elétrons mais externos das camadas 5s ou 5p deve-se ao fato da maior penetrabilidade dos elétrons s e p em relação aos elétrons f, tornando os elétrons 4f mais disponíveis para a contribuição da formação do íon trivalente do que os 5s ou 5p. Essa circunstância de menor penetrabilidade ocorre pelo fato dos elétrons f não apresentaram em sua distribuição radial de probabilidade máximos locais nas proximidades do núcleo. Além disso, os elétrons em orbitais 5s e 5p estão mais sujeitos à contração relativística do que os elétrons 4f, tornando ainda menos provável a perda desses elétrons para a formação do cátion TR^{3+} (Bünzli & Choppin, 1989).

Os íons tetravalentes se apresentam como uma das exceções do estado trivalente tendo o Ce^{4+} como o principal exemplo sendo o único elemento da série dos lantanídeos que nesse estado é estável em meio aquoso. A formação do cátion tetravalente do cério deve-se ao fato da perda de todos os elétrons da subcamada 4f, resultando na configuração igual ao do elemento [Xe] no seu estado neutro: [Xe] $4f_0$ $6s_0$ $5d_0$. Cátions tetravalentes também são observados nos casos do Tb^{4+} e Pr^{4+}com a camada 4f

semipreenchida, apresentando a distribuição eletrônica: [Xe] $4f_7$ $6s_0$ para o térbio e [Xe] $4f_1$ $6s_0$ para o praseodímio.

A outra estrutura observada são os íons divalentes, onde se destacam o Eu^{2+} com a subcamada 4f semipreenchida: [Xe] $4f_7$ $6s_0$ e o Yb^{2+} com 4f totalmente preenchida: [Xe] $4f_{14}$ $6s_0$. Outros exemplos também já constatados são o Sm^{2+} ([Xe] $4f_6$ $6s_0$) e Tm^{2+} ([Xe] $4f_{11}$ $6s_0$) (Abrão, 1994). Atualmente, entretanto, são conhecidos compostos organometálicos estáveis de todos os lantanídeos em condições especiais, com exceção do elemento radioativo promécio que não é encontrado na natureza (MacDonald & colaboradores, 2013).

As TR possuem raios iônicos muito próximos entre si, com uma progressiva diminuição com o aumento do número atômico (do lantânio para o lutécio). Por esse motivo a substituição de um elemento de TR por outro é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos. Sendo assim, essa facilidade de substituição ocasiona na ocorrência simultânea de várias terras raras em um mesmo mineral, além de uma vasta distribuição desses elementos altamente reativos ao longo da crosta terrestre (Castor & Hedrik, 2006).

Essa diminuição do raio iônico conforme o aumento do número atômico é explicado pelo fenômeno chamado de contração lantanídica. Como já mencionado, o aumento do número atômico na série dos lantanídeos leva ao preenchimento dos orbitais da subcamada 4f. Os elétrons dessa camada possuem uma menor capacidade de blindagem eletrostática, causando um aumento da carga nuclear. Sendo assim, essa carga nuclear efetiva sobre esses elétrons 4f é bastante elevada, resultando em uma atração notadamente mais intensa sobre os elétrons 5s, 5p e 6s e, consequentemente, na diminuição dos raios atômicos e iônico. A ocorrência dessa contração lantanídica é uma das principais responsáveis pela similaridade química entre as TR e sua dificuldade de separação (Bünzli & Choppin, 1989).

Segundo Abrão (1994), além desses efeitos mencionados, podem-se citar algumas das mais importantes consequências causadas por essa contração lantanídica:

- aumento dos potenciais iônicos
- aumento na estabilidade de formação de complexos
- maior tendência na formação de complexos com menor número de coordenação
- aumento no grau de covalência
- decréscimo na basicidade
- menor tendência de oxidação dos metais
- aumento da hidrólise

Os átomos não têm fronteiras que possam fixar os seus tamanhos, sendo assim o raio efetivo dos átomos não é uma constante, por isso depende de vários fatores e transformações que os cercam. Os raios iônicos das TR variam em torno de 85 a 135 pm, estabelecendo um número considerável de ligantes. Segundo Castor & Hedrik

(2006), a maioria desses ligantes são duros segundo a classificação de Pearson, o que explica de forma mais clara a ocorrência desses elementos na forma de óxidos ou fluoretos na maioria dos casos.

Outro parâmetro químico ligado diretamente ao número de ligantes é o número de coordenação que diz ao respeito ao número de ânions que podem se colocar ao redor do cátion metálico. Essa propriedade é função do raio iônico, na medida em que se aumenta o tamanho do cátion, maior será o número de ânions que podem ser por ele coordenados. O número de coordenação das TR varia entre 6 a 12, sendo que há uma tendência de diminuição desse parâmetro conforme se aumenta o número atômico na série. O ítrio se posiciona normalmente entre o disprósio e o hólmio e a exceção é o escândio que possui um raio iônico muito menor que os outros elementos, formando assim compostos com alto caráter covalente.

Os orbitais 4f apresentam também outra característica que influencia diretamente nessa série dos lantanídeos. Devido a sua natureza interna e a consequente baixa disponibilidade para formação de ligações, essa subcamada possui um caráter não direcional com relação às geometrias de coordenação que são determinadas somente por fatores estéricos, como por exemplo, a presença ou não de grupos volumosos envolvendo o centro reativo da molécula. Esse fato minimiza a repulsão entre os ligantes e estabelece um caráter predominantemente iônico por parte das TR. Os metais do bloco d, por exemplo, além dos fatores estéricos, também são influenciados pelos fatores eletrônicos como a polaridade das ligações (Casto & Hedrik, 2006).

O magnetismo e a supercondutividade também são variáveis importantes na diferenciação desses elementos. O gadolínio, por exemplo, apresenta ferromagnestismo podendo ser atraído por um ímã a temperaturas mais baixas que a ambiente enquanto que as outras TR não são. Já o óxido de lantânio, em temperaturas extremamente baixas (em torno de -250ºC), é o único óxido de TR que perde a resistência ao fluxo elétrico se tornando um supercondutor (Abrão, 1994).

Um fator importante para esse estudo de separação, levando em conta o pH de precipitação das TR trivalentes é a analise da basicidade da série. Como já exposto, o raio iônico decresce com o aumento do número atômico, e a basicidade aumenta conforme diminui o raio do cátion. Portanto, dos elementos de terras raras, o lantânio é o mais básico e o escândio o menos básico.

Diversos estudos também foram realizados sobre a luminescência dessa série de elementos. Segundo Core & Colaboradores (1990), as emissões dos íons terras raras acontecem devido às transições radioativas entre os níveis de distribuições eletrônicas 4f. As interações entre os elétrons possibilita a separação dos níveis individuais que podem variar entre 1000 cm^{-1} (interação spin-órbita) até 20000 cm^{-1} (interações coulombianas desses elétrons com outros elétrons e com o núcleo). Na ausência de interação entre os elétrons, os níveis ficariam degenerados e não haveria essa separação. Esse mesmo estudo concluiu também que praticamente não existem elétrons no primeiro estado excitado, exceto em temperaturas extremamente altas. A exceção fica

por conta dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} nos quais seus primeiros estados excitados estão localizados próximos do estado fundamental, desse modo é possível encontrar elétrons ainda a temperatura ambiente.

Whan & Crosby (1962) classificaram as TR em três grupos de acordo com as suas faixas de emissão:

- Emissores fortes, sendo todos esses íons com fluorescência na região visível: Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+} e Dy^{3+}.
- Emissores fracos na região do infravermelho, devido ao fato dos níveis eletrônicos serem muito próximos uns dos outros fazendo com que as transições não radioativas sejam favorecidas: Pr^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+} e Yb^{3+}.
- Não exibem fluorescência, pois seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis dos ligantes usados normalmente: La^{3+}, Gd^{3+} e Lu^{3+}.

Em relação aos efeitos externos, as propriedades eletrônicas e magnéticas dos lantanídeos são pouco afetadas quando comparadas aos elementos de transição dos orbitais d. Isso ocorre devido à proteção imposta pelas subcamadas 5s e 5p aos orbitais 4f, tornando seus elétrons pouco atingidos por efeitos do campo ligante e resultando em linhas estreitas de absorção e emissão oriundas das transições f-f. Essa propriedade já foi observada em 1866 por Robert Wilhelm Bunsen ao observar a ocorrência de linhas extremamente estreitas no espectro do sulfato de didímio (praseodímio e neodímio).

No entanto, muitos desses diversos conjuntos de propriedades das TR eram totalmente desconhecidos na época da descoberta desses elementos e foram sendo conhecidos ao longo do século XX, sendo fundamental para melhor caracterização desses elementos e consequente viabilização dos estudos para separação e purificação das terras raras.

Na Tabela 3, resumem-se as principais propriedades apresentadas (número atômico, distribuições eletrônicas e raios iônicos estimados) de toda a série dos elementos terras raras, incluindo os lantanídeos, o ítrio e o escândio.

Tabela 3. Configuração Eletrônica e Raios Iônicos estimados das TR.

ELEMENTO	SÍMBOLO	Z	DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA		RAIO IÔNICO (A°)
			TR	TR^{3+}	
Lantânio	La	57	[Xe] $5d_1$ $6s_2$	[Xe]	1.032
Cério	Ce	58	[Xe] $4f_1$ $5d_1$ $6s_2$	[Xe] $4f_1$	1.020
Praseodímio	Pr	59	[Xe] $4f_3$ $6s_2$	[Xe] $4f_2$	0.990
Neodímio	Nd	60	[Xe] $4f_4$ $6s_2$	[Xe] $4f_3$	0.983
Promécio	Pm	61	[Xe] $4f_5$ $6s_2$	[Xe] $4f_4$	-
Samário	Sm	62	[Xe] $4f_6$ $6s_2$	[Xe] $4f_5$	0.958
Európio	Eu	63	[Xe] $4f_7$ $6s_2$	[Xe] $4f_6$	0.947
Gadolínio	Gd	64	[Xe] $4f_7$ $5d_1$ $6s_2$	[Xe] $4f_7$	0.938
Térbio	Tb	65	[Xe] $4f_9$ $6s_2$	[Xe] $4f_8$	0.923
Disprósio	Dy	66	[Xe] $4f_{10}$ $6s_2$	[Xe] $4f_9$	0.912
Hólmio	Ho	67	[Xe] $4f_{11}$ $6s_2$	[Xe] $4f_{10}$	0.901
Érbio	Er	68	[Xe] $4f_{12}$ $6s_2$	[Xe] $4f_{11}$	0.890
Túlio	Tm	69	[Xe] $4f_{13}$ $6s_2$	[Xe] $4f_{12}$	0.880
Itérbio	Yb	70	[Xe] $4f_{14}$ $6s_2$	[Xe] $4f_{13}$	0.868
Lutécio	Lu	71	[Xe] $4f_{14}$ $5d_1$ $6s_2$	[Xe] $4f_{14}$	0.861
Ítrio	Y	39	[Kr] $4d_1$ $5s_2$	[Kr]	0.88
Escândio	Sc	21	[Ar] $3d_1$ $4s_2$	[Ar]	0.68

Fonte da estimação dos raios: *Lee, 1999*

2.4 Terras Raras Leves

Há diversas subdivisões para os elementos terras raras, no entanto, a grande maioria dos estudos como Gupta & Krishnamurthy (2004) e Sabot & Maestro (1995) considera as TRL como sendo esses quatro elementos: lantânio, cério, praseodímio e neodímio. Essa classificação também vai ser a utilizada ao longo desse estudo para separação desses elementos.

Os quatro elementos mais leves são os mais abundantes e concentrados encontrados nos minérios ao redor do mundo. No Brasil, essa proporção é ainda maior, pois a monazita, principal mineral encontrado no país, apresenta cerca de 90% em composição mássica de TRL (Tavares, 2011).

As três principais fontes minerais de terras raras no mundo são: monazita, bastnaesita e xenotímio. As duas primeiras são ricas em TRL como pode ser visto nas Figuras 9 e 10 que mostram uma estimativa do percentual dos elementos na monazita e na bastnaesita, respectivamente. Já o xenotímio é rico em ítrio, apresentando cerca de 60% da sua composição mássica vinda desse elemento, enquanto que a porcentagem de TRL é quase nula.

Quanto à previsão de demanda e oferta mundial desses elementos, a *British Geological Survey* (BGS) fez um estudo em 2011 e chegou à conclusão, que dentre as TRL, o neodímio é o que mais preocupa podendo apresentar um déficit no mercado, com a demanda superior a oferta até o final de 2014. Esses resultados podem ser visualizados na Tabela 4.

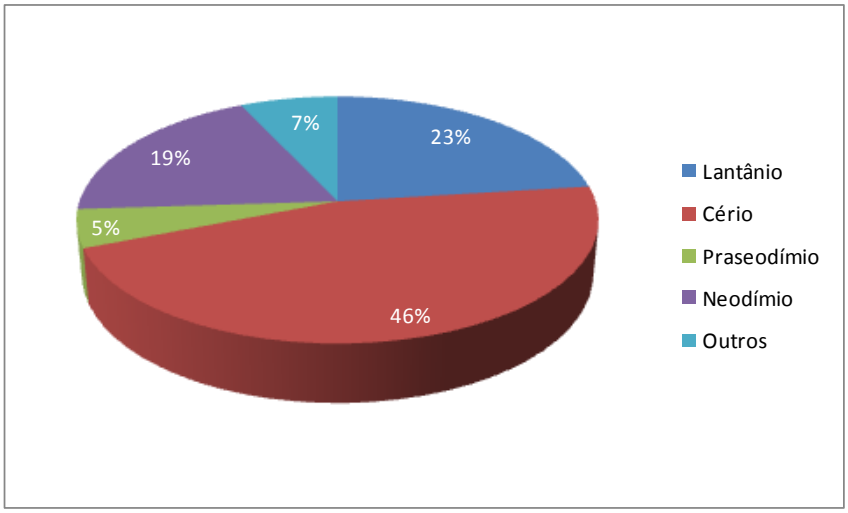


Figura 9. Distribuição em massa de terras raras na monazita.

Fonte: Viera & Lins, 1997.

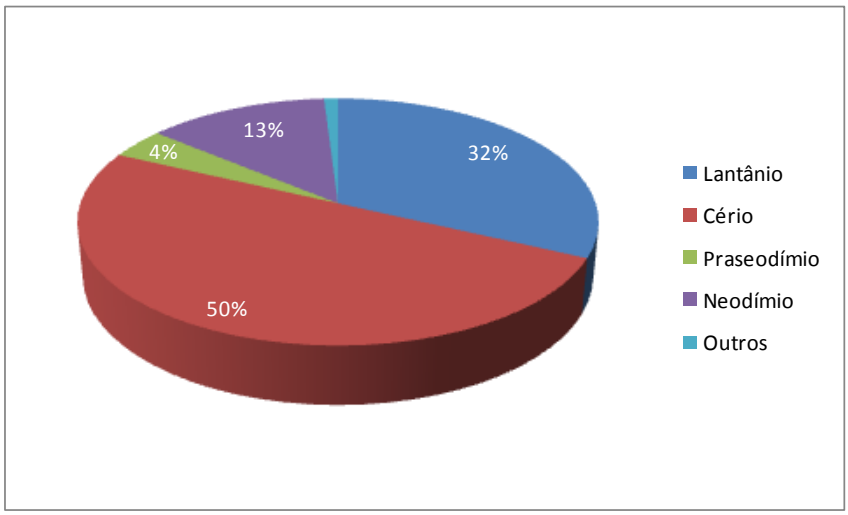


Figura 10. Distribuição em massa de terras raras na bastnaesita.

Fonte: Viera & Lins, 1997

Tabela 4. Previsão de demanda e oferta em 2014 das TRL.

ELEMENTO	DEMANDA		OFERTA		Superávit ou Déficit
	Toneladas	%	Toneladas	%	
Lantânio	51050	28.4	54092	26.5	3042
Cério	65750	36.5	79156	38.9	13406
Praseodímio	7950	4.4	9909	4.9	1959
Neodímio	**34900**	**19.4**	**33665**	**16.5**	**-1235**

2.4.1 Lantânio

O lantânio é o primeiro constituinte da série dos lantanídeos, sendo o mais leve deles apresentando massa atômica igual a 138,9 unidades e número atômico 57. Além disso, é o segundo elemento mais abundante depois do cério, sendo encontrado principalmente nos minerais como monazita e a bastnaesita. Há também ocorrência em outros minerais menos abundantes como a cerita e a alanita.

A palavra lantânio vem do grego *lanthanein* que significa escondido. Esse elemento foi descoberto na cidade de Estocolmo na Suécia no ano de 1839 por Carl Gustaf Mosander a partir da decomposição parcial de uma amostra de nitrato de cério tratada com ácido nítrico diluído e aquecimento. Essa extração resultou no óxido de lantânio (La_2O_3) (Vasconcellos, 2006).

Apresenta estrutura cristalina hexagonal, e como propriedades físicas e químicas mais importantes citam-se:

- Ponto de fusão: 918°C
- Entalpia de fusão: 6,2 KJ/mol
- Ponto de ebulição: 3464°C
- Entalpia de vaporização: 414 KJ/mol
- Densidade do sólido: 6146 Kg/m³
- Condutividade térmica: 13 W/m.K
- Condutividade elétrica: 1,26 x 10^6 S/m
- Dureza do mineral: 2,5
- Eletronegatividade: 1,1 (Pauling)
- Potenciais de Ionização:
    - 1°: 538,1 KJ/mol
    - 2°: 1067 KJ/mol
    - 3°: 1850,3 KJ/mol
    - 4°: 4819 KJ/mol
    - 5°: 5940 KJ/mol

O principal isótopo natural do lantânio é o La-139 com abundância na natureza de 99,91%. O outro existente na natureza é o La-138 com abundância de 0,09%. Quanto aos isótopos radioativos já foram identificados 38, sendo o La-138 com meia-vida de

1,02 x 10^{11} anos o mais estável e a grande maioria com meia vida abaixo de um minuto (Audi & colaboradores, 2003).

Figura 11. Lantânio 99% puro e Óxido de lantânio (III).

À temperatura ambiente, encontra-se no estado sólido, é mole, maleável e dúctil e apresenta coloração prateada como pode ser visto na Figura 11, que também exibe uma representação do seu óxido que apresenta coloração branca.

É bastante reativo e perde o brilho quando exposto ao ar, queimando na presença de oxigênio formando o óxido citado acima. Reage lentamente com água fria, e mais rapidamente com água quente formando hidróxido de lantânio e liberando hidrogênio como pode ser visualizado na equação (1).

$$2\,La + 6\,H_2O \rightarrow 2\,La(OH)_3 + 3\,H_2 \qquad (1)$$

Os óxidos reagem com ácidos, formando compostos como, por exemplo, o cloreto de lantânio demonstrado na equação (2). Além disso, o $La(OH)_3$ pode reagir com gás carbônico e formar o carbonato de lantânio observado na equação (3).

$$La_2O_3 + 6\,HCl \leftrightarrow 2\,LaCl_3 + 3\,H_2O \qquad (2)$$

$$La(OH)_3 + CO_2 \leftrightarrow La_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O \qquad (3)$$

Seus oxossais (carbonatos, sulfatos e nitratos) podem se transformar em óxidos através de aquecimento. Esse comportamento é análogo ao observado no grupo dos alcalino-terrosos, porém a decomposição é mais fácil ocorrendo em temperaturas menores. Essas reações são demonstradas nas equações (4), (5), (6) e (7) (De Souza Filho, 2013).

$$2\,La(OH)_3 \rightarrow La_2O_3 + 3H_2O \qquad (4)$$

$$La_2(CO_3)_3 \rightarrow La_2O_3 + 3\,CO_2 \qquad (5)$$

$$2\,La_2(NO_3)_3 \rightarrow La_2O_3 + 6NO_2 + {}^{1}/_{2}\,O_2 \qquad (6)$$

$$La_2(SO_4)_3 \rightarrow La_2O_3 + 3SO_2 + {}^{1}/_{2}\,O_2 \qquad (7)$$

As aplicações desse elemento variam desde a utilização na produção de vidros com alto índice de refração e baixa dispersão até na produção de catalisadores para a indústria de petróleo. Além das aplicações do elemento puro, o lantânio também é bastante utilizado juntamente com outros elementos pra melhorar certas propriedades, como por exemplo, ao adicioná-lo no aço, melhoram-se a maleabilidade, ductibilidade e resistência ao impacto do mesmo (Hurst, 2010).

2.4.2 Cério

O cério é o elemento das TR mais abundante na crosta terrestre, sendo principalmente encontrado na monazita e na bastnasita. Outras fontes naturais mais raras são os minerais alanita, rabdofano, sinquisita e hidroxilbastnasita. Seu número atômico é 58 e apresenta massa atômica de 140,1 unidades.

Foi a primeira TRL a ser descoberta, sendo que sua ocorrência se sucedeu em duas localidades diferentes e independentemente por Jons Jacob Berzelius na Suécia e Wilhelm Heinrich Klaproth na Alemanha, ambos no ano de 1804. Seu nome é derivado do latim *cerium* que provem do asteroide descoberto três anos antes que apresentava o nome de Ceres (Abrão, 1994).

Até o inicio da década de 50 do século XX , apenas cério e européio eram obtidos em quantidades apreciáveis devido à sua relativa facilidade de separação através de reações de oxidorredução (Kilbourn, 1993).

À temperatura ambiente encontra-se no estado sólido, apresentando estrutura cristalina cúbica de faces centradas. Assim como o lantânio, seu metal apresenta coloração prateada e é macio, maleável e dúctil.

Dentre os lantanídeos, é o que possui o menor ponto de fusão, no entanto a maioria das suas propriedades é bem semelhante às outras TRL como pode ser notado na relação abaixo.

- Ponto de fusão: 798 °C
- Entalpia de fusão: 5,46 KJ/mol
- Ponto de ebulição: 3426 °C
- Entalpia de vaporização: 414 KJ/mol
- Densidade do sólido: 6689 Kg/m³
- Condutividade térmica: 11,4 W/m.K
- Condutividade elétrica: 1,15 x 10^6 S/m

- Dureza do mineral: 2,5
- Eletronegatividade: 1,12 (Pauling)
- Potenciais de Ionização:
    - 1°: 534,4 KJ/mol
    - 2°: 1050 KJ/mol
    - 3°: 1949 KJ/mol
    - 4°: 3547 KJ/mol
    - 5°: 6325 KJ/mol

De todos os elementos das terras raras, o único mais reativo que o cério é o européio. Tanto soluções alcalinas como as ácidas conseguem atacar o metal rapidamente e assim como o lantânio reage de forma mais acelerada em água quente em comparação com a água fria.

Quanto aos isótopos, ele possui três estáveis naturais que são o Ce-136, Ce-138 e Ce-142. Há também cerca de trinta radioisótopos que vem sendo caracterizados, porém a grande maioria com meia-vida muito curta. As massas atômicas desses elementos variam entre 123 unidades e 152 unidades (Audi & colaboradores, 2003).

Diferentemente dos demais constituintes da classe, o estado de oxidação tetravalente desse elemento também é estável em solução aquosa apresentando uma configuração eletrônica igual ao do gás nobre xenônio.

Dentre os compostos de Ce^{4+}, o óxido de cério IV que apresenta fórmula molecular CeO_2 e também é conhecido como óxido cérico, dióxido de cério ou simplesmente céria, é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita. Tal estrutura confere a esse óxido uma maior estabilidade do que o óxido de cério III, também denominado óxido ceroso e de fórmula molecular Ce_2O_3 e que apresenta estrutura hexagonal (Moeller, 1975).

O óxido cérico (CeO_2) é formado pela calcinação do hidróxido de cério ou qualquer dos sais de cério como o oxalato, além de ser levemente higroscópico e absorver uma pequena quantidade de CO_2 da atmosfera e apresentar coloração amarelada como demonstrado na Figura 12. Está representada também nessa figura, a sua estrutura cúbica de face centrada do tipo fluorita na qual o íon metálico do cério está cercado por oito ânions (O^{2-}) formando os vértices do cubo (Martins & Colaboradores, 2005).

Seu óxido de cério (IV) também pode ser usado para ajudar a combater um dos principais problemas atuais: a poluição atmosférica. Nesse aspecto, nas grandes cidades um fator central da poluição do ar é a queima de combustíveis fósseis oriundas das atividades de transporte. A combustão não completa dos reagentes causa a liberação dos poluentes como o monóxido de carbono e os óxidos de nitrogênio e enxofre (Silva & Marques, 2004).

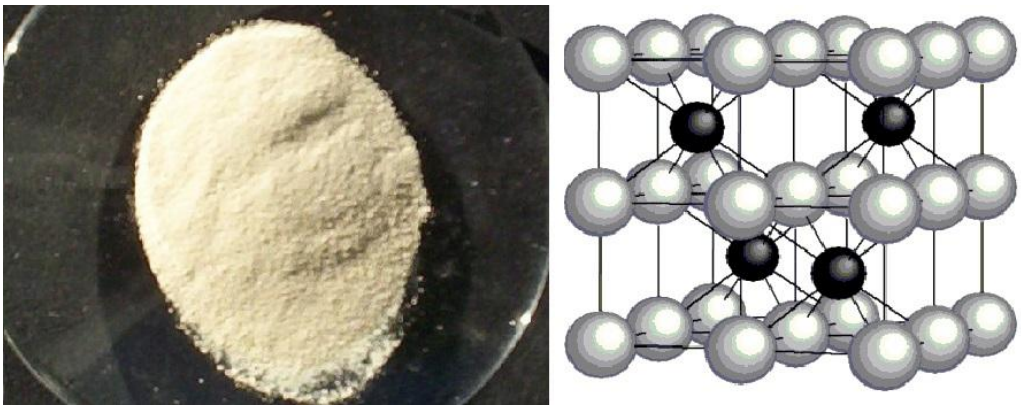


Figura 12. Óxido de Cério (IV) e sua estrutura cristalina cúbica.

Por isso, é necessário o uso de catalisadores para purificar os gases que escapam dos veículos. Nesse processo, o CeO_2 atua como armazenador de oxigênio e como estabilizador térmico/estrutural conforme mostra as equações (8), (9) e (10) e evita que os catalisadores percam a eficiência em altas temperaturas (Trovarrell, 2001).

$$CeO_2 + xCO \rightarrow CeO_{2-x} + xCO_2 \quad (8)$$

$$CeO_2 + C_xH_y \rightarrow CeO_{2-(2x+0,5y)} + xCO_2 + 0,5yH_2O \quad (9)$$

$$CeO_{2-x} + xNO \rightarrow CeO_2 + 0,5xN_2 \quad (10)$$

Além disso, o óxido cérico pode reagir com o monóxido de carbono, reduzindo-se a óxido ceroso e gás carbônico como demonstrado na equação (11).

$$2\,CeO_2 + CO \rightarrow Ce_2O_3 + CO_2 \quad (11)$$

Enfim, a aplicabilidade do cério e do seu óxido é extensa, podendo ser usado também, por exemplo, na manufatura e coloração de vidros, como agente oxidante em análises quantitativas volumétricas, na indústria metalúrgica como adicional em ligas de alumínio, aço e ferro para atribuir uma maior maleabilidade e ductibilidade nas ligas e nas unidades de craqueamento catalítico como catalisador para remoção de SOx nessa etapa do refino de petróleo (Hurst, 2010).

2.4.3 Praseodímio e Neodímio

Esses dois elementos são extremamente semelhantes e até o final do século XIX acreditava-se que a mistura dos dois era um elemento só, denominado didímio. Essa combinação de Pr e Nd foi descoberta por Carl Gustaf Mosander na Suécia no ano de 1841 em um mineral que também continha o recém descoberto lantânio. Durante o período em que se acreditava que o didímio era um elemento, seu símbolo era ‘’Di’’ e ele chegou a ser representado na primeira edição da tabela periódica de Mendeleev como representado na Figura 13.

Devido a essa semelhança do praseodímio com o neodímio e a consequente dificuldade de separação desses dois elementos, até hoje, o didímio é utilizado em

diversas aplicações. Dentre elas, destacam-se o uso na produção de óculos de proteção na fundição de vidros e em materiais de calibração para a espectroscopia.

No ano de 1874, o geólogo sueco Per Teodor Cleve deduziu que o didímio realmente era uma mistura de dois elementos diferentes. Em 1879, o químico francês Paul Émile conseguiu isolar e descobrir uma nova TR, o samário, separando-o do didímio obtido do mineral samarskita. Somente no ano de 1886, o químico austríaco Carl Auer von Welsbach separou essa combinação em dois sais com elementos químicos diferentes, o praseodímio e o neodímio. Os dois sais apresentavam cores diferentes e o método usado foi a cristalização fracionada do nitrato duplo de amônia a partir de uma solução de ácido nítrico (Cotton, 2006).

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mu = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ro = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Su = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Ti = 204
		Ca = 40	Sr = 87,5	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Figura 13. Primeira edição da tabela periódica de Mendeleev.

O praseodímio é o terceiro elemento da série dos lantanídeos apresentando número atômico 59 e massa atômica de 140,9 unidades. Ocorre naturalmente nos minerais monazita e bastnasita e seu nome é derivado do grego *prasios* que significa verde devido a cor dos seus sais e da palavra *didymos* que significa gêmeos e faz alusão a mistura anteriormente descoberta. Inicialmente, então, foi batizado de praseodidímio e logo depois uma sílaba ‘’di’’ foi retirada dando origem no nome conhecido hoje como praseodímio (Abrão, 1994).

O Pr apresenta em suas propriedades físicas, uma leve diferença em relação às outras TR. Ele é mais resistente à corrosão em ar do que as outras TRL (lantânio, cério e neodímio), porém quando exposto ao ar atmosférico desenvolve um óxido verde que reveste o metal, expondo-o mais a oxidação. Por isso, uma amostra de metal de

praseodímio exposta ao ar oxida em menos de um ano. Por esse motivo, esse metal normalmente é armazenado sob uma luz de óleo mineral ou selado em vidro (Hamric, 2007).

Outra excentricidade desse elemento, é que ao contrário de outros metais de TR que em baixas temperaturas apresentam propriedades antiferromagnéticas ou ferromagnéticas, o praseodímio tem característica paramagnética a qualquer temperatura acima de - 272°C (Jackson, 2000).

Já o neodímio, apresenta número atômico 60 e massa atômica de 144,2 unidades e assim como as outras TRL é encontrado na natureza principalmente nas areias monazíticas e na bastnasita. Seu nome deriva das palavras gregas *neo* que significa novo e *dydimos* e da mesma maneira que o Pr, inicialmente foi nomeado de neodidímio perdendo uma sílaba ‘’di’’ em seguida.

A partir da comparação dos valores das principais propriedades desses dois elementos percebe-se ainda mais a semelhança entre ambos:

Propriedades do Praseodímio:

- Ponto de fusão: 931 °C
- Entalpia de fusão: 6,89 KJ/mol
- Ponto de ebulição: 3520 °C
- Entalpia de vaporização: 296,8 KJ/mol
- Densidade do sólido: 6640 Kg/m³
- Condutividade térmica: 12,5 W/m.K
- Condutividade elétrica: 1,48 x 10^6 S/m
- Dureza do mineral: 2,5
- Eletronegatividade: 1,13 (Pauling)
- Potenciais de Ionização:
    - 1°: 527 KJ/mol
    - 2°: 1020 KJ/mol
    - 3°: 2086 KJ/mol
    - 4°: 3761 KJ/mol
    - 5°: 5551 KJ/mol

Propriedades do Neodímio:

- Ponto de fusão: 1021 °C
- Entalpia de fusão: 7,14 KJ/mol
- Ponto de ebulição: 3074 °C
- Entalpia de vaporização: 273 KJ/mol
- Densidade do sólido: 6800 Kg/m³
- Condutividade térmica: 16,5 W/m.K
- Condutividade elétrica: 1,57 x 10^6 S/m

- Dureza do mineral: 2,5
- Eletronegatividade: 1,14 (Pauling)
- Potenciais de Ionização:
    - 1°: 533,1 KJ/mol
    - 2°: 1040 KJ/mol
    - 3°: 2130 KJ/mol
    - 4°: 3900 KJ/mol

Além disso, como a grande maioria das TR, os dois metais são macios, maleáveis e dúcteis, se encontram no estado sólido a temperatura ambiente e apresentam coloração acinzentada como pode ser visualizado na Figura 14. A estrutura cristalina de ambos é a mesma sendo ela hexagonal (Cotton, 2006).

Quanto aos isótopos naturais, o praseodímio apresenta somente um, o Pr-141 e o neodímio possui cinco estáveis: Nd-142, Nd-143, Nd-145, Nd-146 e Nd-148, sendo o Nd-142 o mais abundante. Dentre os radioisótopos destacam-se o Pr-143 com meia-vida de 13,57 dias, Nd-144 e Nd 150 com meias-vida de 2,29 x 10^{15} e 7 x 10^{18} respectivamente (Audi & colaboradores, 2003).

Figura 14. Metais com 99% de pureza do praseodímio e do neodímio, respectivamente.

Ambos os elementos são muito eletropositivos e reagem lentamente com água fria e muito rapidamente com água quente formando o hidróxido correspondente. A equação (12) demonstra essa reação para o praseodímio, sendo análogo para o neodímio.

$$2\,\mathrm{Pr} + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Pr(OH)_3 + 3H_2 \qquad (12)$$

Os dois elementos, na forma de metal, reagem também com todos os halogênios (F, Cl, Br, I). No caso do praseodímio, todos os compostos formados são de coloração verde, já para o neodímio as cores variam entre violeta, verde e lilás.

Os metais também oxidam lentamente na presença de ar, a uma temperatura de aproximadamente 150°C, para a formação dos seus óxidos como pode ser visualizado nas equações (13) e (14) (Cotton, 2006).

$$12\,\mathrm{Pr} + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Pr_6\,O_{11} \qquad (13)$$

$$4\,\mathrm{Nd} + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Nd_2\,O_3 \qquad (14)$$

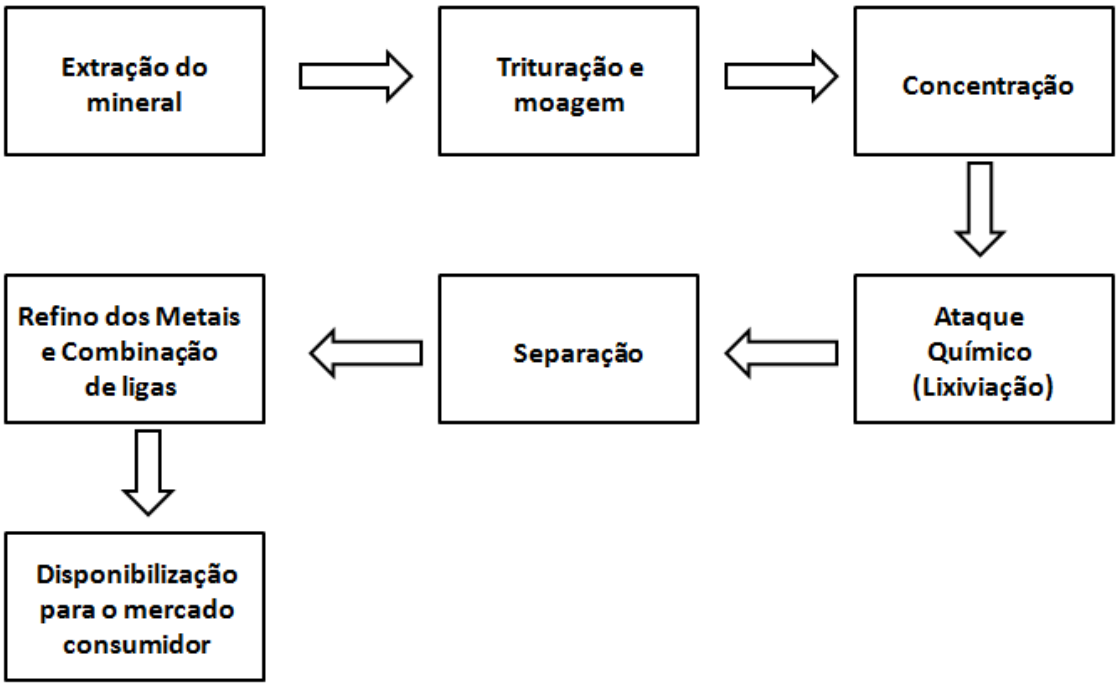
A aplicabilidade desses metais varia desde o uso para fabricação de corantes e esmaltes de vidros e cerâmicas, para produção de ímãs de alta potência, na composição do metal *misch* e até como catalisadores para a indústria do petróleo (Gupta & Krishnamurthy, 1992).

2.5 Cadeia Produtiva

A Figura 15 exemplifica de uma maneira geral e simplificada toda a cadeia produtiva das terras raras desde a mineração até o produto final usado pelo consumidor. Esse processo inicia-se basicamente com a extração do mineral que contem esses elementos que após ser extraído, é triturado e moído.

Na etapa seguinte, o mineral passa por um processo de concentração, na qual é realizado o beneficiamento do minério. Trata-se de uma sequência de separações gravimétricas, magnéticas e eletrostáticas com o objetivo de individualizar os constituintes de interesse do minério. Nessa etapa, os minerais provenientes da bastnasita são submetidos essencialmente a um procedimento chamado flotação (Henderson, 1984).

Em seguida, o concentrado de terras raras sofre um ataque químico em um processo de lixiviação, para depois ser separado em diferentes óxidos dos elementos de terras raras. Nessa etapa, as técnicas mais utilizadas globalmente são: extração por solvente e troca iônica. E por último, os óxidos são refinados e convertidos em metais que podem ser usados de forma individual ou combinados com outros metais para atender a demanda do mercado consumidor.



Fonte: Adaptado de Lima, 2012.

Figura 15. Esquema Geral da Cadeira produtiva de Terras Raras.

2.5.1 Lixiviação

As opções clássicas para ataque químico dos minérios de TR envolvem uma rota ácida e uma rota básica. A alternativa escolhida depende principalmente da natureza do mineral a ser tratado.

A rota ácida pode ser aplicada a minérios monazíticos, xenotima e à bastnasita. Essa decomposição ácida da monazita é realizada com ácido sulfúrico concentrado em excesso sob altas temperaturas, na faixa de 200° C. Como produto é obtido uma massa com material decomposto constituído basicamente de sulfatos de terras raras e sulfatos de tório. Esse produto é então submetido a uma lixiviação aquosa a temperatura ambiente para alcançar a dissolução completa dos sulfatos. A reação envolvida na etapa de decomposição é representada de uma forma geral na equação (15) abaixo.

$$2\,TrPO_4 + 3\,H_2SO_4 \leftrightarrow Tr_2(SO_4)_3 + 2\,H_3PO_4 \qquad (15)$$

Já uma alternativa a essa rota ácida, que é a mais utilizada mundialmente, é a rota alcalina. A equação (16) representa a principal reação dessa rota, onde ocorre o ataque químico com solução de hidróxido de sódio. A lixiviação é realizada a temperatura próxima de 100° C e pode ser realizada em minérios tanto vindos da monazita como da xenotima (Habashi, 1997; Gupta & Krishnamurthy, 1992).

$$TrPO_4 + 3\,NaOH \leftrightarrow TrOH_3 + Na_3PO_4 \qquad (16)$$

2.5.2 Métodos de Separação

Como já mencionado, o processo químico que envolve a obtenção de cada metal de terras raras na sua forma pura é extremamente difícil pela grande similaridade das propriedades desses elementos e pela forma complexa como eles são encontrados na natureza. Esse obstáculo é ainda maior pelo fato de que com a exceção do cério, os outros elementos não apresentam variações nas suas propriedades significativas para utilização dos métodos analíticos de separação mais usuais.

Portanto, o fracionamento das TR baseia-se nas sutis diferenças de propriedades entre os elementos da série quando em fase aquosa. Diante disso, em solução aquosa, o estado trivalente é o de maior estabilidade das terras raras e é também aquele no qual se tem menores diferenças de propriedades entre os elementos. Resultando assim, em uma barreira maior ainda para o êxito da separação.

Essas técnicas não são mutualmente exclusivas, uma opção viável e já utilizada industrialmente é a combinação de dois ou mais métodos de separação o que pode resultar em um processo mais rápido e uma pureza mais significante (Abrão, 1994).

2.5.2.1 Extração por solventes

É o método mais aplicado atualmente para obtenção de elementos de TR individuais devido ao seu melhor custo-benefício ao se efetuar as operações de separação e purificação. A extração é baseada na transferência seletiva de espécies iônicas presentes na solução aquosa para uma fase orgânica (Ferreira, 2004).

Os melhores resultados obtidos nessa operação unitária ocorrem quando os compostos são pouco solúveis em água, mas são bastante solúveis no solvente orgânico (Abrão, 1994).

Na primeira etapa de extração propriamente dita, um solvente orgânico, também chamado de extratante, é posto em contato com a solução aquosa com o objetivo de extrair os metais de interesse. Após esse contato, há uma reação entre o metal e o extratante formando um composto organometálico que possui maior afinidade com a fase orgânica do que com a fase aquosa, havendo assim a transferência do metal de interesse para a parte orgânica da solução. A Figura 16 mostra como funciona esse mecanismo, e exemplifica a formação do solvente carregado com a espécie de interesse e um rafinado que é levada para reciclagem ou descarte (Figueiredo, 1984; Thompson, 1980).

Após essa etapa inicial, é realizada a lavagem do solvente – em inglês chamado de *scrubbing* – na qual essa fase orgânica que contem a espécie metálica é colocada em contato com uma nova solução aquosa. Esse passo é feito com o objetivo de remover as impurezas indesejáveis carregadas com o elemento de interesse na etapa anterior de extração.

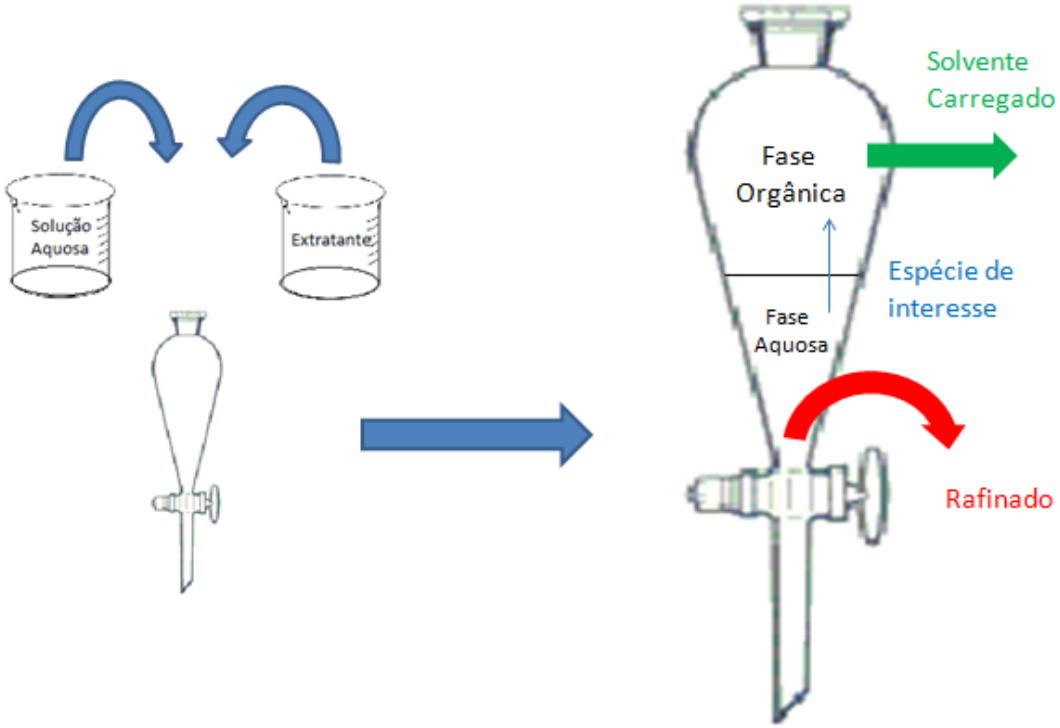


Figura 16. Etapa de extração – Formação da fase orgânica e aquosa.

Esse solvente lavado é finalmente levado para a terceira etapa do processo chamada de reextração – em inglês *stripping* – onde essa solução é posta em contato com uma nova solução aquosa, que contem os mesmos componentes químicos usados na fase de extração, ocorrendo o inverso da primeira etapa. O metal de interesse volta para a fase aquosa com uma porcentagem de pureza muito maior do que antes.

O solvente reextraído pode passar também por uma etapa de regeneração para recuperar algumas de suas propriedades de extração. Esse estágio regenerativo geralmente é feito colocando o solvente em contato com uma solução básica ou ácida. Encerra-se assim, como pode ser visto na Figura 17, o ciclo de extração por solventes que também pode ser chamado de extração líquido-líquido (Thompson, 1980).

Nesse método de separação as variáveis que mais necessitam serem controladas por terem maior influência no resultado final são: pH inicial da fase aquosa, concentração do extratante na fase orgânica, natureza do extratante utilizado, razão entre as fases aquosa e orgânica (razão A/O) e a concentração dos metais na solução aquosa.

A avaliação dos resultados depende basicamente de duas respostas: a porcentagem de extração do metal de interesse e a porcentagem dos outros metais que eventualmente podem ser carregados juntos. Esse último percentual pode ser medido pela seletividade do extratante (Ferreira, 2004).

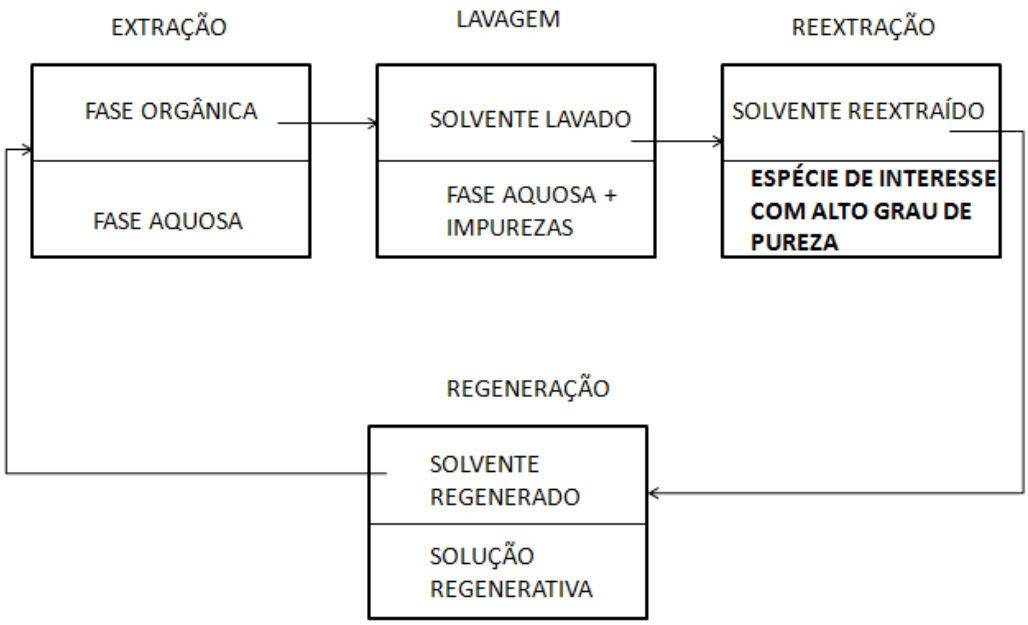


Figura 17. Ciclo geral da Operação Unitária – Extração por solventes.

Na análise dos resultados de uma extração por solvente, há também dois parâmetros importantes que podem ser calculados para uma melhor apuração do resultado: o coeficiente de distribuição e o fator de separação.

O coeficiente de distribuição (D), também chamado de razão de distribuição, mede o quão eficiente uma espécie é extraída da fase aquosa para a fase orgânica. O cálculo de D na etapa de extração propriamente dita pode ser vizualizado na equação (17) abaixo:

$$D = \frac{Concentração\ do\ metal\ na\ fase\ orgânica}{Concentração\ do\ metal\ na\ fase\ aquosa} \qquad (17)$$

Analogamente, pode-se calcular esse coeficiente na etapa de reextração dividindo a concentração do metal na fase aquosa pela concentração na fase orgânica como demonstrado na equação (18).

$$D = \frac{Concentração\ do\ metal\ na\ fase\ aquosa}{Concentração\ do\ metal\ na\ fase\ orgânica} \qquad (18)$$

Já o fator de separação (α_{ab}) é a medida da habilidade do sistema de separar dois solutos. É calculado através da divisão entre os coeficientes de distribuição dos dois elementos que se está analisando e quanto maior ou menor esse fator, mais distante esses elementos estão, maior a facilidade de separação entre os dois elementos. O cálculo é definido pela equação (19) abaixo.

$$\alpha_{ab} = \frac{D_a}{D_b} \qquad (19)$$

Em geral, os fatores de separação entre os elementos de terras raras são pequenos, o que comprova uma grande dificuldade em separá-los. Como esperado, quanto mais próximo os dois elementos de TR estão na tabela periódica, mais similares eles são e, portanto, menor o seu α_{ab}. É o caso, por exemplo, do par neodímio e praseodímio (Ferreira, 2004 ; Thompson, 1980).

Para o cálculo da porcentagem de extração basta dividir o peso do soluto na fase orgânica pelo peso do soluto na fase aquosa após ocorrida a extração. Esse cálculo é definido na equação (20) (Figueiredo, 1984).

$$\%\ extraída = \frac{W_i - W_f}{W_i} * 100 = \left(1 - \frac{W_f}{W_i}\right) * 100 \qquad (20)$$

Onde: W_i = peso inicial do soluto na fase aquosa e W_f = peso final do soluto na fase aquosa depois da extração.

Da equação (17) sabe-se que:

$$D = \frac{(W_i - W_f)/V_{org}}{W_f/V_{aq}} \qquad (21)$$

Onde: V_{org} = volume total da fase orgânica e V_{aq} = volume total da fase aquosa.

Isolando os termos da equação (21), mostra-se que:

$$D = \frac{W_i\ /V_{org}}{W_f/V_{aq}} - \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

$$\frac{W_i * V_{aq}}{W_f * V_{org}} = D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

$$\frac{W_f * V_{org}}{W_i * V_{aq}} = \frac{V_{org}}{(V_{org} * D) + V_{aq}}$$

$$\frac{W_f}{W_i} = \frac{V_{aq}}{(V_{org} * D) + V_{aq}} \qquad (22)$$

Substituindo (22) em (20):

$$\%\ extraída = \left(1 - \frac{V_{aq}}{(V_{org} * D) + V_{aq}}\right) * 100$$

$$\% \, extraída = \left(\frac{D}{D + \ V_{aq}/V_{org}} \right) * 100 \qquad (23)$$

A equação (21) pode ser usada quando o volume da fase aquosa é distinto do volume da fase orgânica. Esse procedimento é bastante usual, nos testes em que se varia a razão A/O para obtenção da curva de extração usando a isoterma de McCabe-Thiele. (Adaptado de Figueiredo, 1984).

Como já mencionado, a escolha do solvente é de primordial importância para o sucesso da extração. Essa fase orgânica é composta basicamente pelo extratante, pelo diluente e em alguns casos por um modificador.

O diluente é o líquido no qual o extratante é diluído e está diretamente relacionado com a densidade e viscosidade da operação. Pelo fato da maioria dos extratantes na sua forma pura apresentarem alta viscosidade, o diluente muitas vezes constitui a maior parcela da fase orgânica (Ferreira, 2004 ; Thompson, 1980).

Os modificadores mais utilizados industrialmente são alcoóis de cadeia longa como o dodecanol por exemplo. A sua função é semelhante ao do diluente, pois também contribuem para evitar o aparecimento de emulsões quando as duas fases forem postas em contato (Ferreira, 2004).

Esses dois constituintes do solvente podem afetar de modo direto o desempenho e eficácia da extração por solvente. Para isso, precisam apresentar algumas características bem definidas como, por exemplo: solubilizar bem o extratante, ser insolúvel com a fase aquosa, apresentar baixa volatilidade com o objetivo de diminuir perdas e apresentar uma alta capacidade de carregamento do solvente através de uma alta afinidade com o metal de interesse (Cotton, 1995).

No entanto, o componente realmente mais importante da fase orgânica é o extratante. O extratante é que vai definir o carregamento metálico e a extração propriamente dita. No caso da extração por solventes das terras raras, nada impede que sejam usados diferentes extratantes nas diferentes etapas ao longo de todo o processo. Por exemplo, um extratante pode ser o mais adequado para realização da separação TR leves (La, Ce, Pr e Nd) das demais, entretanto o mesmo pode não ser o mais apropriado para fazer a separação entre Lantânio e Praseodímio.

Como forma de melhor definição desse constituinte, Alegret & Colaboradores (1988) e Ritcey & Colaboradores (1989) propuseram a classificação dos extratantes segundo a reação principal envolvida, na tentativa de dar importância ao fenômeno da extração propriamente dito. Com isso, eles dividiram esse componente em três grupos: os mecanismos que se dão por solvatação das espécies a serem extraídas, os que ocorrem por formação de pares iônicos e os que levam a formação de compostos.

A extração por mecanismos de solvatação ocorre geralmente pela substituição parcial ou total das moléculas de água de coordenação das espécies metálicas pelas moléculas do extratante. Os reagentes que mais utilizam esse mecanismo são os

trialquilfosfatos, dialquilfosfatos alquildialquilfosfinatos e óxidos de trialquilfosfina. Dentre esses, a literatura destaca para o caso da extração de terras raras o tributil fosfato (TBP) que ocorre preferencialmente em meio nítrico ou meio clorídrico com níveis de pH extremamente altos.

Já os extratantes que operam através da formação de pares iônicos, se baseiam na interação entre complexos aniônicos ou neutros em fase aquosa com um sal de uma base orgânica ou seu cátion correspondente. Essa interação forma espécies iônicas que são extraíveis, onde o chamado par iônico é formado pelo cátion e pela espécie extraída (Thornton, 1992).

No caso da extração de TR, a literatura cita os sais quaternários de amônio como o Aliquat 336, por exemplo, empregando o íon tiocianato como ânion de troca. As porcentagens de extração crescem conforme aumenta o número atômico na série dos lantanídeos. Porém, a aplicação de extratantes deste grupo na extração de TR em meio clorídrico são bastante desfavoráveis, devido principalmente à degradação do tiocianato em meio ácido, levando a formação de H_2S, HCN e produtos sólidos de difícil manuseio numa instalação industrial (Kertes, 1989).

A última categoria dessa classificação corresponde aos extratantes que envolve formação de compostos. Eles também são denominados de trocadores catiônicos líquidos, pois funcionam através da troca do hidrogênio ácido dos extratantes por um cátion do metal de interesse presente na fase aquosa. Dentro dessa categoria podemos destacar os complexantes e os ácidos.

A extração com agentes complexantes não é muito utilizada industrialmente pelo motivo dos reagentes apresentaram um custo alto de regeneração. A transferência de íons do metal da fase aquosa ocorre com a formação de um composto eletricamente neutro. Esse organocomposto formado é geralmente pouco afetado pela concentração e natureza do diluente, apresentando grande solubilidade na fase orgânica.

Já os extratantes ácidos, que englobam os organofosforados e os carboxílicos, apresentam comportamento que muitas vezes foge do ideal, o que limita a aplicação de equações simples que descrevam o processo de extração por solvente. Entretanto, os mesmos apresentam rápidas taxas de extração, alto carregamento e um custo-benefício adequado. Por isso, sua aplicação é ampla na extração de vários metais, inclusive nos lantanídeos (Kertes, 1989 ; Thornton, 1992).

Os principais extratantes que são classificados nessa classe são: ácido di-2-etil-hexil fosfórico (D2EHPA), ácidos fosfônicos como o P507 também conhecido comercialmente como Ionquest 801 e ácidos fosfínicos como o Cyanex 272 e o Cyanex 302. A principal reação de extração pode ser representada pela equação (24).

$$Tr^{3+} + 3\,(HA)_2 \leftrightarrow Tr(HA_2)_3 + 3\,H^+ \qquad (24)$$

Onde:

Tr = elemento de terra rara na fase aquosa

$(HA)_2$ = Ácido organofosforado

$Tr(HA_2)_3$ = Composto organometálico complexo

É possível também escrever a constante de equilíbrio para a equação (24) que apresenta a seguinte forma:

$$K_m = \frac{[Tr(HA_2)_3] * [H^+]^3}{[Tr^{3+}] * [(HA)_2]^3} \qquad (25)$$

Através dessa reação, pode-se perceber que são necessários três mols de extratante para cada mol de lantanídeo extraído. Outro fator importante é o fato desse tipo de extratante ser extremamente influenciado pelo diluente escolhido. Nesse caso, a isoparafina, um tipo de querosene comercial, é uma escolha adequada para a maioria desses extratantes organofosforados.

Essa operação unitária começou a ser utilizada nos processos hidrometalúrgicos na década de 1940, com a extração de urânio a partir de licores de seus minérios e na recuperação do mesmo e de plutônio a partir de rejeitos de combustíveis nucleares ainda em uso comercial. Atualmente, a extração por solventes se estende a uma ampla faixa de metais de diversas fontes incluindo minérios de baixo teor, rejeitos e soluções aquosas diluídas (Ferreira, 2004).

Morais & Ciminelli (2003) obtiveram óxido de lantânio com rendimento e pureza superiores a 99,9% utilizando a extração líquido-líquido a partir de um licor contendo as terras raras leves lantânio, praseodímio e neodímio. Nesse trabalho foram estudados em escala de bancada dois tipos de extratante: o ácido di-2-etil-hexil-fosfórico (D2EHPA) e o ácido 2-etil-hexil-fosfônico mono 2-etil-hexil-éster (HEH(EHP)).

O ácido fosfórico obteve valores mais altos de extração de todos os elementos, porém carregando o lantânio junto com o didímio. Já o ácido fosfônico obteve melhor seletividade, obtendo uma extração muito baixa do lantânio fazendo com que facilite a separação desse elemento dos demais. Após os ensaios em bancada, foram realizados os experimentos em unidade com uma mini-bateria e agitadores automáticos no qual o resultado final concluiu um total de 22 estágios, sendo 8 de extração, 8 de lavagem e 6 de reextração.

Chang & Colaboradores(2010) também estudaram esses dois extratantes em meio clorídrico analisando os fatores de separação Ce-La, Pr-Ce e Nd-Pr e obtiveram melhores resultados de porcentagem de extração utilizando o sistema com ácido fosfórico.

Outros estudos são encontrados na literatura utilizando o D2EHPA visando a separação de terras raras como Xu et al (1992), Giles et al (1996) e Nucciarone et al

(2001). Nos três casos citados acima, esse extratante é utilizado com eficiência para o corte neodímio-samário visando a separação das TRL das TRP.

Já Radhika & Colaboradores (2010) estudaram a extração por solventes dos elementos leves de TR envolvendo três tipos de extratantes diferentes: TOPS 99 (*Talcher Organic Phosphorus Solvent*), um equivalente do ácido di-2-etilhexil fosfórico e o Cyanex 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfônico), sendo o mais efetivo em termos de coeficiente de separação o TOPS 99 e o menos efetivo o Cyanex 272.

Abhilash & Colaboradores (2014) realizaram experimentos em escala de laboratório para extrair lantânio e cério a partir de uma lama indiana. O método incluiu lixiviação ácida com H_2SO_4 e subsequente extração por solventes utilizando Cyanex 301 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) difosfônico). A recuperação de ambos os elementos foram alcançados com porcentagem de 99,9%.

Cerna & Colaboradores (1992) estudaram também a possibilidade de extração dos elementos leves (lantânio, cério, neodímio e praseodímio) utilizando aminas, mais precisamente a tri-n-octilamina e concluíram que devido ao seu baixo poder de extração ela não é um extratante adequado para isso. Preston (1996) e Gorski et al (1991) também observaram o uso de aminas na extração de terras raras.

Outro extratante também bastante utilizado na literatura é o tributil fosfato (TBP). Jorjani & Shahbazi (2012) utilizaram esse composto para extrair ítrio, lantânio, cério e neodímio de uma solução aquosa produzida através da lixiviação de um concentrado de apatita utilizando ácido nítrico. Esse estudo resultou em uma extração de 95% de neodímio, 90% de cério, 87% de lantânio e 80% de ítrio nas condições ótimas dos parâmetros.

2.5.2.2 Resinas de Troca Iônica

Esse método, juntamente com o de extração por solventes, é considerado um dos mais eficientes para a obtenção e separação dos elementos de TR. A troca iônica consiste basicamente em uma reação reversível entre uma resina catiônica ou aniônica com uma solução aquosa, onde ocorre a troca de íons entre a fase aquosa e esse trocador iônico sólido. As resinas catiônicas são geralmente produzidas por copolimerização do estireno e divinilbenzeno (Boaventura & Furtado, 1993).

A vantagem de utilizar essa técnica em instalações de pequeno porte é apresentar um menor preço operacional em comparação à técnica de extração por solventes. Existe também a opção de utilizar os dois métodos em conjunto, dependendo da etapa de separação, purificação ou concentração na qual se está realizando (Abrão, 1994).

O grau de adsorção ou afinidade de cada elemento das TR em uma resina depende diretamente da carga e do tamanho do íon hidratado. Os íons tetravalentes são mais fortemente retidos no trocador que os íons trivalentes, e estes são mais retidos que os divalentes, e assim por diante.

Mantendo a carga constante, a fixação na resina aumenta com a diminuição do tamanho dos íons hidratados, portanto a afinidade do lantânio será maior que do lutécio. Contudo, a diferença entre os elementos de TR é tão pequena que se torna necessário a introdução do fator formação de íons complexos como, por exemplo, a introdução de um agente eluente para reextração. A diferença na estabilidade dos íons complexos e a coluna de resina se torna um elemento fundamental para a separação desses tipos de substâncias

O EDTA, ou ácido etilenodiamino tetra-acético, é o agente eluente mais comumente empregado para reextração de resinas carregadas com terras raras. As constantes de estabilidade dos lantanídeos com EDTA crescem do lantânio para o lutécio (Abrão, 1994; Boaventura & Furtado, 1993).

2.5.2.3 Precipitação

Esse método de separação é comumente utilizado para separação de terras raras de outros metais e elementos mais distintos química e fisicamente. Essa técnica se torna pouco viável para separação entre as próprias TR por ter uma baixa seletividade, o que impossibilitaria um grau de pureza satisfatório.

Segundo Abrão (1994), existe algumas diferenças entre a precipitação desses elementos na forma de hidróxidos, oxalatos e fluoretos. A precipitação de hidróxidos de TR leves ocorre em pH levemente básico variando entre 7,3 e 8,0. Apresenta como grande desvantagem o problema da seletividade, porém mostram-se ser compostos de mais fácil filtração comparado a outros precipitados.

A precipitação dos fluoretos é bastante utilizada para separar as TR de quantidades grande de fosfato, tântalo e nióbio. Devido a sua baixa solubilidade, é usado na coleta de traços de TR coprecipitados e evita perdas consideráveis das TR pesadas. Seus precipitados apresentam uma alta viscosidade e uma consistência gelatinosa, dificultando a filtração. Uma alternativa é o uso de um ácido para formação de sulfatos a temperaturas mais elevadas.

Por último, a precipitação dos oxalatos separa as TR de praticamente todos os elementos, com exceção do tório e dos metais alcalino-terrosos. O tório deve ser removido através de outro procedimento.

2.5.2.4 Cristalização

A metodologia dessa técnica é tratar os compostos a altas temperaturas, sendo possível a separação de dois metais quimicamente próximos somente se eles possuírem solubilidades distintas em meio aquoso. Os reagentes mais utilizados para esse método são os nitratos duplo de amônio e lantanídeos e os nitratos de magnésio e lantanídeos (Gupta, 1990).

A cristalização é realizada com a redução do volume do solvente na solução através do aumento da temperatura ou evaporação do mesmo. O processo envolve

basicamente dois eventos: a nucleação e o crescimento dos cristais. Numa primeira etapa, há formação dos clusters que só se tornam estáveis a partir de um determinado tamanho que depende de fatores como temperatura, pressão e principalmente a supersaturação. Quando passa do ponto de supersaturação, o sistema atinge o equilíbrio e os cristais param de crescer e a cristalização é considerada completa (Cotton, 2006).

2.5.2.5 Redução Seletiva

Aplicada na separação do samário, európio e itérbio devido esses elementos se reduzirem ao estado divalente de forma seletiva. Por exemplo, soluções de acetato de lantanídeos podem reagir com amálgamas de sódio, formando ‘’terras raras amalgamadas’’ como pode ser visto na equação (26). Após essa etapa, o TR(Hg) é extraído com ácido clorídrico.

$$Tr(CH_3COO)_4 + 3\,Na(Hg) \leftrightarrow Tr(Hg) + 3CH_3COONa \qquad (26)$$

Outras opções também encontradas na literatura são o uso do amálgama de zinco para separação de samário e európio e métodos que envolvem reduções eletroquímicas seletivas (Abrão, 1994).

2.5.2.6 Oxidação e Precipitação Seletiva

A técnica de oxidação seguida de precipitação seletiva é utilizada para retirada preliminar do cério facilitando a separação dos demais elementos leves por outro método, como extração por solvente, por exemplo. Esse procedimento somente é possível devido à propriedade particular do íon trivalente desse elemento se oxidar para seu estado tetravalente, em contato com agentes oxidantes fortes e, desse modo, possibilitar a sua precipitação e consequentemente, a separação dos outros elementos terras raras.

Depois de obtidos os cloretos de terras raras, a oxidação do cério trivalente a cério tetravalente pode ocorrer por meio da oxidação química com oxidantes fortes tal como o permanganato de potássio e a separação do cério dos demais elementos TR pode ser feita pela precipitação seletiva do íon com carbonato de sódio, por exemplo.

Na literatura há diversos estudos sobre essa técnica através da análise das particularidades desse elemento. Segundo Gupta & Krishnamurthy (1992), em soluções alcalinas, o cério em seu estado tetravalente transforma-se facilmente em hidróxido cérico sendo então precipitado.

Umeda & Abrão (1975) obtiveram óxido cérico (CeO_2) com pureza acima de 97% através da aplicação da técnica de precipitação fracionada. A separação seletiva do cério foi feita por precipitação homogênea pela hidrólise da ureia na presença de peróxido de hidrogênio, a partir dos cloretos de terras raras contendo todos os lantanídeos, provenientes da industrialização da monazita.

Abreu & Morais (2010) descrevem um método simplificado para precipitação do cério tetravalente em meio sulfúrico. Morais & colaboradores (2003) e Morais & Ciminelli (2004) utilizam o par de reagentes $KMnO_4/Na_2CO_3$ para a precipitação de cério em meio clorídrico. Esse método se mostrou um dos mais eficazes em relação a seletividade do cério em comparação aos outros constituintes.

Outros agentes precipitantes, como o íon oxalato, podem também serem utilizados na precipitação do íon cério a partir de um licor de TR. Preston & colaboradores (1996) realizaram a precipitação do íon cério para produzir dióxido de cério de alta pureza como complementação ao desenvolvimento de processo de recuperação de óxido de terras raras a partir de um coproduto da produção do ácido fosfórico. Segundo a literatura, essa precipitação com oxalatos obedece a uma estreita faixa de pH com respeito aos elementos de terras raras (Menezes et al, 1996).

3. Metodologia

Face ao exposto, essa dissertação tem como objetivo o estudo da separação dos elementos de terras raras leves (lantânio, cério, praseodímio e neodímio). A primeira etapa do trabalho constituiu na análise através de testes laboratoriais para levantamento de parâmetros operacionais para retirada do cério por oxidação e precipitação seletiva em hidróxido de cério (IV). Em seguida, partindo de um licor sintético contendo somente La, Pr e Nd foram realizados testes em bancada visando a elaboração de um esquema de extração por solvente para obtenção dos parâmetros ideais para o corte lantânio-praseodímio.

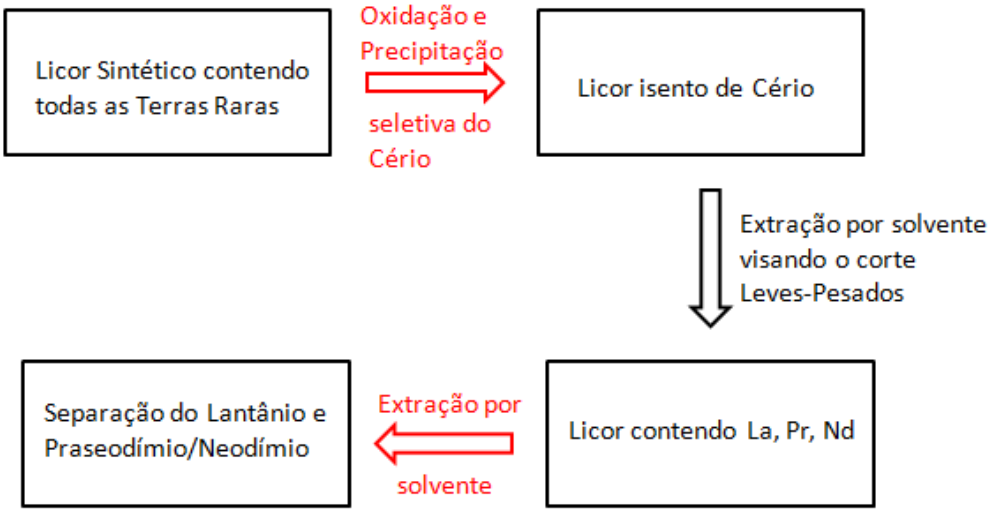


Figura 18. Esquema Geral de Separação das Terras Raras Leves.

A Figura 18 mostra o esquema de todo o processo, sendo destacadas em vermelho, as etapas abrangidas nesse presente trabalho.

3.1 Oxidação e Precipitação Seletiva do Cério

Os estudos envolvendo a separação do cério do resto dos elementos foram realizados em três etapas de testes:

- Utilizando soluções de $KMnO_4$ e Na_2CO_3 em um sistema aberto com béqueres, agitação magnética e temperatura ambiente;
- Utilizando uma solução mista de $KMnO_4/Na_2CO_3$ em um sistema fechado com um mini reator;
- Utilizando o par ureia e peróxido de hidrogênio em um sistema fechado com um mini reator.

Para todos os testes, foram preparados à quente um licor sintético de cloretos de terras raras a partir dos óxidos de todos os elementos, doados pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB), e em seguida adicionando HCl 12,07 mol/L em excesso estequiométrico. Os reagentes citados acima: permanganato de potássio, carbonato de sódio, ureia, peróxido de hidrogênio e ácido clorídrico foram adquiridos na VETEC Química.

Inicialmente, em um béquer e a temperatura ambiente, foi feito uma pasta de mistura dos óxidos com adição de um pequeno volume de água destilada para facilitar a solubilização. Após o preparo da pasta, colocou-se o béquer em uma chapa de aquecimento e adicionou-se HCl gradualmente, ao longo do processo. No momento em que a solução ficar límpida, indica a completa solubilização dos óxidos de terras raras com a formação de seus cloretos.

Após essa fase, o béquer deve ser mantido em aquecimento para redução do volume inicial com a evaporação do ácido e da água destilada adicionados e formação de uma pasta úmida e compacta. Para concluir o preparo do licor clorídrico, essa pasta úmida foi transferida para um balão volumétrico e avolumada com água destilada apresentando coloração rosa claro como mostrado na Figura 19.

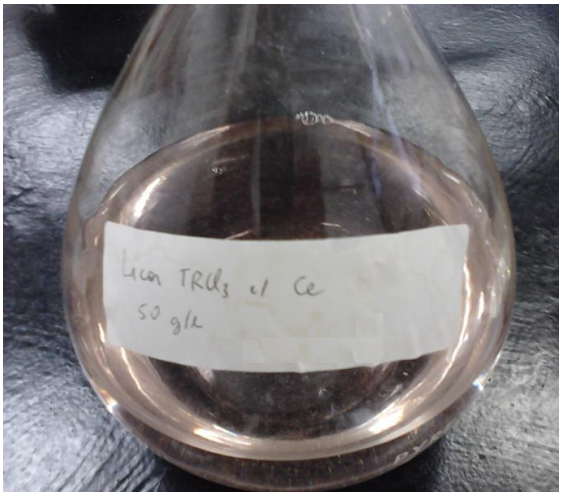


Figura 19. Licor sintético de cloreto de TR.

As quantidades de cada óxido de terras raras utilizadas estão representadas na Tabela 5 e foram baseadas no licor monazítico retirado de um relatório da empresa Nuclemon (Awwal & Figueiras, 1988), obtendo-se um licor com concentração final de 50 g/L de cloretos de terras raras e uma porcentagem de 2,6% de cério.

Tabela 5. Concentração de cada óxido do licor da Monazita.

Componentes	MM (g/mol)	$[TR_2O_3]$	$[TR^{3+}]$	Alimentação	
		Mol/L	Mol/L	g/L TR_2O_3	% TR_2O_3
La_2O_3	325,8	6,41E-02	1,28E-01	20,9	41,8
Ce_2O_3	328,2	3,96E-03	7,92E-03	1,3	2,6
Pr_6O_{11}	1021,4	4,65E-03	2,79E-02	4,7	9,5
Nd_2O_3	336,5	5,16E-02	1,03E-01	17,3	34,7
Sm_2O_3	348,7	6,60E-03	1,32E-02	2,3	4,6
Eu_2O_3	352	5,68E-04	1,14E-03	0,2	0,4
Gd_2O_3	362,6	3,86E-03	7,72E-03	1,4	2,8
Tb_4O_7	747,6	3,34E-04	1,34E-03	0,2	0,5
Dy_2O_3	373	9,38E-04	1,88E-03	0,3	0,7
Ho_2O_3	377,8	2,65E-04	5,29E-04	0,1	0,2
Er_2O_3	382,6	2,61E-04	5,23E-04	0,1	0,2
Y_2O_3	225,8	4,43E-03	8,86E-03	1,0	2,0
SOMATÓRIO		1,42E-01	3,02E-01	**50,0**	100
Somatório de TR_2O_3 de médios e pesado (Sm ao Y) 1,73E-02					
Somatório de TR^{3+} de médios e pesado (Sm ao Y) 3,52E-02					

Fonte: Awwal & Figueiras, 1988.

3.1.1 Testes de oxidação e precipitação do cério com $KMnO_4$ e Na_2CO_3

Como já mencionado no item 3.1, as duas primeiras etapas de testes foram realizados utilizando o permanganato de potássio e o carbonato de sódio como reagentes, sendo o primeiro grupo de testes realizado em um sistema aberto e o segundo, em um sistema fechado.

A primeira fase do trabalho foi baseada em dados encontrados na literatura na publicação de Abreu & Morais (2010). Foram preparadas soluções de $KMnO_4$ 0,2 mol/L cujo objetivo é oxidar o cério trivalente para cério tetravalente; e em seguida soluções de Na_2CO_3 0,2 mol/L e 0,25 mol/L com a finalidade da precipitação do cátion Ce^{4+} e ajuste de pH do licor sintético, respectivamente. Além dessas funções, o carbonato de sódio ajuda a estabilizar a solução de permanganato de potássio, por apresentar uma maior estabilidade em meio básico. Todas as soluções foram preparadas dissolvendo-se os sais em água destilada e depois avolumadas em balões volumétricos.

Esses testes foram realizados em um béquer onde era colocado um volume de 100 mL do licor de TR de 50 g/L com agitação magnética em uma placa agitadora a temperatura ambiente (25° ± 1°C). O controle do pH desse licor, durante o experimento, foi realizado com adição manual da solução de carbonato de sódio 0,25 mol/L. Com o auxílio de buretas volumétricas foram adicionados as soluções de $KMnO_4$ 0,2 mol/L para oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} e, posteriormente, a solução de Na_2CO_3 0,2 mol/L para precipitação do íon tetravalente.

Depois de precipitado, o sólido foi filtrado à vácuo em um funil de Büchner e depois lavado com água destilada. O filtrado e o licor foram submetidos a uma análise dos elementos TRL e samário por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES).

Já o segundo grupo de testes foi baseado no trabalho de Awwal & Figueiras (1988). O mini reator usado nestes testes é mostrado na Figura 20, onde trabalha em sistema fechado, acoplado a um condensador e a um termômetro e apoiado em uma placa agitadora e de aquecimento. Com o auxílio de uma proveta e de um funil, adicionou-se 150 mL do licor sintético de TR 50g/L com o valor do pH ajustado previamente com uma solução de HCl 0,01 mol/L.

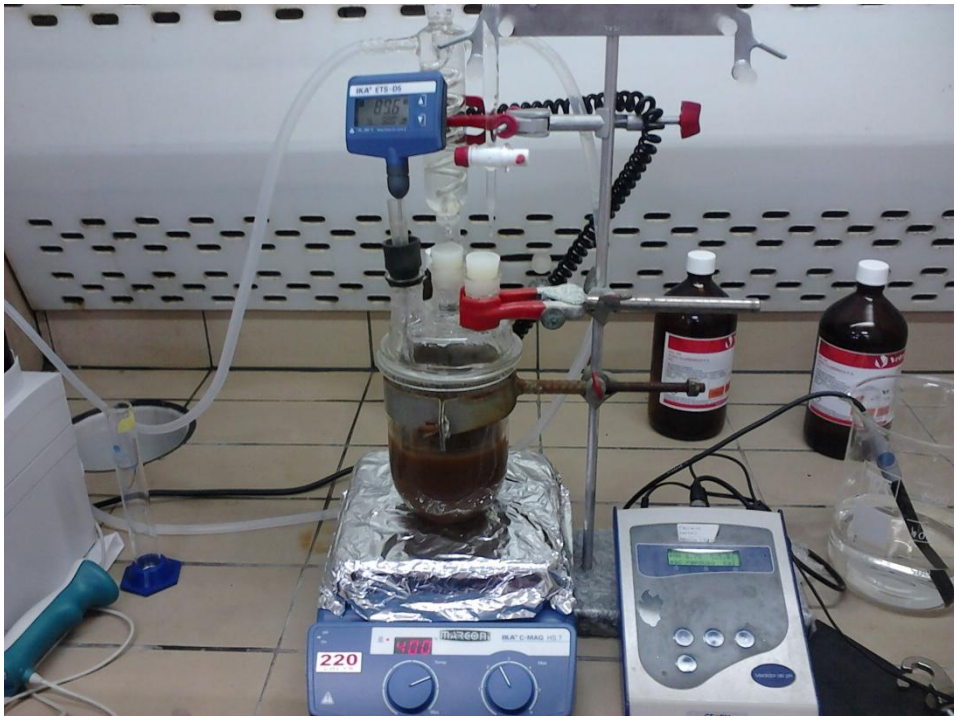


Figura 20. Reator usado nos testes do segundo grupo de experimentos.

O licor sintético com pH ajustado era aquecido e só depois de atingida determinada temperatura, uma solução mista de $KMnO_4$ 0,01 mol/L e Na_2CO_3 0,02 mol/L era adicionada por meio de uma dosadora automática visualizada na Figura 21. A

partir deste instante, passou-se a contar o tempo de hidrólise o qual foi uma das variáveis avaliadas no trabalho, sendo que cada tempo foi testado em ensaios diferentes.

Depois de transcorrido o tempo de reação, o pH final foi ajustado com Na_2CO_3 0,25 mol/L e o precipitado formado foi filtrado à vácuo com funil de Büchner à quente e lavado com água destilada. Assim como nos primeiros testes, esse filtrado foi submetido à análise das TRL e samário por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES).

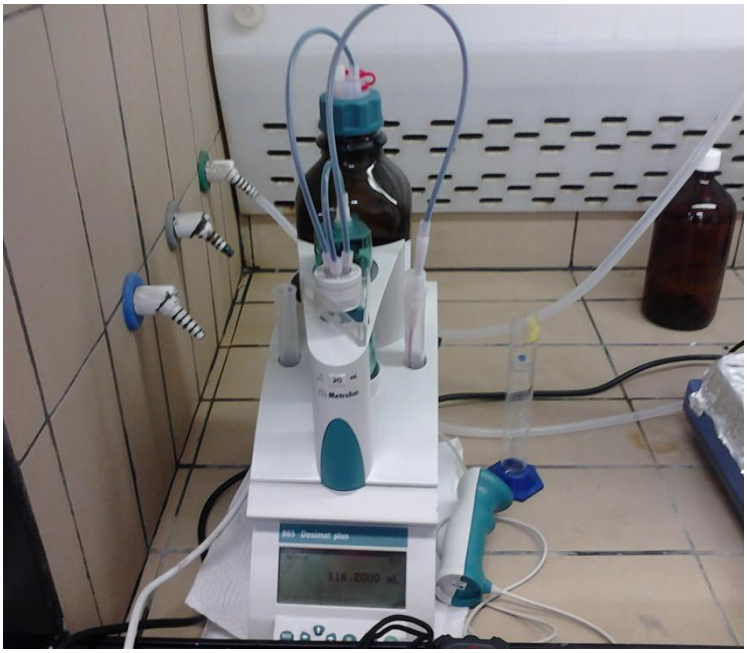


Figura 21. Dosadora automática para adição da solução mista $KMnO_4/Na_2CO_3$.

3.1.2 Testes com Ureia e Peróxido de Hidrogênio

A terceira série de testes foi realizada na mesma aparelhagem da segunda etapa, com um mini reator contendo um condensador e um termômetro em sistema fechado, como mostrado na Figura 20. Foi adicionado a esse reator, 300 mL do licor de TR 50g/L com o auxílio de uma proveta e de um funil.

O pH inicial do licor foi ajustado previamente em um béquer com agitação magnética com NaOH em estado sólido e uma determinada quantidade de ureia. Após esse ajuste, e com o licor já adicionado no mini reator, o sistema foi aquecido até temperatura de 70ºC e adicionado certo volume de peróxido de hidrogênio por gotejamento constante com o uso de um funil de separação.

Somente após a adição do H_2O_2, passou-se a contar o tempo da reação de hidrólise o qual foi variado em cada teste de acordo com a programação pré-estabelecida. Após transcorrido esse tempo reacional, o precipitado era filtrado à vácuo em funil de Büchner à quente e lavado com água destilada. Da mesma forma que os

testes anteriores, o filtrado foi submetido à análise das TRL por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES).

3.2 Separação do Lantânio - Didímio

Visando avaliar os parâmetros operacionais para separação do lantânio de um licor contendo as TRL na ausência do cério foram realizados testes, em escala de bancada, para o desenvolvimento de uma proposta de circuito de extração por solventes. O objetivo principal dessa operação unitária, nessa fase, é a extração do praseodímio e do neodímio para a fase orgânica, enquanto que o lantânio permanece no rafinado.

Para o início dos testes de extração por solventes foram preparadas as soluções orgânica e aquosa. A fase orgânica deve ser preparada com um extratante adequado na presença de um diluente, enquanto que a fase aquosa contem os óxidos diluídos em ácido clorídrico.

Assim como nos testes realizados para oxidação e precipitação de cério, foi preparado um licor sintético à quente de cloreto de terras raras. Porém para essa etapa, somente foram utilizados os óxidos do lantânio, praseodímio e neodímio também cedidos pela INB formando um licor de TRL isento de cério. A metodologia de preparo desse licor é a mesma apresentada no item 3.1, utilizando HCl 12,07 mol/L em excesso e com a formação da pasta dos óxidos com água destilada antes de transferir para o béquer em aquecimento e adicionar o ácido. Após a evaporação do HCl em excesso, a solução é transferida para um balão volumétrico e avolumada com água destilada.

Já a solução orgânica, apesar de apresentar um preparo mais simples, tem na escolha do extratante um dos pontos principais do êxito do trabalho. Ao todo foram testados quatro tipos de extratantes baseados na literatura dos trabalhos de Morais & Ciminelli (2003), Nair & Smutz (1966) e Banda & colaboradores (2012). Foram eles:

- D2EHPA (ácido di-2-etil-hexil fosfórico) fornecido pela RHODIA;
- P507 (ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil-éster), também conhecido comercialmente como Ionquest 801 e fornecido pela AODACHEM;
- Cyanex 272 (ácido bis 2,4,4-trimetilpentil fosfônico) fornecido pela CYTEC;
- Cyanex 923 também fornecido pela CYTEC, sendo uma mistura de quatro óxidos trialquil fosfina:
    - Óxido tri-hexil fosfina;
    - Óxido di-hexil-mono-octil fosfina;
    - Óxido di-octil-mono-hexil fosfina;
    - Óxido tri-octil fosfina.

O preparo da solução orgânica foi o mesmo para todos esses extratantes. Utilizando um balão volumétrico e um funil, eles foram diluídos em um querosene comercial (isoparafina) fornecido pela Ypiranga, com concentrações diferentes de

acordo com a programação de testes. Nas Figuras 22 e 23 podem-se observar as estruturas químicas de cada extratante apresentado.

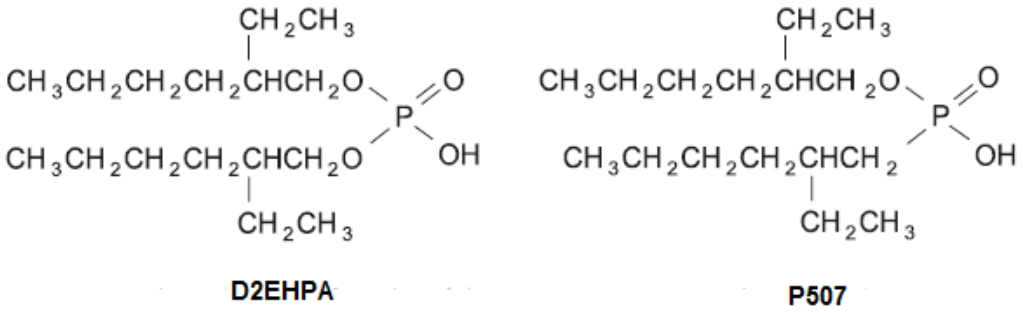


Figura 22. Estrutura molecular dos extratantes D2EHPA e P507, respectivamente.

Fonte: Morais & Ciminelli, 2003.

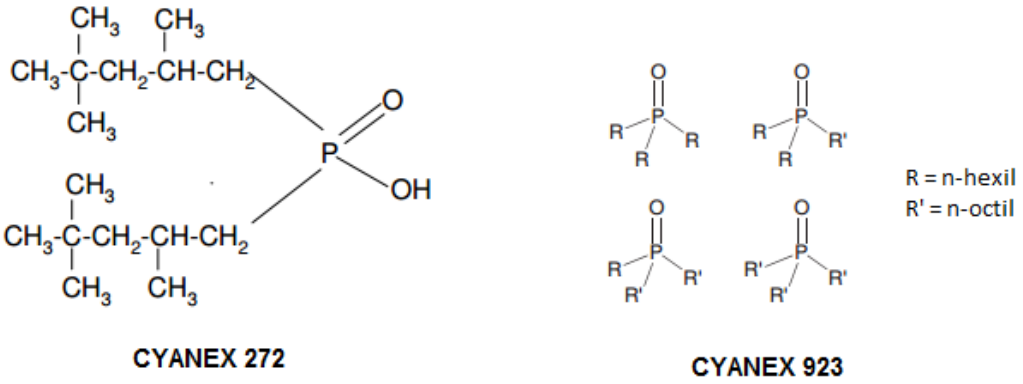


Figura 23. Estrutura molecular do Cyanex 272 e dos quatro componentes do Cyanex 923.

Fonte: www.cytec.com, acessado em jun/2014.

Depois do preparo do licor clorídrico de TRL (fase aquosa) e do extratante diluído em isoparafina (fase orgânica), foram realizados os testes de extração por solventes em escala de bancada. Os parâmetros operacionais estudados foram: pH da fase aquosa, tipo de extratante e concentração do extratante. Além do levantamento da isoterma de extração através do estudo da razão aquoso/orgânico (A/O) para o extratante P507, pois esse foi o mais efetivo na separação dos leves como será demonstrado nos resultados.

A metodologia utilizada nessa etapa foi a colocação das soluções aquosa e orgânica em um funil de separação com pH da fase aquosa, concentração do extratante e razão A/O estabelecidos de acordo com o teste realizado. Esse funil era colocado em uma placa agitadora por 15 minutos a 250 rpm e após o tempo decorrido, ele era colocado em repouso por 40 minutos.

Após o tempo de descanso, a fase aquosa de cada teste era retirado do funil para um recipiente coletor e enviado para análise dos elementos La, Pr e Nd por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES).

4. Resultados e Discussão

4.1 Oxidação e Precipitação Seletiva do Cério

Como já mencionado no item 3.1, foram realizados três tipos de testes diferentes para avaliar os parâmetros de separação do cério de um licor contendo TR por meio da sua oxidação para o estado tetravalente e posterior precipitação seletiva. Para efeito didático, esse item será dividido em três partes apresentando os resultados e as discussões de cada teste realizado.

A precipitação seletiva ocorre na forma de hidróxido de cério IV pelo fato do mesmo ser menos solúvel que o hidróxido das demais TR trivalentes. Enquanto que o $Ce(OH)_4$ tem o produto de solubilidade (Kps) na ordem de grandeza de 10^{-54}, os $TR(OH)_3$ tem Kps na ordem de 10^{-22}. O procedimento foi feito por meio da adição de uma base fraca juntamente com um oxidante forte.

4.1.1 Testes com $KMnO_4$ e Na_2CO_3 em sistema aberto

Um dos parâmetros que influencia fortemente na separação do cério do licor clorídrico é o pH. As equações (27) e (28) demonstram as duas principais reações que ocorrem com a adição do permanganato do licor clorídrico.

$$3\,Ce^{3+} + MnO_4^- + 4\,H^+ \leftrightarrow 3\,Ce^{4+} + MnO_2 + 2\,H_2O \quad (27)$$

$$2\,MnO_4^- + 8\,H^+ + 6\,Cl^- \leftrightarrow 3\,Cl_2 + 2\,MnO_2 + 4\,H_2O \quad (28)$$

A equação (27) representa a oxidação do cério trivalente em cério tetravalente pelo MnO_4^-, sendo essa a equação de interesse. Já a equação (28) representa a possibilidade desse oxidante transformar os íons cloreto em Cl_2. Para evitar a competição entre essas duas equações, o pH e consequentemente a concentração de íons Cl^- na solução de terras raras deve ser controlado.

Por isso, foram realizados testes preliminares com um licor contendo somente cério para analisar o efeito do pH. Esses testes iniciais confirmaram a informação que consta na literatura de que o melhor pH inicial do licor para oxidar e precipitar o cério é 3,0 (Abreu & Morais, 2010). Para valores de pH menores que um, o consumo de permanganato aumentou devido a oxidação dos íons cloreto como demonstrado na equação (28).

O tempo de reação também foi investigado previamente com o mesmo licor contendo somente cério. O tempo começava a ser registrado quando todos os reagente

eram adicionados, o pH ajustado e a agitação cessada. Foram testados os seguintes tempos de decantação:

- 15 minutos
- 30 minutos
- 45 minutos
- 60 minutos
- 90 minutos

Com 15 minutos, o cério já era todo precipitado, e está de acordo com o obtido por Abreu & Morais (2010), e esse foi o tempo utilizando para os outros ensaios. Além dessas variáveis, outros testes foram realizados utilizando esse sistema com o licor contendo todas as TR para avaliar outros parâmetros e comparar com a literatura. Foram eles:

- Excesso estequiométrico da solução de $KMnO_4$
- Concentração dos reagentes $KMnO_4$ e Na_2CO_3
- pH inicial
- pH final

Porém, os resultados encontrados nessa fase de testes não foram consistentes, pois não apresentaram eficiência de separação do cério com valores precipitados desse elemento inferiores a 30%, e baixa seletividade já que ocorreu a precipitação de outros TR impossibilitando a separação.

4.1.2 Testes com $KMnO_4$ e Na_2CO_3 em sistema fechado

Com isso, buscou-se outra metodologia para separação do cério e inspirada no trabalho de Awwal & Figueiras (1988) programou-se um grupo de experimentos utilizando o esquema apresentado nas Figuras 20 e 21. Neste, trabalhou-se em sistema fechado, altas temperaturas e adição de uma solução mista de $KMnO_4$ com Na_2CO_3. Os seguintes parâmetros foram estudados:

- Temperatura de hidrólise (30°C, 60°C e 90°C)
- Tempo de hidrólise (1, 2, 3 e 4 horas)
- pH inicial do licor (1, 2, 3 e 4)
- pH de filtração (2,0 ; 2,5 ; 3,0 e 3,5)

Os testes foram feitos em duplicata ou triplicata e os resultados apresentados ao longo do trabalho representa a média entre valores encontrados. Em todos eles, variou-se um dos parâmetros mantendo os outros três fixos baseados na literatura, sendo esses parâmetros visualizados na tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros fixos utilizados nos testes com $KMnO_4/Na_2CO_3$.

Temperatura de Hidrólise	Tempo de Hidrólise	pH inicial	pH de filtração
90°C	4 horas	3	2,5

4.1.2.1 Análise da temperatura de hidrólise

Enquanto que no primeiro grupo de testes baseado no trabalho de Abreu & Morais (2010), a temperatura não era uma variável sendo os testes sempre realizados a 25 ± 1 °C, nessa fase foram testadas três escalas de temperatura controladas por um termômetro digital acoplado no mini reator.

A Tabela 7 apresenta a média dos resultados dos ensaios realizados para avaliação da temperatura de hidrólise no sistema. Na Figura 24 pode ser visualizado que a mudança na temperatura exerce pouca influência na precipitação do cério, pois nos três ensaios foram alcançados quase 100% de cério recuperado. Porém, na questão da seletividade ao precipitar outros elementos, a temperatura de 90°C se mostrou ser a mais eficiente, principalmente na separação em relação ao elemento samário.

Esse valor coincide com o encontrado na literatura por Awwal & Figueiras (1988) como melhor temperatura para a reação. As precipitações dos hidróxidos das outras TR atingiram valores em torno de 10%.

Tabela 7. Média da porcentagem de precipitado em diferentes temperaturas.

		TEMPERATURA DE HIDRÓLISE		
		30 °C	60 °C	90 °C
% Precipitação	La	13,62	28,45	7,52
	Ce	99,01	99,37	99,99
	Pr	16,82	28,16	12,51
	Nd	21,38	31,94	14,34
	Sm	46,53	55,13	12,50
	Gd	25,70	32,62	12,44

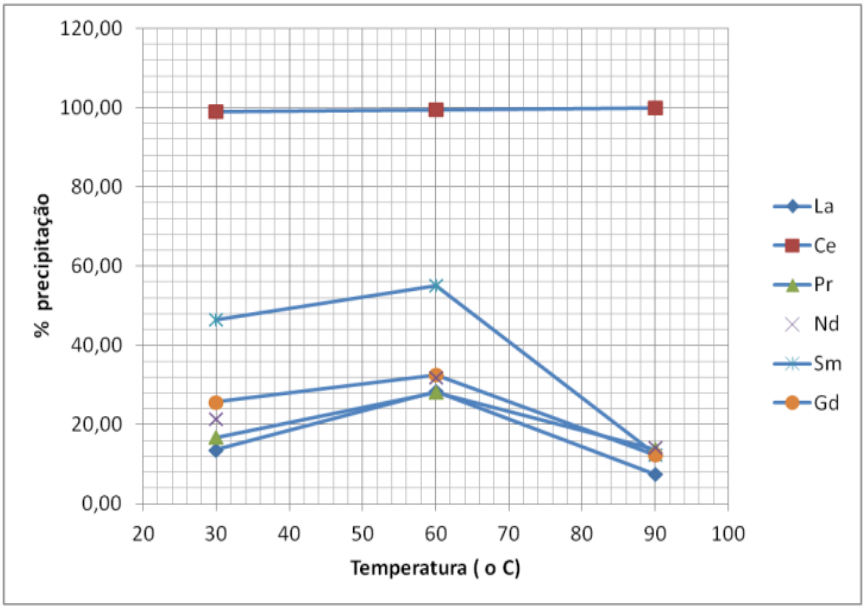


Figura 24. Precipitação das TR em função da Temperatura (°C) – Teste $KMnO_4/Na_2CO_3$.

4.1.2.2 Análise do tempo de hidrólise

Nesse sistema mais complexo que engloba a segunda etapa de testes, o tempo de hidrólise foi uma variável com valores maiores em comparação com o tempo de decantação observado na primeira fase de testes.

Assim como no caso da temperatura de hidrólise, na faixa de tempo de hidrólise estudada não foi observada diferença considerável na precipitação do cério alcançando quase 100% de cério recuperado em todos os quatro ensaios, como pode ser visto na Figura 25. Entretanto, no tempo de hidrólise de 3 horas, observa-se um aumento da co-precipitação de outras TR.

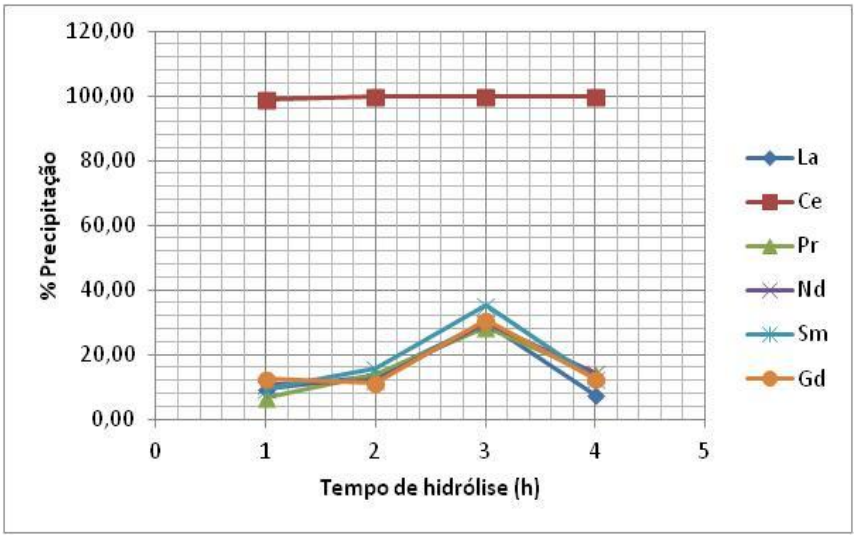


Figura 25. Precipitação das TR em função do Tempo de Hidrólise em horas – Teste $KMnO_4/Na_2CO_3$.

Na Tabela 8 são apresentadas a média dos resultados encontrados em cada teste. Observa-se que o melhor tempo de reação é o de duas horas, pois com este tempo de hidrólise foi possível alcançar 99,99% de cério recuperado.

Tabela 8. Média da porcentagem de precipitado em diferentes tempos de hidrólise.

		TEMPO DE HIDRÓLISE			
		1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
% Precipitação	La	9,26	13,54	29,80	7,52
	Ce	98,94	99,99	99,99	99,99
	Pr	6,87	14,03	28,36	12,51
	Nd	10,82	12,00	29,60	14,34
	Sm	9,26	15,74	35,18	12,50
	Gd	12,57	11,00	30,58	12,44

4.1.2.3 Análise do pH inicial do licor

A investigação do efeito do pH para avaliar a precipitação seletiva das terras raras na solução clorídrica exige um controle rigoroso do mesmo. Para soluções extremamente ácidas com pH próximo de zero, a reação de formação do Cl_2 demonstrada na equação (28) é favorecida ocorrendo a diminuição da eficiência da oxidação do cério e aumento do consumo dos reagentes.

Na Tabela 9 e na Figura 26 são apresentadas a média dos resultados encontrados para essa etapa de testes. Para um pH inicial igual a um, a precipitação do cério é incompleta devido ao fator mencionado no parágrafo acima. A partir do pH inicial igual a dois observa-se a quase totalidade da precipitação do cério que estava presente no licor clorídrico.

Tabela 9. Média da porcentagem de precipitado em diferentes pHs iniciais do licor.

		pH inicial do licor			
		1	2	3	4
% Precipitação	La	18,67	25,52	7,52	0,00
	Ce	87,24	99,99	99,99	99,99
	Pr	17,61	24,77	12,51	0,00
	Nd	15,51	27,24	14,34	1,44
	Sm	22,21	28,70	12,50	9,26
	Gd	13,09	27,43	12,44	0,00

Analisando sob o ponto de vista da seletividade, conforme se aumenta o pH inicial, diminui-se a precipitação dos hidróxidos dos outros elementos trivalentes facilitando a separação e posterior purificação. Com pH inicial igual a 4 mantendo os outros parâmetros fixos de acordo com a literatura de Awaal & Figueiras de 1988 (Temperatura = 90°C, Tempo = 4 horas e pH de filtração = 2,5), consegue-se alcançar

valores quase nulos de precipitados terras raras (III) e 99,99% de remoção de Ce (IV) por precipitação.

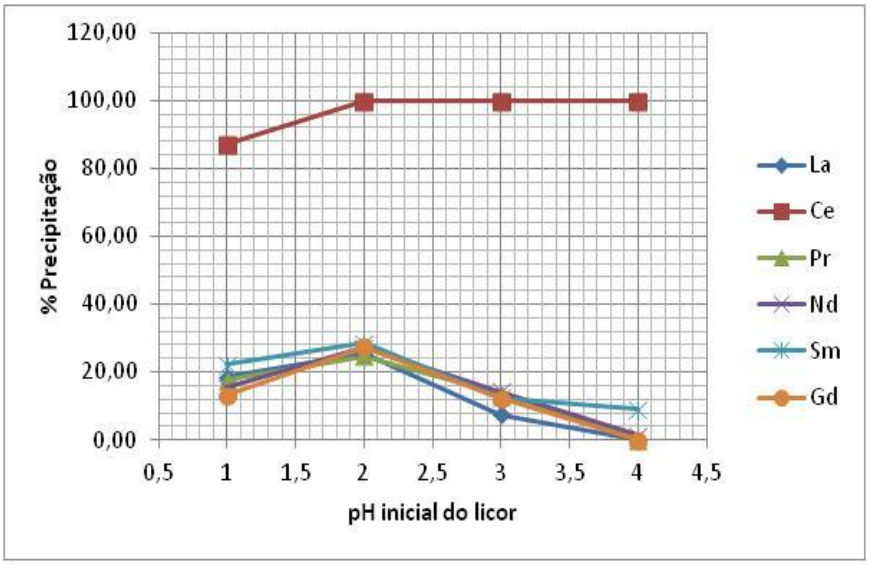


Figura 26. Precipitação das TR em função do pH inicial do licor – Teste $KMnO_4$ Na_2CO_3.

4.1.2.4 Análise do pH de filtração

Os resultados do pH final de filtração estão resumidos na Tabela 10 e no gráfico da Figura 27. A partir do valor de pH final igual a 2,5 consegue-se uma boa recuperação do cério corroborando os resultados encontrados por Awaal & Figueiras (1988), onde obtiveram os melhores resultados de pH entre 2,5 e 3,5.

Em relação à precipitação dos outros elementos, os resultados indicam que o melhor pH de filtração é igual a 3,5 apresentando valores inferiores a 10% de precipitados de TR trivalentes.

Tabela 10. Média da porcentagem de precipitado em diferentes pHs de filtração.

		pH DE FILTRAÇÃO			
		2	2,5	3	3,5
% Precipitação	La	0,00	7,52	14,39	6,68
	Ce	97,20	99,99	99,99	99,99
	Pr	0,00	12,51	10,44	6,86
	Nd	0,00	14,34	17,85	8,47
	Sm	0,00	12,50	15,73	9,25
	Gd	0,00	12,44	17,17	8,80

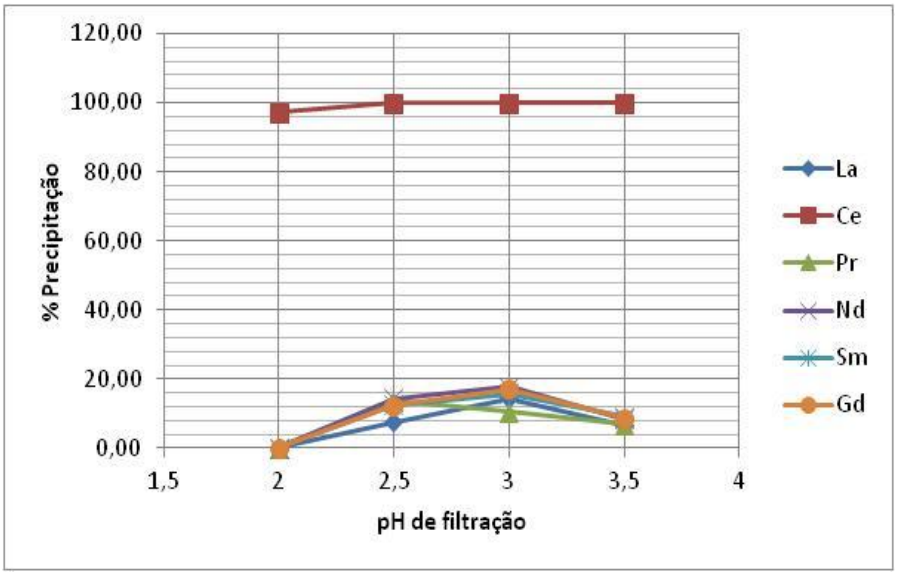


Figura 27. Precipitação das TR em função do pH de filtração - Teste $KMnO_4/Na_2CO_3$.

4.1.3 Testes com Ureia e H_2O_2 em sistema fechado

Essa terceira etapa de testes foi realizada utilizando o mesmo aparato experimental da etapa anterior mostrado na Figura 20. Para a determinação das melhores condições de precipitação seletiva dos hidróxidos de cério IV, por hidrólise de ureia e uso de peróxido de hidrogênio como oxidante, foram investigadas as seguintes variáveis:

- Temperatura de hidrólise (85°C, 90°C e 95°C)
- Tempo de hidrólise (2, 3, 4 e 5 horas)
- pH inicial do licor (2,0 ; 2,5 ; 3,0 e 3,5)
- Relação Ureia/TR_2O_3 (1, 2, 3 e 4)
- Relação H_2O_2/TR_2O_3 (1, 2, 3 e 4)

Assim como no teste realizado com o par $KMnO_4/Na_2CO_3$, em cada ensaio foi variado um dos parâmetros e mantendo-se os outros quatro fixos de acordo com a literatura (Umeda & Abrão, 1975), sendo eles apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros fixos de acordo com a literatura (Umeda & Abrão, 1975).

Temperatura de Hidrólise	Tempo de Hidrólise	pH inicial	Relação Ureia/TR_2O_3	Relação H_2O_2/TR_2O_3
90 °C	4 horas	2,0	3,0	3,0

Os resultados desses testes para avaliação dos parâmetros mencionados acima podem ser visualizados nas Figuras 28 a 32. Esses reagentes se mostraram capazes de remover os elementos de terras raras do licor clorídrico por precipitação, já que em grande parte dos ensaios a porcentagem de precipitação foi superior a 50%. Porém, nas

condições avaliadas, não se mostraram seletivos em relação ao cério, impossibilitando a separação. Os parâmetros que apresentaram cério recuperado acima de 90% foram:

- Temperatura: 90°C
- Tempo de hidrólise: 5 horas
- pH inicial: 3,0
- Relação Ureia/TR_2O_3: 4,0
- Relação H_2O_2/Tr2O3: 4,0

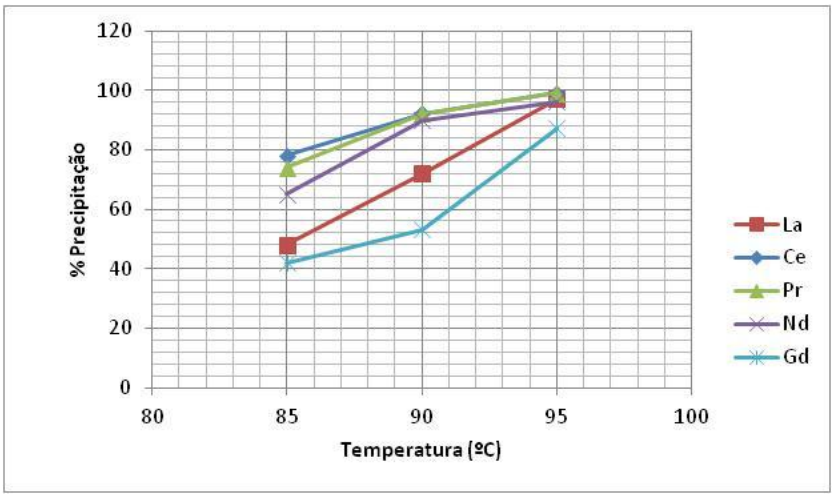


Figura 28. Precipitação das TR em função da Temperatura para o par Ureia/H_2O_2.

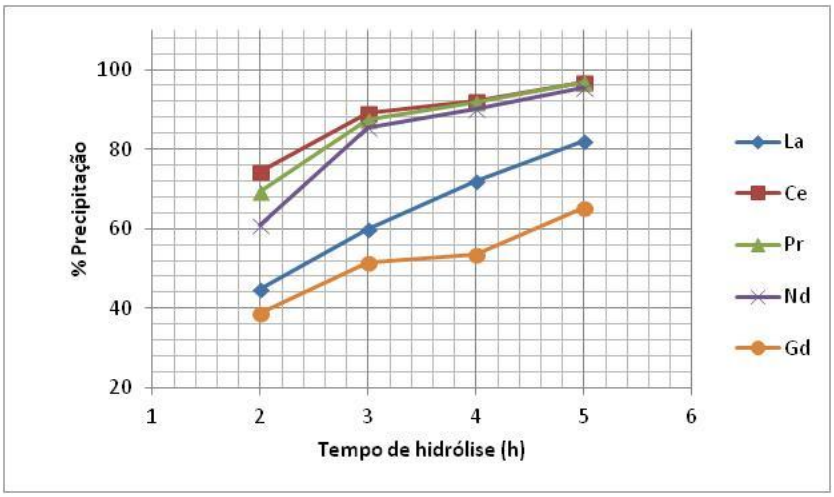


Figura 29. Precipitação das TR em função do Tempo para o par Ureia/H_2O_2.

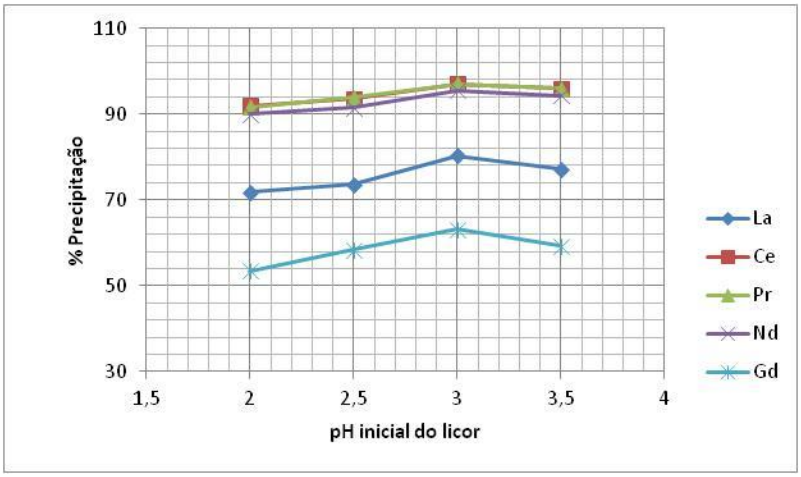


Figura 30. Precipitação das TR em função do pH inicial para o par Ureia/H_2O_2.

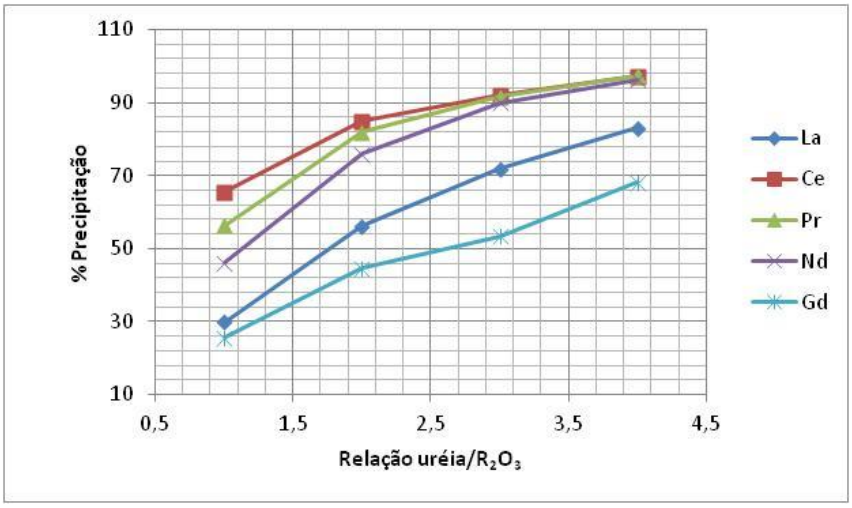


Figura 31. Precipitação das TR em função da Relação Ureia/TR_2O_3.

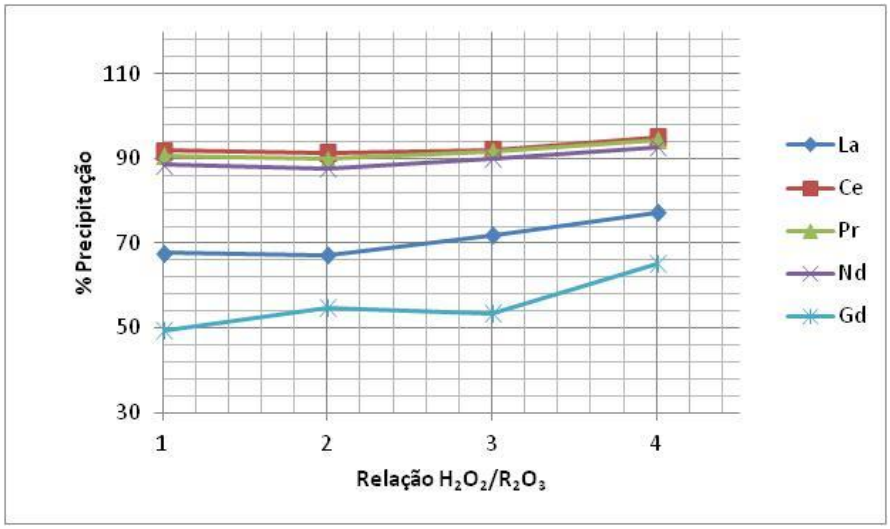


Figura 32. Precipitação das TR em função da Relação H_2O_2/TR_2O_3.

A elevada concentração das outras terras raras no precipitado obtido com a mistura ureia/H_2O_2 pode ser explicado pelo fato da elevação do pH durante a hidrólise devido à liberação de amônia no sistema. A hidrólise da ureia é iniciada em temperaturas próximas de 90°C e pode ser visualizada na reação demonstrada na equação (29).

$$(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2\,NH_3 + CO_2 \qquad (29)$$

Essa liberação de amônia eleva o pH do sistema favorecendo não só a precipitação do hidróxido de cério (IV) como também a precipitação das outras terras raras trivalentes. Essas reações estão demonstradas nas equações (30) e (31).

$$4\,NH_3 + 4\,H_2O + Ce^{4+} \rightarrow Ce(OH)_4 + 4\,NH_4^+ \qquad (30)$$

$$3\,NH_3 + 3\,H_2O + TR^{3+} \rightarrow TR(OH)_3 + 3\,NH_4^+ \qquad (31)$$

A Tabela 12 resume os valores de pHs de precipitação dos hidróxidos de terras raras leves em meio cloreto demonstrando que o aumento do pH do sistema para valores acima de 7,0 favorece a precipitação desses elementos trivalentes.

Tabela 12. Valores de pH de precipitação dos hidróxidos em meio cloreto.

	La (III)	Ce (III)	Pr (III)	Nd (III)	Ce(IV)
pH de precipitação	8,03	7,41	7,05	7,03	Próximo de 2,0

Fonte: Abrão, 1994.

4.2 Separação do Lantânio – Didímio

Foram realizados diversos experimentos em escala laboratorial utilizando a técnica de extração por solventes na forma definida no item 3.2, sendo a grande maioria dos ensaios realizados em duplicata, para avaliação dos parâmetros que possibilitam a separação do lantânio do licor de TRL sem o elemento cério. A Figura 33 mostra uma batelada de testes realizada nos funis de separação durante a etapa de decantação. Para o estudo da separação do lantânio-didímio, foram avaliados os extratantes D2EHPA, P507, Cyanex 272 e Cyanex 923. Em uma primeira etapa, foi avaliada a influência do pH. Em seguida, a influência da concentração dos extratantes e por fim, a razão A/O para o levantamento da Isoterma de Extração usando o extratante P507.

Figura 33. Aparelhagem usada nos testes de extração por solventes em bancada.

Os extratantes Cyanex 272 e do Cyanex 923 não apresentaram eficiência na separação do lantânio do didímio, sendo os ensaios detalhados no item 4.2.1.

Já com os reagentes D2EHPA e P507 foram obtidos melhores resultados, sendo estes usados para levantar parâmetros que facilitem o estudo para a separação dos elementos e a montagem de um circuito de extração líquido-líqudo. Ambos extratantes são propensos a formar dímeros através de ligações de hidrogênio geralmente representadas por $(HA)_2$ ou H_2A_2, onde A representa a forma desprotonada.

4.2.1 Ensaios com Cyanex 272 e Cyanex 923

Os ensaios realizados com os reagentes Cyanex 272 e Cyanex 923 não foram usados para levantamento dos parâmetros de extração por solventes para o corte lantânio-praseodímio por apresentaram baixa eficiência de separação lantânio-didímio.

Ambos os extratantes apresentaram baixa capacidade de carregamento e baixo coeficiente de distribuição. A Figura 34 apresenta os resultados da extração, realizados com pH inicial da fase aquosa igual a 2,0 e variando a concentração do extratante orgânico. O eixo das abscissas mostra a concentração do Cyanex 272 em % v/v e o eixo das ordenadas mostra a % extraída de cada elemento para a fase orgânica.

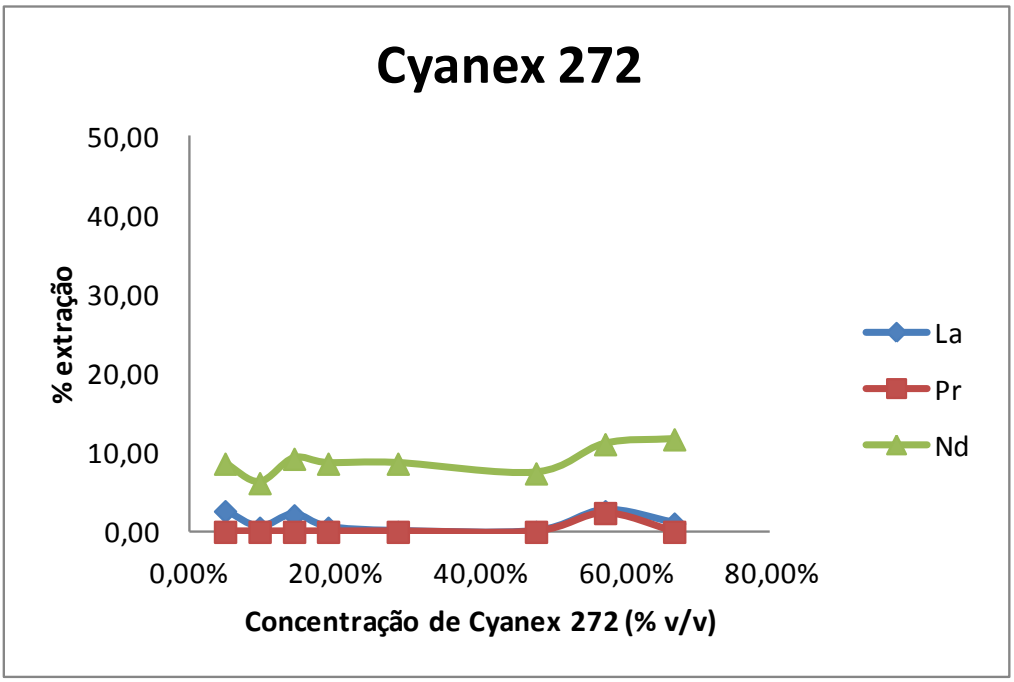


Figura 34. Influência da concentração de Cyanex 272 na extração das TRL – Condições: Temperatura 25°C e pH inicial do licor igual a 2,0.

Percebe-se que os elementos lantânio e praseodímio ficam quase em sua totalidade no rafinado, e o neodímio consegue ser extraído no máximo 11% somente em concentrações elevadas de extratante, maiores que 60% v/v (1,90 mol/L) apresentando, portanto uma capacidade de carregamento irrelevante. Outros ensaios utilizando valores de pH menos ácidos foram também realizados, no entanto os resultados de extração continuaram baixos.

A explicação da baixa porcentagem de extração por esses reagentes pode estar associada a maior dificuldade de dissociação do H^+ presente na hidroxila do extratante. O Cyanex 272, por exemplo, só apresenta dois oxigênios ligados ao fósforo e seu pKa é igual 6,2 consideravelmente mais alto que o do D2EHPA (pKa = 1,5) e do P507 (pka= 2,1). O esclarecimento desses fatores será explicado de forma mais detalhada no item 4.2.2.

Para o caso do Cyanex 923, além do fato do baixo coeficiente de distribuição que também foi observado, houve outro problema durante a extração por solvente nesses ensaios realizados em bancada. Foi notada a formação de uma emulsão durante o processo de decantação para todos os testes com concentração de extratante superior a 30% v/v (0,75 mol/L), impossibilitando assim a separação de fases. A Figura 35 mostra visualmente o aspecto da emulsão formada.

Figura 35. Formação de emulsão impossibilitando a separação de fases.

4.2.2 Influência do pH

O efeito do pH na extração de lantânio, praseodímio e neodímio foram testados com os extratantes D2EHPA e P507 e os resultados estão demonstrados nas Figuras 36 e 37, onde o eixo das abscissas representa o pH inicial da fase aquosa e o eixo das ordenadas representa a porcentagem de cada elemento extraída para a fase orgânica. A concentração do extratante na fase orgânica em toda varredura do pH foi mantida constante em 20% v/v (0,60 mol/L para o D2EPHA e 0,62 mol/L para o P507), usando-se a relação A/O de 1/1.

A influência do P507, representado na Figura 36, foi avaliada entre os valores de pH 1,0 e 3,6. Foi observado um aumento da porcentagem extraída dos elementos Pr e Nd com o aumento do pH até o valor 2,5. Após esse valor, a extração apresenta uma leve queda nas porcentagens de extração desses dois elementos.

O extratante P507 se mostrou também bastante seletivo para separação do lantânio – didímio, já que para toda a faixa de pH estudada os valores extraídos de lantânio são irrelevantes sendo menores que 0,02% (limite de detecção da análise). Já em relação à separação do praseodímio e do neodímio não foram alcançados altos valores de extração nessa escala laboratorial, sendo o máximo conseguido no pH 2,5 de 25,81% e 29,41% respectivamente.

Esse efeito pode ser observado também, analisando-se os resultados apresentados na Tabela 13. Nesta, verifica-se os valores de porcentagem de extração para o pH 2,0 e para o pH 2,5. A grande diferença entre os valores de extração (7,14% e 25,81%) para o Pr e (14,14% e 29,41%) para o Nd indica que é necessário um controle do pH muito eficaz na etapa de extração utilizando esse reagente.

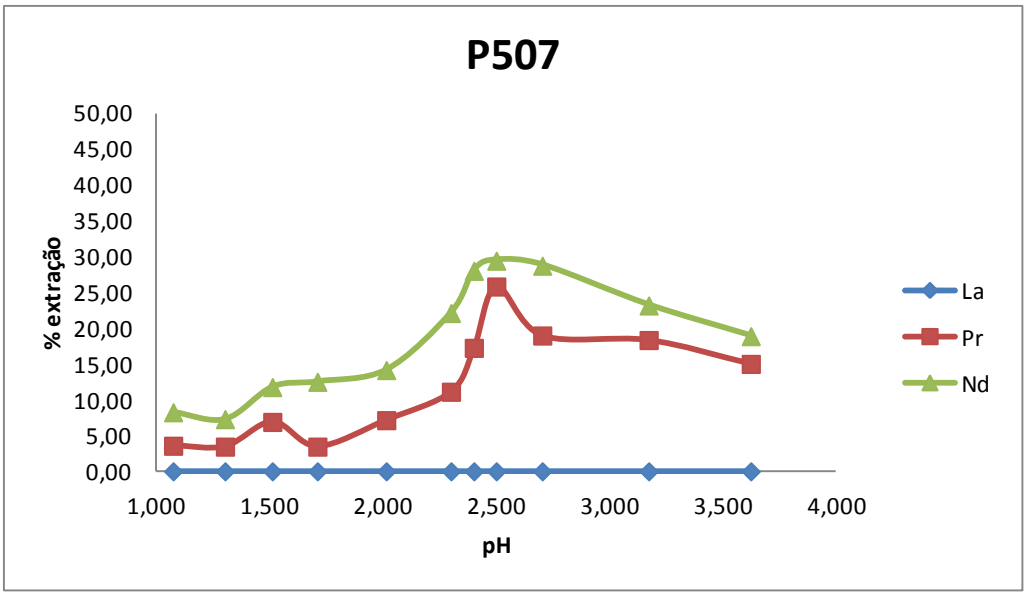


Figura 36. Efeito do pH na extração das TRL usando o P507 como extratante.

Tabela 13. Comparação da extração do P507 entre os valores de pH 2,0 e 2,5.

		pH da fase aquosa	
		2,0	**2,5**
% extraída	**La**	0,00%	0,00%
	Pr	7,14%	25,81%
	Nd	14,14%	29,41%

Já a Figura 37, demonstra a influência do D2EHPA na extração das terras raras leves onde foram realizados ensaios entre os valores de pH 0,75 e 3,6. Foi observada uma oscilação muito pequena entre os valores analisados dos três elementos principalmente para o lantânio que permaneceu na faixa entre 12-19% de extração e para o praseodímio que permaneceu na faixa entre 25-31% de extração. Para o caso do neodímio, a porcentagem de extração atingiu oscilações um pouco maiores variando entre 31-46%. Ainda assim, a sensibilidade do controle de pH se mostrou maior para o P-507.

Ainda em comparação com o P507, consegui-se uma maior porcentagem de extração total com o D2EHPA atingindo valores de 46% para Nd e 31 % para o Pr, enquanto que o P507 não alcançou 30% para nenhum dos elementos na faixa de pH estudada.

Esse fato pode ser explicado pela teoria HSAB do inglês *hard and soft acid and bases* traduzido para ácidos e bases duros e moles de Pearson (1963). Essa teoria diz que ácidos duros preferem se ligar a bases duras, e ácidos moles preferem se ligar a bases moles. Sendo, os íons lantanídeos (Ln^{3+}) ácidos duros com elevada carga e

dificilmente polarizáveis interagem mais facilmente com bases duras que contêm átomos eletronegativos, doadores de pares de elétrons como F, O e N. Supõe-se que a simetria dos quatro átomos de oxigênio ao redor do fósforo no D2EHPA forma uma base conjugada mais dura que a base conjugada do P507 que só contêm três oxigênios em torno do fósforo, como pode ser visulizado na Figura 22.

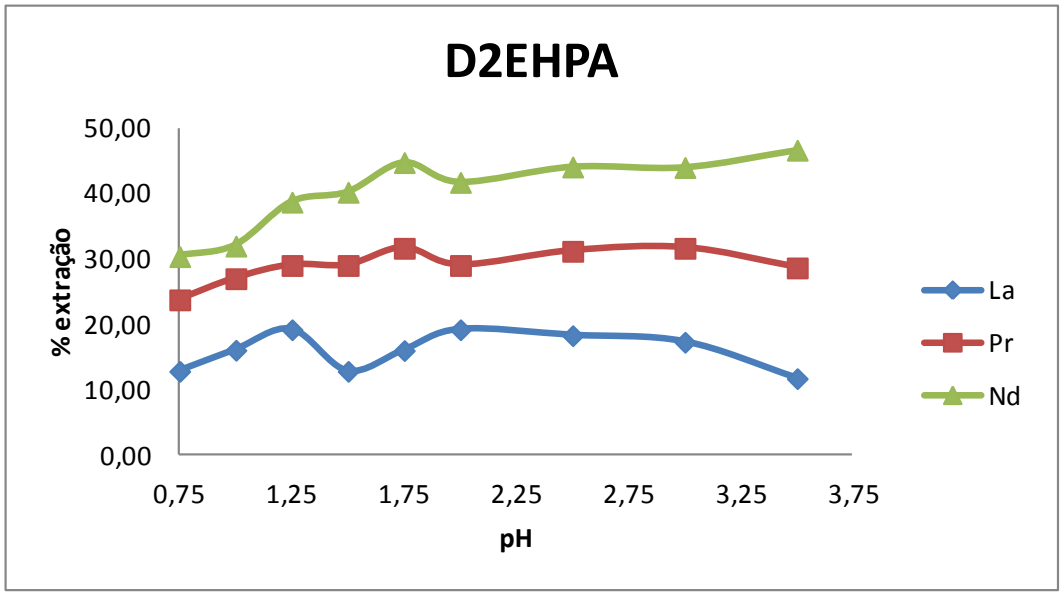


Figura 37. Efeito do pH na extração das TRL usando o D2EHPA como extratante.

Outra explicação para isso é o fato do grupo fosfórico do D2EHPA que contêm quatro oxigênios apresentar uma maior facilidade de liberar o H^+ do que o grupo fosfônico do P507 que contêm apenas três oxigênios tornando assim o D2EHPA mais ativo na interface aquoso-orgânica. Isso pode ser explicado, inclusive, pela constante de dissociação do D2EHPA ser maior que do P507, sendo seus valores do pKa igual 3,2 e 4,7 a 20°C respectivamente (Yong & Colaboradores, 2010).

No entanto, esse extratante se mostrou consideravelmente menos seletivo para a separação lantânio-didímio, pois em todos os valores de pH estudados foram extraídos porções significativas de lantânio na fase orgânica ao invés da permanência total dele no rafinado. A interpretação desse fato pode ser explicada pelas mesmas teorias do fato da base conjugada do D2EHPA ser mais dura e por este ser um ácido mais forte extraindo todos os elementos inclusive o lantânio.

As Tabelas 14 e 15 demonstram os resultados em função de dois parâmetros importantes na extração por solventes: razão de distribuição (D) e o fator de separação (α). Como representado nas equações (17) e (19), o D é calculado pela razão entre a concentração da espécie que passou para a fase orgânica e a concentração da espécie que permaneceu na fase aquosa, enquanto que o α entre os elementos lantânio e praseodímio, por exemplo, é a razão entre o D do Pr e o D do La.

Tabela 14. Razão de Distribuição e Fator de Separação do teste do pH usando o P507.

pH	Razão de Distribuição (D)			Fator de Separação (α)	
	La	Pr	Nd	α Pr/La	α Nd/Pr
1,0	0,00	0,037	0,090	-	2,43
1,3	0,00	0,036	0,078	-	2,19
1,5	0,00	0,074	0,133	-	1,80
1,7	0,00	0,036	0,143	-	4,00
2,0	0,00	0,077	0,165	-	2,14
2,3	0,00	0,125	0,284	-	2,27
2,4	0,00	0,208	0,389	-	1,87
2,5	0,00	0,348	0,417	-	1,20
2,7	0,00	0,229	0,403	-	1,76
3,0	0,00	0,220	0,301	-	1,37
3,6	0,00	0,173	0,231	-	1,34

Tabela 15. Razão de Distribuição e Fator de Separação do teste do pH usando o D2EHPA.

pH	Razão de Distribuição (D)			Fator de Separação (α)	
	La	Pr	Nd	α Pr/La	α Nd/Pr
0,75	0,146	0,310	0,435	2,13	1,40
1,0	0,190	0,368	0,469	1,94	1,27
1,3	0,236	0,407	0,630	1,72	1,55
1,5	0,146	0,407	0,671	2,79	1,65
1,7	0,189	0,462	0,808	2,44	1,75
2,0	0,236	0,407	0,714	1,72	1,75
2,5	0,223	0,451	0,786	2,03	1,74
3,0	0,208	0,462	0,784	2,22	1,70
3,6	0,132	0,400	0,872	3,04	2,18

No caso do uso do extratante P507 (Tabela 14), como já visualizado na Figura 36 o lantânio permaneceu quase que 100% no rafinado, passando quantidades irrelevantes desse elemento para a fase orgânica. Portanto, os valores de razão de distribuição para esse elemento tendem a zero e, consequentemente, o fator de separação entre ele e o praseodímio tende a infinito. Além do fato da natureza do extratante, essa separação ainda é facilitada devido à retirada do cério previamente por oxidação e precipitação seletiva.

Para o caso do uso do D2EHPA como extratante (Tabela 15), esse fator de separação (α Pr/La) é extremamente baixo variando entre 1,72 e 3,04 como já era esperado depois da análise e discussão da Figura 37. Também era previsto os baixos valores de fator de separação entre o neodímio e praseodímio ratificando a grande

semelhança entre esses dois elementos e a consequente dificuldade de separação. Nessa batelada de experimentos sobre a influência do pH, o α Nd/Pr se manteve na maioria dos casos entre 1,0 e 2,5 para ambos os extratantes.

Após a análise dos gráficos de porcentagem de extração e dos valores de fatores de separação e razões de distribuição, confirma-se o pH ideal de trabalho encontrado na literatura para o extratante P507 como sendo 2,5 onde foi obtido o maior D do Pr (0,348) e o maior D do Nd (0,417), indicando que esse pH foi o que resultou na maior quantidade de extração desses dois elementos para a fase orgânica permanecendo todo o La no rafinado. Portanto, esse foi o pH utilizado nos ensaios subsequentes realizados ao longo desse trabalho.

4.2.3 Influência da Concentração do Extratante

O efeito da concentração dos extratantes P507 e D2EHPA na fase orgânica para a extração de lantânio, praseodímio e neodímio foram testados e os resultados estão demonstrados nas Figuras 38 e 39, onde o eixo das abscissas representa a concentração do extratante em % v/v e o eixo das ordenadas representa a porcentagem de quanto foi extraído para a fase orgânica de cada elemento. O pH da fase aquosa utilizado nesses testes foi o de 2,5 e a relação A/O foi de 1/1.

A Figura 38 demonstra a influência do P507 na extração das TRL variando a concentração desse extratante entre 5 e 50% v/v (0,18 mol/L e 1,55 mol/L). Observou-se uma elevação da porcentagem extraída dos elementos praseodímio e neodímio conforme se aumentou a concentração do P507 na fase orgânica. O valor máximo recuperado ocorreu na concentração mais alta de P507 testada (50% v/v) atingindo valores extraídos de 32,76% para o Pr e 42,50% para o Nd. Da mesma forma que ocorreu nos ensaios com variação do pH, o lantânio permaneceu quase 100% no rafinado em toda a faixa estudada de concentração do P507 no orgânico. Esse fato ratifica a boa seletividade desse extratante para a separação das TRL, e seu consequente bom aproveitamento para o corte lantânio/didímio.

Para o caso do D2EHPA, a Figura 39 demonstra a porcentagem de extração em função da concentração desse extratante na fase orgânica a qual também foi variada entre 5 e 50% v/v (0,15 mol/L e 1,51 mol/L). Assim como ocorreu nos testes com P507, foi observado um acréscimo na porcentagem extraída dos elementos conforme se elevou a concentração de D2EHPA. O máximo valor de praseodímio e de neodímio recuperados para a fase orgânica também ocorreu na concentração de 50% v/v, porém para esse extrantante foram extraídas amplitudes maiores desses elementos. (50% de Pr e 58,33% de Nd). Como já era esperado, depois dos resultados analisados para os ensaios de variação do pH, o lantânio também foi extraído em porcentagens consideráveis (entre 7,01% e 14,29%) ao longo desses testes variando-se a concentração de D2EHPA, dificultando assim a separação das TRL através do uso desse extratante.

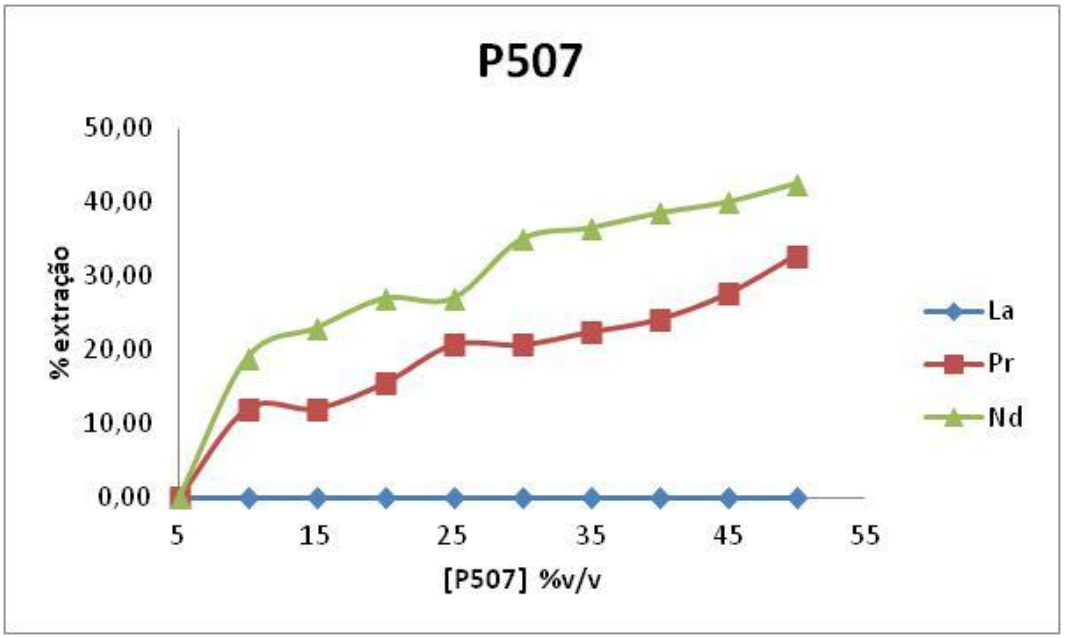


Figura 38. Efeito da concentração do P507 na extração das TRL.

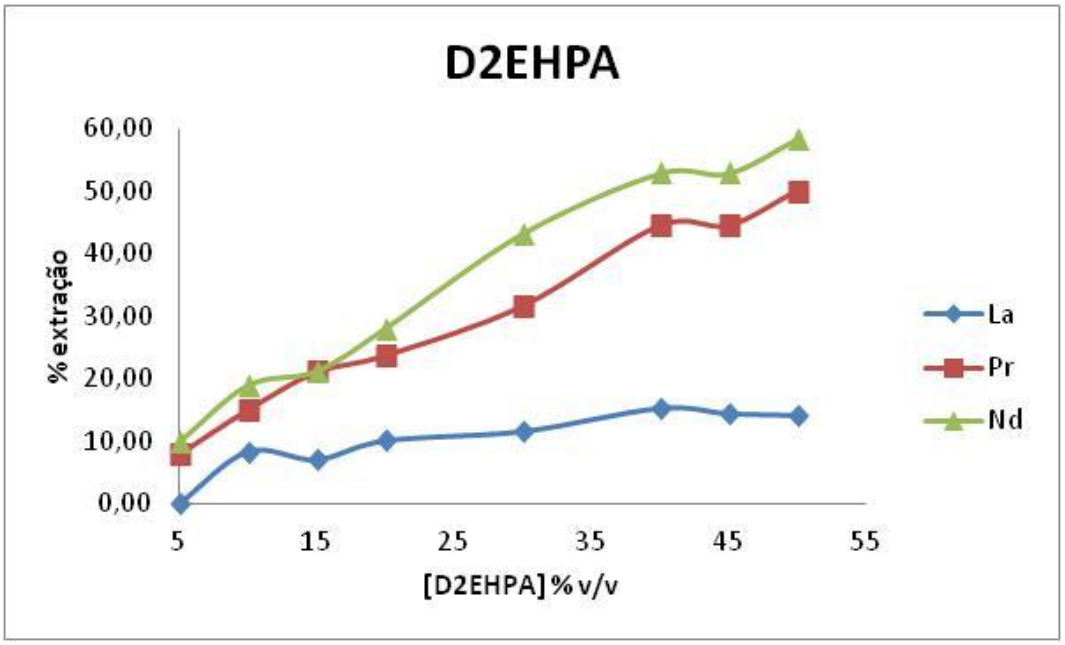


Figura 39. Efeito da concentração do D2EHPA na extração das TRL.

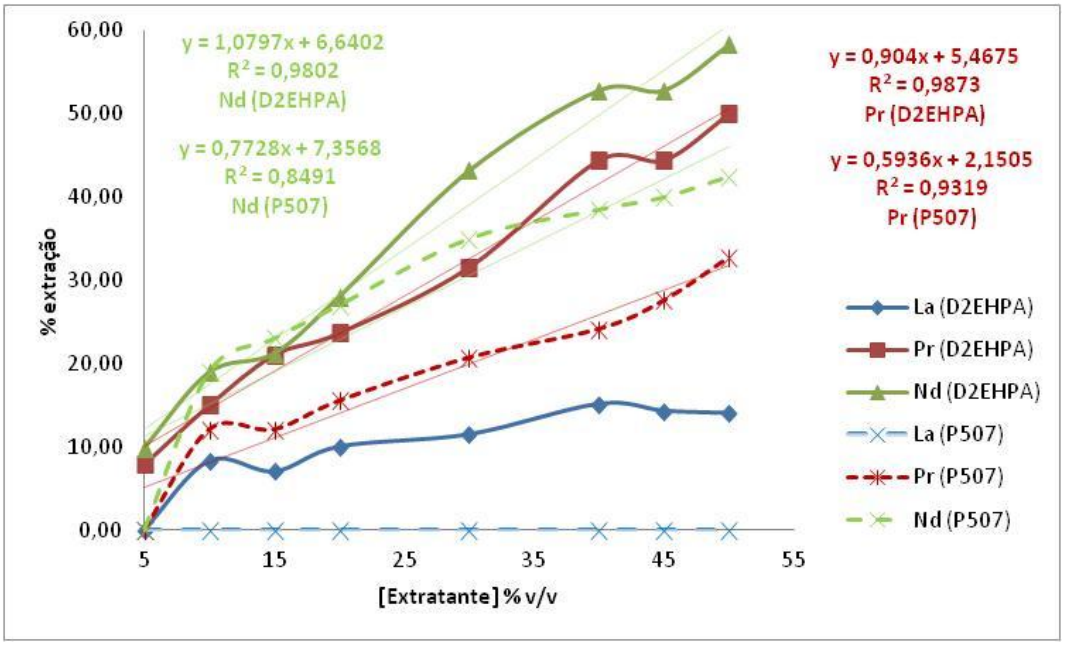


Figura 40. Comparação das curvas de extração entre o P507 e o D2EHPA.

O fato dos resultados demonstrarem uma melhor seletividade para a separação do lantânio pelo extratante P507 e uma extração total de todos os elementos mais alta pelo D2EHPA pode ser explicados pela teoria HSAB e pela organização molecular dos extratantes já detalhados no item 4.2.2. Isso pode ser melhor visualizado na Figura 40 onde compara as curvas de extração desses dois tipos de extratantes. Percebe-se através da análise das curvas e dos coeficientes angulares (0,9040 e 0,5936 para o Pr ; 1,0797 e 0,7728 para o Nd) das retas projetadas que o aumento da porcentagem de tem maior influência com o uso do D2EHPA que no P507.

Em todos os ensaios realizados envolvendo essa metodologia de extração por solvente em escala laboratorial, houve o aumento do percentual extraído do lantânio para o neodímio. Isso pode ser explicado pela diferença de acidez das TR que aumenta na direção lantânio-lutécio, causada pela diminuição progressiva do raio iônico conforme se aumenta o número atômico. Esse fenômeno é conhecido como contração lantanídica (Abrão, 1994).

A Tabela 16 demonstra os resultados para razão de distribuição e fator de separação para o teste variando-se a concentração de P507 na fase orgânica. Assim como nos testes de variação do pH usando o P507, o lantânio permaneceu quase todo na fase aquosa fazendo com que seus valores de D sejam nulos e consequentemente seu fator de separação com o praseodímio tendesse ao infinito. Já o α Nd/Pr manteve-se baixo como esperado variando entre 1,42 e 2,18 ratificando a dificuldade em separação desses dois elementos.

Variando a concentração do D2EHPA na fase orgânica (Tabela 17), o fator de separação α Pr/La varia entre 1,95 e 6,14. O melhor valor se encontra quando a concentração do extratante no orgânico é de 50% v/v (1,51 mol/L). Não foi possível a

obtenção de melhores parâmetros para esse α devido ao fato da extração do lantânio para o orgânico ocorrer em porcentagens relativamente altas, dificultando a separação. Novamente como previsto, o α Nd/Pr se manteve extremamente baixo variando entre 1,0 e 1,65.

Tabela 16. Razão de Distribuição e Fator de Separação do teste de concentração do P507.

Concentração do extratante (% v/v)	Razão de Distribuição (D)			Fator de Separação (α)	
	La	Pr	Nd	α Pr/La	α Nd/Pr
5	0,00	0,000	0,000	-	-
10	0,00	0,137	0,235	-	1,71
15	0,00	0,137	0,299	-	2,18
20	0,00	0,184	0,372	-	2,03
25	0,00	0,261	0,370	-	1,42
30	0,00	0,261	0,538	-	2,06
35	0,00	0,289	0,575	-	1,99
40	0,00	0,318	0,626	-	1,97
45	0,00	0,381	0,667	-	1,75
50	0,00	0,487	0,739	-	1,52

Tabela 17. Razão de Distribuição e Fator de Separação do teste de concentração do D2EHPA.

Concentração do extratante (% v/v)	Razão de Distribuição (D)			Fator de Separação	
	La	Pr	Nd	α Pr/La	α Nd/Pr
5	0,000	0,086	0,109	-	1,27
10	0,090	0,176	0,234	1,95	1,32
15	0,075	0,267	0,269	3,54	1,01
20	0,111	0,310	0,389	2,79	1,25
30	0,129	0,462	0,760	3,56	1,65
40	0,178	0,800	1,121	4,49	1,40
45	0,167	0,800	1,121	4,80	1,40
50	0,163	1,000	1,400	6,14	1,40

Novamente o melhor extratante em relação ao corte lantânio/praseodímio foi o P507. Um fator de grande importância na escolha da concentração do extratante usado na fase orgânica é a análise da viscosidade do mesmo. Os resultados demonstraram que quanto maior a concentração do extratante, maior a extração de praseodímio e neodímio, e neste caso, a concentração de 50% v/v (1,55 mol/L para o P507) é a ideal. No entanto, é importante ressaltar que há um limite de diluição da fase orgânica devido à viscosidade do solvente. Tanto o P507 quanto o D2EHPA em suas formas puras são extremamente viscosos, e um solvente com uma alta viscosidade favorece a formação de emulsões, visto que a transferência de massa é favorecida por baixas viscosidades.

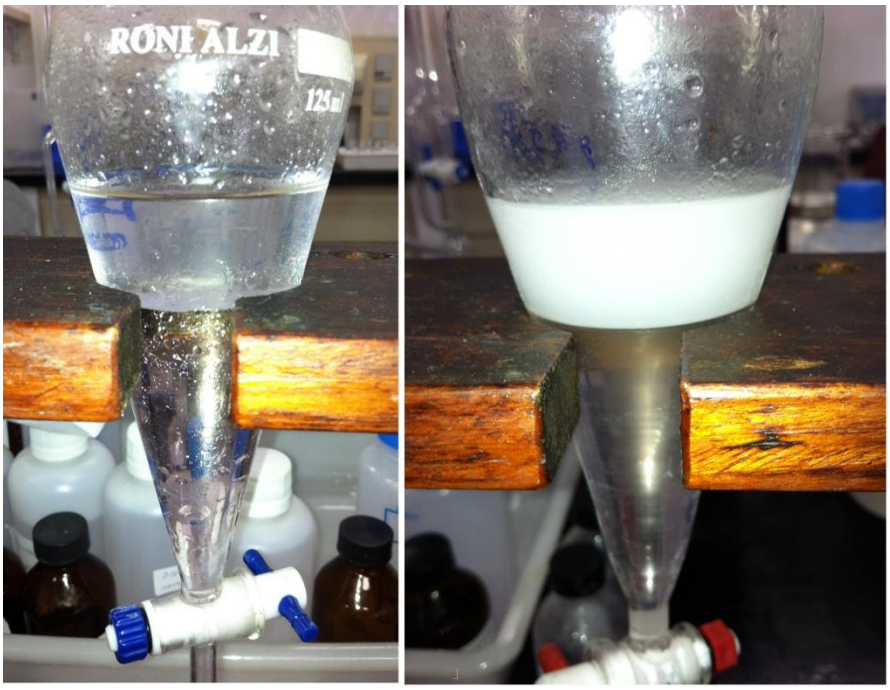


Figura 41. Comparação entre a extração com P507 50% v/v e P507 68% v/v respectivamente.

Os ensaios para ambos os extratantes com 50% v/v foram feitos em duplicata, e nos dois casos a separação de fases foi bem sucedida nessa escala laboratorial. Porém, também foram realizados ensaios em duplicata com concentração superiores a 60% v/v que já apresentava um aspecto altamente viscoso e após a realização dos testes foi visualizado uma emulsão na fase orgânica. A Figura 41 mostra essa diferença comparando um ensaio com P507 50% v/v e o P507 68% v/v apresentando emulsão.

4.2.4 Isoterma de Extração

Com o objetivo de construir uma isoterma de extração para verificar o número de estágios necessários para a montagem de um circuito de extração por solvente que visa à separação das terras raras leves no corte lantânio-praseodímio foi realizado uma batelada de testes variando a relação aquoso/orgânico (A/O).

Foram realizados sete ensaios diferentes variando a razão A/O de 0,2 (1/5) até 3 (3/1), onde o pH inicial da fase aquosa foi mantido em 2,5 e a concentração do extratante permaneceu 50% v/v (1,55 mol/L) em todos os testes. Esses ensaios foram realizados utilizando o P507 como extratante, pois este foi o que apresentou maior eficiência no corte La-Pr nos testes preliminares. A metodologia usada foi a mesma dos ensaios anteriores com 15 minutos de contato e 40 minutos de decantação. A Tabela 18 resume a programação que foi utilizada nessa batelada de testes.

De acordo com Ritcey & Ashbrook (1984), existem três tipos de isotermas que podem ser visualizados na Figura 42. A curva I exemplifica ensaios onde são observados elevados coeficientes de extração e é necessário um número pequeno de estágios para a separação dos elementos. A curva II também apresenta altas taxas de

extração para concentrações baixas do metal, porém em concentrações mais altas do mesmo a taxa de extração se estabiliza, com a saturação do sistema ocorrendo antes do que foi apresentado na curva I. Já a curva III é chamada de isoterma em S e exemplifica sistemas que apresentam grandes quantidades de componentes metálicos não extraídos ou que apresentam algum efeito de polarização na fase orgânica.

Tabela 18. Ensaios realizados para a construção da isoterma de extração.

Amostra	Aquoso $TRCl_3$	Orgânico P507	A/O
1	50 mL	100 mL	1/2
2	50 mL	150 mL	1/3
3	50 mL	200 mL	1/4
4	50 mL	250 mL	1/5
5	50 mL	50 mL	1/1
6	100 mL	50 mL	2/1
7	150 mL	50 mL	3/1

Devido a sua simplicidade, a curva de McCabe-Thiele é uma das representações mais utilizadas em sistemas de extração líquido-líquido para estimar o número de estágios teóricos a partir da relação aquoso/orgânico. O diagrama representa as concentrações de equilíbrio de um soluto nas fases aquosa e orgânica e fornece a capacidade de saturação do solvente na extração, verificando em quantas etapas teóricas é possível se obter um rafinado isento do elemento que se está analisando. A Figura 43 exemplifica a construção de uma curva hipotética de McCabe-Thiele, onde seriam necessários três estágios teóricos para a separação dos elementos investigados (Tavares, 2012).

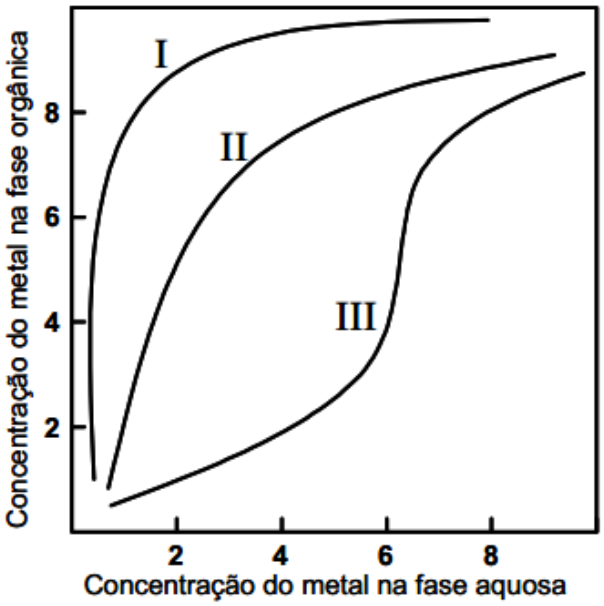


Figura 42. Tipos de Isotermas, segundo Ritcey & Ashbrook (1984).

Figura 43. Diagrama de McCabe-Thiele para a curva de extração.

Fonte: Tavares, 2012 (Adaptado).

No entanto, métodos gráficos como esse são normalmente empregados em isotermas que apresentam curvas do tipo I e II (Ritcey & Ashbrook, 1984). A Figura 44 apresenta o resultado da isoterma realizada nesse trabalho através dos testes 1 a 7 identificados na Tabela 16. Percebe-se que a curva se assemelha a uma curva irregular do tipo III, onde não é possível através do método gráfico de McCabe-Thiele traçar o número de estágios teóricos para montagem do sistema de extração visando o corte lantânio-praseodímio.

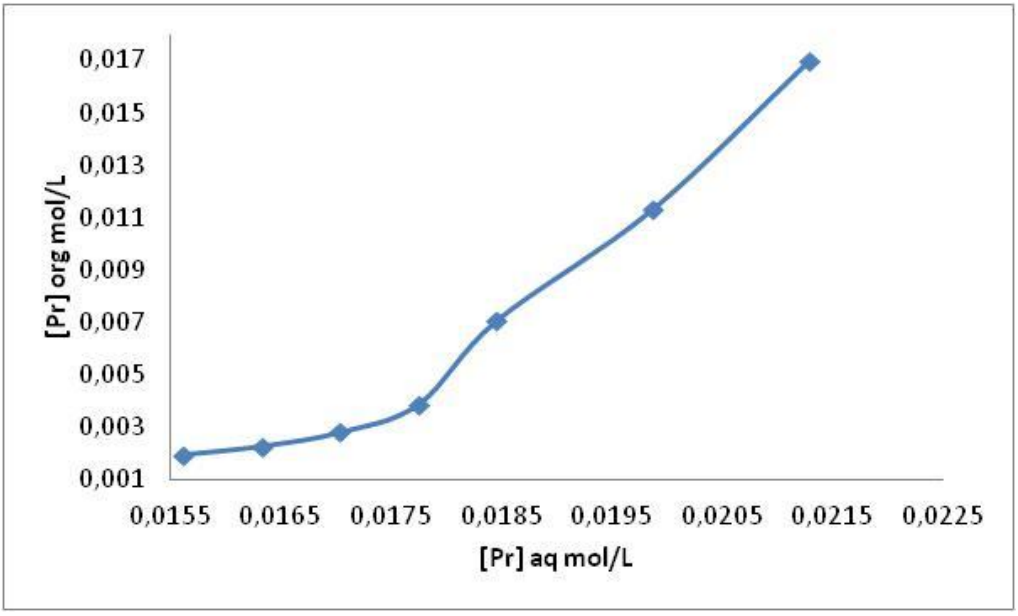


Figura 44. Isoterma de Extração para o Praseodímio.

A Figura 45 mostra a curva de extração do praseodímio no aquoso (eixo das abscissas) e no orgânico (eixo das ordenadas) em mol/L construída a partir dos dados de uma planta de extração que visava o corte lantânio-praseodímio retirada da literatura no trabalho de Nair & Smutz (1966). Nota-se que a curva se assemelha a isoterma encontrada nesse trabalho (Figura 44).

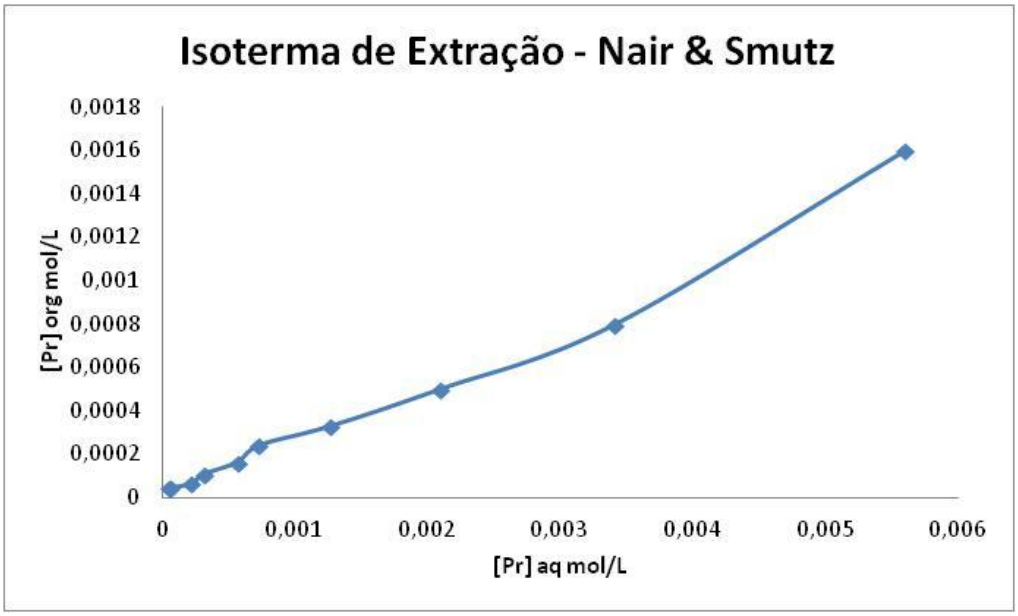


Figura 45. Isoterma de Extração para o Praseodímio de acordo com o trabalho de Nair & Smutz, 1966.

Além do trabalho mencionado acima, outros trabalhos encontrados na literatura como o de Morais & Ciminelli (2003) também não apresentam construção de um gráfico de McCabe-Thiele como a isoterma de extração visando essa separação das TRL lantânio – didímio. O método utilizado por estes autores é o de tentativa e erro na montagem do circuito, até obter resultados eficientes. No caso de Nair & Smutz (1966) foram utilizados 10 estágios de extração e 4 estágios de lavagem, e no trabalho de Morais & Ciminelli (2003) foram utilizados 8 estágios de extração e 8 estágios de lavagem, alcançando 99,9% de lantânio no rafinado com porcentagens menores que 0,05% de didímio. Propõe-se, portanto, a utilização desse método de tentativa e erro durante o processo de separação desses elementos na planta de extração por solvente usando como base para a primeira corrida os dados fornecidos na literatura.

5. Conclusão

O trabalho pode ser dividido em duas grandes etapas: Retirada do cério por oxidação e precipitação seletiva e levantamento de parâmetros para a separação do lantânio por extração por solvente de um licor contendo La, Pr e Nd.

Na primeira etapa foram testadas três tipos de metodologias diferentes, sendo a mais eficiente em termos de seletividade a realizada com o par permanganato de potássio e carbonato de sódio em um sistema fechado. Os melhores parâmetros encontrados em cada teste foram: temperatura de hidrólise 90° C, tempo de hidrólise de

2 horas, pH inicial igual a 4,0 e pH de filtração igual a 3,5. Esse método mostrou resultados eficazes para a separação do cério, porém nem todos os resultados foram iguais aos considerados ideais pela literatura. A metodologia usada com o par ureia e peróxido de hidrogênio não se mostrou seletiva em relação ao cério, precipitando junto os hidróxidos trivalentes das outras TR.

Em relação à segunda etapa para separação do lantânio por extração líquido-líquido foram testados quatro extratantes: D2EHPA, P507, Cyanex 272 e Cyanex 923. Os resultados envolvendo o Cyanex 272 e Cyanex 923 foram inconsistentes, mostrando a não viabilidade de utilização desses dois extratantes para a separação das TRL. O D2EHPA se mostrou um extratante mais forte que o P507 conseguindo porcentagens mais elevadas de extração do Pr e do Nd, porém não se mostrou seletivo e eficaz para a separação do lantânio no rafinado como o P507.

O pH da fase aquosa, a concentração do extratante e a razão A/O para levantamento da isoterma foram estudados. Para o extrantante P507, o pH que se mostrou mais eficaz para a separação lantânio-praseodímio foi o de 2,5 e a concentração mais adequada foi a de 50% v/v (1,55 mol/L). A curva de extração a partir dos dados de razão A/O se mostrou irregular do tipo III de acordo com a classificação de Ritcey & Ashbrook (1984) e, portanto, sugere-se assim o método tentativa e erro para a descoberta do número de estágios ideais de extração para o corte La-Pr.

6. Referências

ABHILASH; SINHA, S.; SINHA, M.K.; PANDEY, B.D. Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud. International Journal of Mineral Processing, 2014.

ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras, Série Tecnologia Mineral n° 66, 1994.

ABREU, R.; MORAIS, C. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor ande the production of high-purity ceric oxide. Minerals Engineering, 2010.

ALBANEZ, N. E. F. K. Obtenção de óxido de cério com alta área superficial específica. São Paulo: Área de Tecnologia Nuclear Básica, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, (Dissertação de Mestrado), 1996.

ALEGRET, S. Developments in Solvent Extraction. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Ellis Horwood Ltd. Barcelona, 1988.

ANDRADE, R.M.P. Sumário Mineral 2009, DNPM.

AUDI, BERSILLON, BLACHOT, WAPSTRA. A avaliação de propriedades nucleares e de decaimento, Física Nuclear A 729, 2003.

AWWAL, M. A., FILGUEIRAS, S. A. C., Separação e purificação de gadolínio e outras terras-raras e ítrio, Relatório de Progresso DETQ-010/88, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, NUCLEBRAS -1988.

BANDA, R.; JEON, H.; LEE, M. Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex 272 and its mixture with other extractants. Separation and Purification Technology 98, 2012.

BINNEMANS, K., JONES, P. T., BLANPAIN, B., GERVEN , T. V., YANG, Y., WALTON, A. E BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. Journal of Cleaner Production 51, 2013.

BOAVENTURA, G.R.; FURTADO, J.R.. Determinação de elementos Terras Raras nas amostras de referência geoquímica DNC-1 e W-2 por Espectrometria de Plasma(ICP), após pré-concentração em resina detroca iônica DOWEX 50 8x. IV Congresso Brasileiro de Geoquímica, 1993.

British Geological Survey (BGS), < http://www.bgs.ac.uk >, acessado em abril/2014.

BUCHERT, M., MANHART, A., BLEHER, D., PINGEL, D., 2012. Recycling Critical Raw Materials from Waste Electronic Equipment. Oeko-Institut e.V, Darmstadt, Germany. Buschow, K.H.J., 1994.

BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R.; Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, Elsevier: Amsterdam, 1989.

CAMPBELL, G.A. Theory of Mineral Demand - Economics of the Mineral Industries, American Institute of Mining,Metallurgical, and Petroleum Engineering, Inc. 1985.

CASTOR, S.B.; HEDRIK, J.B. Em Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses; Kogel, J.E.; Trivedi, N.C.; Barker, M.J., eds.; Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME): Littleton, 2006.

CERNA, M.; VOLAUFOVA, E.; ROD, V. Extraction of light rare earth elements by amines at high inorganic nitrate concentration, 1992.

CHANG, H.; LI, M.; LIU, Z.; ZHANG, F. Study of separation of rare earth elements in complex system. Journal of rare earths, 2010.

CONNELLY, N.G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R.M.; HUTTON, A.T.; Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005, RSC Publishing: Cambridge, 2005.

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

CURTIS, N. Rare earths, we can touch them every day. In: Lynas Presentation at the JP Morgan Australia Corporate, New York, 2012.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Reverse Microemulsion Synthesis, Structure, and Luminescence of Nanosized REPO4:Ln(3+) (RE = La, Y, Gd, or Yb, and Ln = Eu, Tm, or Er). Journal of Physical Chemistry, 2011.

DE SOUZA FILHO, P.C. Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo. 2013. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo (USP). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto Ribeirão Preto.

< http://www.elementsales.com/re_exp/index.htm >, Acessado em março/2014.

FERREIRA FILHO, J.P.F. Estudo do Equilíbrio e da Cinética do Sistema NiSO4/CoSO4/D2EHPA/n-heptano. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

FIGUEIREDO, C.A. Tratamento de solução fósforo-uranífera por extração por solvente. Tese de Mestrado em Tecnologia das Centras Nucleares - UFMG, 1984.

FONTANA, D., PIETRELLI, L. Separation of midle rare earth by solvent extraction using 2-ethylhixylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester as a extractant, Journal of Rare Earths, 2009.

GAMBOGI, J. Rare Earths Advance Release. 2011 Mineral Yearbooks. Setembro/2013.

GILES, A.E., ALDRICH, C., VAN DEVENTER, J.S.J. Modelling of rare earth solvent extraction with artificial neural nets. Hydrometallurgy 43, 241, 1996.

GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K. Hydrometallurgy in Extraction Processes. Florida: 1 edt, 1990.

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. International Materials Reviews, 1992.

HABASHI, F. Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, 1997.

HENDERSON, P. Rare Earth Element Geochemistrv. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984.

HUMPHRIES, Marc. Rare Earth Elements: The Global Supply Chain Congressional Research Service Report, Sept, 2012.

HURST, C. China´s Rare Earth Elements Industry: What can the west learn? Institute for the Analysis of Global Security – IAGS, Washington, 2010

IMCOA STUDY 2010. < http://treo.typepad.com/. > , Acessado em janeiro/2014

JACKSON, M. O magnetismo da terra rara. A IRM trimestral 10 (3): 1, 2000.

JORJANI, E.; SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. Arabic Journal of Chemistry, 2012.

Jornal do Senado, <http://www12.senado.gov.br/noticias/materias/2013/04/15/pais-entra-na-corrida-pelo-mineral-do-tablet >, Acessado em março/2014.

KILBOURN, B. T.; A Lanthanide Lanthology, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E., SANTOS, R. L. C. (Editor). O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras, Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

LIMA, Paulo César Ribeiro. TERRAS-RARAS: A IMPORTÂNCIA DE UM PLANO ESTRATÉGICO. Cadernos Aslegis, 2012.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão Concisa; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999.

MACDONALD, M.R.; BATES, J.E.; ZILLER, J.W.; FURCHE, F.; EVANS, W.J.; J. Am. Chem. Soc. 2013.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C.; Química Nova 2005, 28, 111.

MOELLER, T. The Chemistry of the Lanthanides Oxford, Pergamon Press,1975

MORAIS, C. A., Terras Raras, XXIII Simpósio Minero Metalúrgico da UFMG, 2012.

MORAIS, C.A.; CIMINELLI, V.S.T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, 2003.

NAIR, S.G.K.; SMUTZ, M. Recovery of lanthanum from didymium chloride with di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid as solvent. Institute for Atomic Research and Department of Chemical Engineering, 1966.

NUCCIARONE, D., PAGNUCCO, C. D., JAKOVLJEVIC, B., RICKELTON, W. A. Synergistic and antagonistic behavior in the stripping of heavy rare earth elements from solvent mixtures containing phosphonic and phosphinic acids and trialkylphosphine oxides International Solvent Extraction Conference, 2001.

PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. J. Am. Chem.Soc. 85, 3533 – 3539, 1963.

Plano Nacional de Mineração (PNM) 2030. < http://www.mme.gov.br/sgm/menu/plano_de_mineracao_2030/plano_nacional_2030.html > Acessado em abril/2014.

PRESTON, J.S. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid byproduct. Part 4: The preparation of magnet-grade neodymium oxide from the light rare earth fraction, 1996.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I. N .York, Elsevier Science Publishers,1984.

ROCIO, Marco Aurélio Ramalho et al. Terras-raras: situação atual e perspectivas. BNDES Setorial, v. 35, 2012.

ROSENTAL, S. Comunicação técnica elaborada para o livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Aplicações, Cap. 36, pág 817-840. CETEM/RJ, 2008.

SANTOS, R.L.C., MENEZES, M.F. Estudo do enriquecimento dos elementos samário e gadolínio por troca iônica na fração pesada das terras raras. Comunicação Técnica ao XXXII Congresso Brasileiro de Química, Belém/PA, 1992.

<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69132007000200016&script=sci_arttext>, Acessado em abril/2014.

SILVA, A. M. T.; MARQUES, R. R. N.; Quinta-Ferreira, R. M.; Appl. Catal.,B 2004, 47, 269.

SOARES, P.S.M.; Estudo prelimianr do fracionamento de terras raras médias e pesadas em grupos com extração por solventes, Universidade de São Paulo, Dissertação de Mestrado, 1994.

TAVARES, A.S.S.; Extração de Zinco de um efluente clorídrico. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Instituto Superior Técnico – Universidade Técnica de Lisboa, 2012.

THOMPSON, R. Speciality Inorganic Chemicals. University of Salford, September Special Publication, 1980.

THORNTON, J.D. Science and Practice of liquid-liquid extraction. Oxford Science Publications, 1992.

TIESMAN, J. Mining techniques, products, and shortages of rare earth elements, Outubro/2010.

UMEDA, K.; ABRÃO, A. Obtenção de óxidos de cério puro a partir dos cloretos de terras raras. Precipitação homogênea com ureia-água oxigenada. Instituto de Energia Atômica/SP, 1975.

VASCONCELLOS, M.E. Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras ítricas. Teses de Doutorado – IPEN, 2006.

VIERA, E.M.; LINS, F.F. Concentração de minérios de terras raras: uma revisão. Série Tecnológica Mineral – CETEM/RJ, 1997.

< http://www.webelements.com/ >, Acessado em março/2014.

< http://bensmineraisdobrasil.com.br/?wpdmact=process&did=MS5ob3RsaW5r> , Acessado em maio/2014.

< http://www.cytec.com/sites/default/files/files/SPT-207-C-EN-WW-04E.pdf>, Acessado em junho/2014.

< http://www.dw.de/alheio-a-riscos-brasil-quer-retomar-extra%C3%A7%C3%A3o-de-terras-raras/a-16896952>, Acessado em março/2014.

WEEKS, M.E. Discovery of the Elements, 6th ed., Journal of Chemical Education: Easton, 1956.

WHAN, R. E., CROSBY, G. A., Journal of Molecular Spectroscopy, 1962.

XU, L., XIAO, Y., LI, D., 1992. An expert system for solvent extraction of rare earths. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 32, p.437.

ZHANG, Y., LI, J., HUANG, X., WANG,C., ZHU, Z., ZHANG, G. Synergistic extraction of rare earths by mixture of HDEHP and HEH/EHP in sulfuric acid medium, Journal of Rare Earths, 2008.