UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

O estudo do comportamento sinérgico de extração dos elementos európio e gadolínio utilizando diferentes sistemas extratantes.

Tese de Doutorado

Bianca de Souza Manhães Valverde

Rio de Janeiro – RJ
Outubro- 2017

O estudo do comportamento sinérgico de extração dos elementos európio e gadolínio utilizando diferentes sistemas extratantes

Bianca de Souza Manhães Valverde

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores:

Prof. Dra. Lídia Yokoyama

Prof. Dr. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha

Dra. Marisa Nascimento

d215e

de Souza Manhães Valverde, Bianca
O estudo do comportamento sinérgico de extração dos elementos európio e gadolínio utilizando diferentes sistemas extratantes / Bianca de Souza Manhães Valverde. -- Rio de Janeiro, 2017.
116 f.

Orientador: Lídia Yokoyama; Osvaldo G. C. da Cunha
Coorientador: Marisa Nascimento.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2017.

1. extração por solvente. 2. terras-raras. 3. Pirazolona. 4. európio. 5. gadolínio. I. Yokoyama, Lídia , orient. II. Cunha, Osvaldo G. C., orient. III Nascimento, Marisa, coorient.
III. Título.

Dedico esta Tese à Deus por ter permitido que eu chegasse até aqui, ao meu marido, minha filha e meus pais que sempre me apoiaram e a todos os meus amigos que estiveram sempre ao meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

- À Deus que sempre esteve ao meu lado e me permitiu chegar até aqui.
- Aos meus pais e irmão que sempre estiveram ao meu lado nos momentos alegres e nos momentos mais difíceis, sempre me apoiando em todas as decisões que eu tomei.
- Ao meu marido Orlando Junior, que esteve sempre ao meu lado compreendendo minhas mudanças de humor na reta final, provando a cada dia seu amor por mim.
- A minha filha Bárbara que ilumina todos os meus dias com um simples sorriso.
- À toda minha família, principalmente meus padrinhos Flávio Reis e Lana Gouvêa, que são meus grandes parceiros e que sempre torcem muito por mim!!
- Também agradeço aos meus Sogros Orlando Valverde e Ana Valverde e meus cunhados Luciana Valverde e José Valverde que acompanharam a minha jornada e torceram por mim.
- Aos meus orientadores, D.Sc. Lídia Yokoyama e D.Sc. Osvaldo Galvão Caldas da Cunha, pela orientação e pela disponibilidade em me ajudar.
- Também gostaria de agradecer a minha orientadora D.Sc. Marisa Nascimento do CETEM, que foi incansável em me ajudar e esteve me apoiando mesmo nos momentos mais difíceis não me deixando desistir. Um "*Obrigada"* só é muito pouco pra essa pessoa tão especial!!!
- À minha amiga-irmã Priscilla Dellano, e à minha amiga de infância Leiliane Cruz amo vocês!!!
- Às minhas grandes amigas de Universidade e da vida que estão ao meu lado em todos os momentos: Alyne Escobar, Patrícia Prado, Sabrina Oliveira. Amo vocês!!!!
- Aos meus amigos da UFF Clenilson Junior e Claudinha Barros. Muito obrigada pela amizade de vocês!!!
- Aos técnicos e amigos do DPI: Hélio Rezende, Alice Aquino e Wilson Vianna.
- Às amigas queridas que Deus me deu depois que ingressei como servidora na UFRJ: Maria Júlia Muri e Izabel Ivanko. Amo vocês!!!
- À todo corpo docente do DPI, em especial ao Professor D.Sc. Ladimir Carvalho, obrigada por toda ajuda e compreensão, permitindo que eu pudesse realizar meus experimentos no CETEM.
- À família LabTare que me recebeu de braços abertos: Leandro Matosinhos, Carla Renes, Jarina Couto, Adriana Lau, Viviane Sa, Letícia Sobral, Natasha Louzada, Kleby Soares, Yuri Gomes, Déborah Bispo, Larissa Silva, Karla Licona e Maliu Rosa.
- Aos técnicos do CETEM: Isaías Viana, Ana Lúcia Cariello e Alberto Moura.
- As amizades que construí durante todos esses anos de CETEM: Débora Monteiro, Luciana Seruff, Rafael Gomes, Diego Cara, Danielle Reichwald, Flávia Alves, Vicente Paulo de Souza, Grace Maria e Ary Caldas. Vocês são incríveis!!!

- Ao Frank Braga que foi meu braço direito durante boa parte dos experimentos. Obrigada por toda dedicação!!!
- Ao amigo D.Sc. Ysrael Vera que sempre esteve disponível pra ajudar no que fosse necessário. Muito Obrigada!!!
- À Rosely Romualdo, que me ajudou demais, uma amiga muito querida que conquistei!!!
- Ao Professor D.Sc. Marcos Costa da UFF que me auxiliou na interpretação dos
- s de IV.
- À Escola de Química pela excelência dos professores.
- À todos os funcionários da secretaria de pós-graduação da EQ, em especial ao Júlio Carmo por ser tão solícito.
- À Gláucia Wanzeller e Leonice Coelho pela realização das análises no infravermelho no IQ da UFRJ.
- Ao CETEM que no âmbito do projeto PROTERRARAS ofereceu infraestrutura e suporte analítico para a realização dos meus experimentos.
- À INB pelo envio das amostras para que eu pudesse realizar meus experimentos.

DEDICATÓRIA

O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.

Maria Julia Paes de Silva

Valverde, Bianca de Souza Manhães**. O estudo do comportamento sinérgico de extração dos elementos európio e gadolínio utilizando diferentes sistemas extratantes.** Tese (Doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

RESUMO

Na literatura poucos artigos reportam a separação do par Eu/Gd utilizando a extração por solventes. Estes elementos de interesse estratégico para o País, tem importantes aplicações tanto no campo nuclear como no desenvolvimento de tecnologias de ponta, ressaltando a importância do estudo. Por conta disso, o presente trabalho tem por objetivo estudar a separação dos elementos de terras-raras európio e gadolínio através da extração por solventes, utilizando extratantes de diferentes naturezas com adição de um agente quelante, um tipo de pirazolona, a 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona (HPMBP). Soluções clorídricas de Gd e Eu foram preparadas a partir de um carbonato de Gd e Eu fornecido pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Foram estudados diferentes parâmetros como a natureza dos extratantes, fração molar de pirazolona nas misturas, a variação de pH e a razão aquoso/orgânico. As análises químicas quantitativas das terras-raras foram realizadas por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os resultados mostram o efeito da mistura e dos valores de pH de trabalho sobre os valores de porcentagem de extração, nos fatores de separação, além dos valores de coeficientes sinergísticos obtidos. O estudo do efeito sinérgico da HPMBP mostrou uma possível mudança no mecanismo de extração favorecendo a seletividade em alguns casos, destacando-se a mistura Cyanex 923 + HPMBP.

Palavras-chave: európio, gadolínio, efeito sinérgico, pirazolona, extração por solventes.

ABSTRACT

In the literature few papers report the separation of the Eu/Gd pair, through a solvent extraction. These elements of strategic interest for the country, have important applications in the field nuclear as in the development of cutting-edge technologies, emphasizing the importance of the study. Therefore, the present study has the aim of evaluating the separation of Gd and Eu by solvent extraction, using extractants with different natures, with a pyrazolone, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) as the chelating agent. Gd and Eu chloride solutions were prepared from a Gd and Eu carbonate provided by Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Different variables were evaluated, such as extractant nature, molar ratio of pyrazolone, pH variation and the ratio aqueous/organic. The quantitative chemical analyses of the rare earth elements were conducted by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-OES). The results showed the effect of the mixtures and the working pH values on the separation factor, on extraction percentages and synergistic coefficient values. The study of the synergistic effect of HPMBP indicates possible alterations that may occur in the extraction mechanism, favoring the selectivity in some cases. Highlighting the Cyanex 923 + HPMBP blend.

Keywords: europium, gadolinium, sinergistic effect, pyrazolone, solvent extraction.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1
2. PROPOSTA DA TESE 3
2.1 Justificativa 3
2.2 Objetivo geral 3
2.3 Objetivos específicos 4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1 Terras-Raras 4
3.2 Operações unitárias de separação e purificação 9
3.2.1 PRECIPITAÇÃO 9
3.2.2 CRISTALIZAÇÃO 9
3.2.3 REAÇÕES TÉRMICAS 10
3.2.4 OXIDAÇÃO SELETIVA 10
3.2.5 REDUÇÃO SELETIVA 10
3.2.6 TROCA IÔNICA 11
3.2.7 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES 11
3.2.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A EXTRAÇÃO POR SOLVENTE 16
3.2.2 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO 19
3.2.3 DIFERENTES TIPOS DE EXTRATANTES 20
3.3 EFEITO SINÉRGICO 24
4. MATERIAIS E MÉTODOS 28
4.1 Ensaios preliminares de avaliação dos sistemas extratantes 28
4.2 Preparo da solução aquosa de Eu-Gd 29
4.3 Preparo da solução orgânica 30
4.4 Ensaios de extração 30
4.5.1 ESTUDO DO EFEITO DO pH 31
4.5.2 ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ORGÂNICO 31
4.6 Ensaios sinérgicos 32
4.7 Ensaios complementares 32
4.8 Planejamento experimental 32
4.9 Espectrometria no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) 32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 33

5.1 Ensaios exploratórios 33
5.1.1 ESTUDO DO EFEITO DO pH 33
5.1.2 ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ORGÂNICO 35
5.2 Ensaios sinérgicos 36
5.3 Ensaios complementares 49
5.4 Ensaios com Aliquat 336: Planejamento Experimental 53
5.5 Ensaios com Cyanex 923 e D2EHPA 59
5.6 Espectrometria no infravermelho por transformada de fourier (FTIR) 64
6 CONCLUSÕES 82
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 84
ANEXO 81

Lista de Figuras

Figura 1- Processo de obtenção de ETR. Fonte: Adaptado de GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004. 7
Figura 2 - Fluxograma para mecanismos de extração/re-extração. Fonte: Adaptado de Gupta e Mukherjeer, 1990 13
Figura 3 - Variação do coeficiente de distribuição do La^{3+} com a concentração de D2EHPA. Fonte: JIA et al., 2008). 17
Figura 4 - Efeito do estado de oxidação do metal no coeficiente de extração, onde n representa o número de H^+ liberados . Fonte: Adaptado de RITCEY e ASHBROOK, 1984. 18
Figura 5 - Estrutura geral do organofosforados sendo R= radical alquila e Ar= radical arila. Fonte: RITCEY e ASHBROOK, 1984 22
Figura 6 - Formação de dímeros. Fonte: RITCEY e ASHBROOK, 1984. 22
Figura 7 - Estrutura química dos extratantes (a) Cyanex 272; (b) P507; (c) D2EHPA; (d) HPMBP; (e) Cyanex 923 (f) Aliquat 336 30
Figura 8 - Percentuais de extração de Eu e Gd em diferentes valores de pH (solução aquosa 6,4x 10^{-2} mol/L , solução orgânica= 0,3 mol/L, razão A/O 1:1) 33
Figura 9 - Influência do pH no fator de separação em relação aos sistemas extratantes estudados... 35
Figura 10 - Influência da concentração de extratante na extração de Eu e Gd (solução aquosa= 6,4 x 10^{-2} mol/L, pH 1,0, razão A/O 1:1) 36
Figura 11 - Porcentagens de extração em diferentes frações molares (solução aquosa 5,0x 10^{-3} mol/L, solução orgânica 0,1 mol/L, pH 2,5; A/O 1:1). 37
Figura 12 - Porcentagens de extração em diferentes frações molares (solução aquosa 5,0x 10^{-3} mol/L, solução orgânica 0,1 mol/L, pH 3,0; A/O 1:1). 38
Figura 13 - Coeficientes de distribuição (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3} mol/L, Cyanex 272 + HPMBP = 0,1 mol/L; A/O 1:1; pH 2,5. 39
Figura 15- Coeficientes de distribuição (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3} mol/L, P507 + HPMBP = 0,1 mol/L; A/O 1:1; pH 2,5. 40
Figura 14- Coeficientes de distribuição (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3} mol/L, Cyanex 272 + HPMBP = 0,1 mol/L; A/O 1:1; pH 3,0. 40

Figura 16- Coeficientes de distribuição (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3} mol/L, P507 + HPMBP = 0,1 mol/L; A/O 1:1; pH 3,0. 41
Figura 17 - Carregamento do orgânico (Gd) - P507. 42
Figura 18 - Carregamento do orgânico (Gd) – Cyanex 272. 42
Figura 20 - Carregamento do orgânico (Eu) - P507 43
Figura 19 - Carregamento do orgânico (Eu) – Cyanex 272. 43
Figura 21- Fatores de separação Eu/Gd em função da fração molar de HPMBP para P507 e Cyanex 272 nos valores de pH de 2,5 e 3,0. 45
Figura 22 - Avaliação do coeficiente sinergístico em pH 2,5 46
Figura 23 - Avaliação do coeficiente sinergístico em pH 3,0. 47
Figura 24 - Porcentagens de extração em diferentes frações molares de P507 (solução aquosa 5,0x 10^{-3} mol/L, solução orgânica 0,1 mol/L, pH 3,0; A/O 1:1). 48
Figura 25 - Isotermas de McCabe-Thiele levantadas à X=0,7 de HPMBP para Gd e Eu em pH 2,5 a) P507 b) Cyanex 272. 50
Figura 26 - Isotermas de McCabe-Thiele levantadas à X=0,7 de HPMBP para Gd e Eu em pH 3,0 a) P507 b) Cyanex 272. 51
Figura 27 - Diagrama de Pareto com os efeitos de variáveis para a % de extração de Eu. 56
Figura 28 - Diagrama de Pareto com os efeitos de variáveis para a % de extração de Gd. 56
Figura 29 - Diagrama de Pareto com os efeitos de variáveis para o fator de separação Eu/Gd. 58
Figura 30 - Percentuais de Extração do conjunto extratante D2EHPA + HPMBP (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3}, solução orgânica= 0,1M, A/O:1;1, pH=3,0). 60
Figura 31 - Percentuais de Extração do conjunto extratante Cyanex 923 + HPMBP solução aquosa: 5,0 x 10^{-3}, solução orgânica= 0,1M, A/O:1;1, pH=3,0). 60
Figura 32 - Fatores de separação para o sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M. 62
Figura 33 - Fatores de separação para o sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M. 62
Figura 34 - Coeficientes Sinergísticos do sistema D2EHPA-HPMBP e Cyanex 923-HPMBP variando X. 63
Figura 35 - Espectro no Infravermelho do Cyanex 923 em 0,1M. 64
Figura 36 - Espectro no infravermelho de Cyanex 923 em 0,1M antes e após a extração. 65
Figura 37 - Espectro no infravermelho da HPMBP 0,1M. 67
Figura 38 - Espectro no infravermelho da HPMBP 0,1M antes e após a extração. 69
Figura 39 - Estruturas tautomérias da HPMBP.. Fonte:UEDA et al., 1994. 70
Figura 40 - Espectro no infravermelho do D2EHPA 0,1M. 71
Figura 41- Espectro no infravermelho do D2EHPA 0,1M antes e após a extração. 72
Figura 42 - Espectro no infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M com X=0,1. 74
Figura 43- Espectro no infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M com X=0,1 antes e após a extração. 75
Figura 44 - Espectro no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,1. 76
Figura 45 – Espectro no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,1 antes e após a atração. 77
Figura 46 - Espectro no Infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M com X=0,5. 78
Figura 47- Espectro no Infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M com X=0,5 antes e após a extração. 79
Figura 48 - Espectro no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP com X=0,5. 80
Figura 49 - Espectro no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,5 antes e após a extração. 81

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reservas e Produção Mundial de óxido de terras-raras (OTR). 5
Tabela 2- Dados Estatísticos Relevantes do Brasil 6
Tabela 3 - Aplicações de Eu e Gd 8
Tabela 4- Composição química do Carbonato em ppm. 29
Tabela 5 - Resultados de Extração de Eu e Gd em diferentes frações molares de P507 48
Tabela 6 – Valores de R em diferentes frações molares de P507. 49
Tabela 7- Eficência global nos estágios da Isoterma de McCabe-Thiele para Gd. 52
Tabela 8 - Planejamento experimental Plackett-Burman 54
Tabela 9- Percentuais de extração de Eu e Gd. 54
Tabela 10 -Dados espectroscópicos no IV do Cyanex 923 0,1M 65
Tabela 11- Dados espectroscópicos no IV da HPMBP 0,1M. 68
Tabela 12 - Dados espectroscópicos de IV de D2EHPA 0,1M. 71
Tabela 13- Dados espectroscópicos de IV do D2EHPA 0,1M carregado. 73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Alamina 336 - trimetilamina
Aliquat 336 - cloreto de trioctilmetil amônio
A/O - aquoso/orgânico
CA12 - ácido sec-octilfenóxiacético
CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
Cyanex 272 - ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfínico
Cyanex 301 - ácido P,P-bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinoditióico
Cyanex 302 - ácido bis(2,4,4,-trimetilpentil)tiofosfínico
Cyanex 923 - óxido de trioctilfosfina
D - Coeficiente de Distribuição
DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
D2EHPA - ácido di-2-etilexilfosfórico
ETR - Elementos de Terras-Raras
EQ- Escola de Química
F - Fator de Separação
FCC - Fábrica Carioca de Catalisadores
HL - 4-(4-fluorbenzoil)3-metil-1-fenil-5-pirazolona
HPMBP - 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona
ICP-OES - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado
INB - Indústrias Nucleares do Brasil
IQ - Instituto de Química
IV - Infravermelho
M2EHPA - ácido mono-2-etilexilfosfórico
OPPA - ácido di-p-octilfenil fosfórico
OTR - Óxido de Terras-Raras
PC88A = P507
P229 - ácido di-2-etilexilfosfínico
P507 - ácido 2-etilexil fosfônico-mono-2-etilexil ester
R - Coeficiente Sinergístico
RMN H^1- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN C^{13}- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN P^{31}- Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo
TBP - tributilfosfato
TOPO = Cyanex 923
PRIMENE_JM-T - amina primária
X - Fração Molar

1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras-raras (ETR) constituem um grupo de número atômico entre 57 e 71 que pertencem à série dos lantanóides (anteriormente e ainda hoje chamados de lantanídeos) incluindo elementos Ítrio (Y) e Escândio (Sc). O nome “terra” deveu-se ao seu aspecto terroso e o termo “rara” é usado de forma equivocada pois os mesmos são relativamente abundantes na crosta terrestre. No entanto, são tipicamente dispersos e raramente ocorrem em depósitos de minerais concentrados e com um potencial econômico exploratório. Por isso, essas terras foram consideradas, inicialmente, escassas na natureza. Hoje, se sabe que esses elementos se encontram distribuídos amplamente na crosta terrestre (SHRIVER e ATKINS, 2008; XIE et al., 2014).

Estes elementos podem ser classificados de acordo com o seu número atômico e as propriedades químicas de cada grupo, fazendo assim uma separação em pesados (Gd-Lu), também conhecidos como o grupo do ítrio, e leves (La-Eu), também conhecidos como o grupo do Cério. Existem ainda autores que consideram alguns elementos classificados como médios (Sm-Gd) (VIEIRA e LINS, 1997; SHRIVER e ATKINS, 2008; XIE et al., 2014).

Uma das principais características dos ETR, responsável pela maioria de suas propriedades físicas e químicas, é a presença de elétrons no orbital f no quarto nível de energia. Uma notável uniformidade de suas propriedades químicas dos elementos de ETR é atribuída ao preenchimento interno da camada 4f. As mudanças que podem ocorrer nas propriedades dentro da família são devido à ordem de preenchimento das camadas eletrônicas quando vai de um elemento ao outro (RUSSEL,1994; SHRIVER e ATKINS, 2008).

Desde 2010, quando houve o aumento dos preços internacionais dos ETR e a redução das cotas de exportação impostas pela China, iniciou-se uma discussão sobre novos projetos relacionados aos ETR em todo o mundo. A FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores) sofreu com a redução das cotas de exportação de lantânio para a produção de seus catalisadores, fundamentais no processo de craqueamento catalítico de petróleo (LIMA, 2012).

A diminuição dessas cotas de exportação pela China, que começou a ser implantada no final de 2010, levou à elevação dos preços internacionais durante todo o ano de 2011 e provocou um maior interesse na pesquisa mineral e na produção de ETR em outros países (EUA, Canadá, Austrália, Vietnam e África do Sul), inclusive na reativação da mina de Mountain Pass, ocorrida em 2012 (ANDRADE, 2012).

Os preços elevados dos ETR durante o ano de 2011, diminuíram no ano seguinte (2012) e vem caindo ao longo desses anos. Mas, alguns óxidos, como o óxido de disprósio, por exemplo, continuam em patamares superiores aos preços anteriormente praticados pela política protecionista chinesa (PAGANINE et al., 2013; USGS, 2016).

De acordo com o último Sumário Mineral, publicado em 2015, o Brasil aparece em segundo lugar em relação as reservas desses elementos (17%), ficando atrás apenas da China que possui cerca de 44% e, em terceiro lugar, a Austrália com 2,5% das reservas mundiais. A China também é a líder da produção mundial, com 84,8% dos óxidos de ETR produzidos em 2015. O Brasil vem diminuindo sua produção, não havendo qualquer registro em 2014 (USGS, 2016; ANDRADE, 2015).

Além de liderar a produção mundial de terras-raras, a China também consome 64% da produção mundial, seguida pelo Japão (15%), EUA (10%) e União Europeia (7%). Embora haja muita pesquisa sobre o assunto, não há substitutos eficientes para os diversos usos dos ETR (ANDRADE, 2015).

A produção dos ETR depende de operações de beneficiamento mineral e metalurgia extrativa. Existem várias rotas de processamento de ETR com o objetivo de recuperar esses elementos. Há o beneficiamento do minério que pode ocorrer por diferentes métodos como a flotação e a separação magnética. Após esse beneficiamento, há a produção de um concentrado de ETR que passa, então, pela rota hidrometalúrgica, onde o mesmo é lixiviado seguindo, então, para a recuperação dos metais ou compostos de ETR. O licor obtido após a lixiviação é então purificado e levado para separação em grupos ou, de forma individual através da técnica de extração por solventes (GUPTA e KRISHNAMURTY, 2004; XIE et al., 2014).

A extração por solventes é a técnica hidrometalúrgica mais utilizada para a produção de ETR e a sinergia entre extratantes é também tradicionalmente estudada. Há na literatura inúmeros trabalhos envolvendo o estudo do efeito sinérgico na extração de íons metálicos, incluindo os ETR, chamando a atenção para a utilização de extratantes quelantes (TONG et al., 2009). Extratantes quelantes são compostos

que possuem grupos capazes de formar complexos com os íons metálicos. Essa formação se dá através de um mecanismo similar ao dos extratantes catiônicos, onde há a troca do H^+ pelo elemento de interesse. Como exemplo desses quelantes podemos citar as diversas variações de oximas e de hidroxiquinolinas além de algumas pirazolonas (JYOTHI e RAO, 1990). Esses extratantes têm sido utilizados na extração de Európio em meio nítrico e de Cério e Lantânio em meio clorídrico. O maior número de trabalhos utilizando este tipo de extratante está relacionado à separação e purificação do cobre principalmente no que tange a utilização das oximas (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

Por conta de todos os fatores econômicos mencionados, além das inúmeras aplicações dos ETR, em especial dos elementos Európio e Gadolínio, este trabalho propõe o estudo da extração por solventes de európio e gadolínio utilizando extratantes organofosforados juntamente com um tipo de pirazolona.

2. PROPOSTA DA TESE

2.1 Justificativa

Nos últimos anos a incerteza na oferta de ETR juntamente com a crescente demanda desses elementos para a produção de petróleo, ímãs permanentes além de outros produtos de alta tecnologia à nível mundial, são motivações importantes que qualificam o tema proposto para o presente projeto como de grande interesse. É importante salientar que o Brasil, embora tenha a segunda maior reserva de ETR do mundo (Tabela 1), não dispõe, até o presente momento, de tecnologia industrial implantada para o fracionamento de suas misturas. Não há na literatura abordagem anterior sobre o tema proposto no presente trabalho, que trata do estudo do comportamento sinérgico utilizando a HPMBP na separação de európio e gadolínio, justificando o tema proposto para a tese.

2.2 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho consiste em realizar ensaios de extração por solventes para o entendimento do comportamento de extração de Európio e Gadolínio em meio clorídrico utilizando diferentes sistemas extratantes.

2.3 Objetivos específicos

- Identificar as melhores condições experimentais para a extração desses elementos, estudando as variáveis como: concentração do extratante, pH e concentração do elemento;
- Realizar ensaios preliminares com o sistema escolhido para levantamento de parâmetros de equilíbrio;
- Selecionar os melhores extratantes para o estudo do efeito sinérgico na separação dos elementos bem como o uso de um tipo de pirazolona como extratante quelante;
- Entender o mecanismo das reações sinérgicas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TERRAS-RARAS

A primeira grande fonte no Brasil desses elementos foi encontrada em 1886, nas praias de Cumuruxatiba (BA) e começou a ser usada em incandescentes de lampiões para atender à demanda por produção de mantas à gás. O País já foi o maior produtor mundial de concentrados de ETR até 1915, quando passou a alternar essa posição com a Índia durante 45 anos. Mas, em 1995, encerrou sua produção por não conseguir competir com a China (ABRÃO, 1994).

Muitos minerais são ricos nesses elementos e, atualmente, existem mais ou menos 200 minerais de ETR distribuídos em uma enorme variedade de classes como haletos, carbonatos, óxidos, fosfatos, silicatos entre outros (KANAZAWA e KAMITANI, 2006). Dentre os minerais que apresentam interesse comercial temos: gadolinita, alanita, euxenita, apatita, monazita, bastnaesita e xenotima (ABRÃO, 1994). As maiores reservas de bastnaesita estão na China e nos Estados Unidos. Ocorrências consideráveis de bastnaesita em carbonatitos estão situadas em Mountain Pass, Califórnia. Vários outros depósitos de bastnaesita encontram-se na província de Sichuan, na China, além do depósito maciço em Bayan Obo, interior da Mongólia (XIE et al., 2014).

No Brasil, Índia, África do Sul, Tailândia, Sri Lanka, Malásia incluindo também os Estados Unidos e a China, os ETR ocorrem na monazita e em areias com minerais pesados (YANG et al., 2008; ANDRADE, 2015). De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, no Brasil as principais ocorrências de ETR se encontram em Catalão (GO), Araxá (MG), Itapirapuã Paulista (SP), São Francisco de Itabapoana (RJ), Vale do Sapucaí (MG), Poços de Caldas (MG) e Pitinga (AM) dentre outras ocorrências, sendo essa última um depósito de xenotima e não de monazita, logo, sendo rico em ETR pesadas e não em leves. (ANDRADE, 2015).

A China, considerada o gigante no mercado de ETR, possuía em 2008, 57,7% das reservas mundiais. Dados do *Mineral Commodity Summaries* – (USGS, 2017) mostram que as reservas mundiais chinesas caíram para cerca de 36%, seguida pelo Brasil (18,1%) e EUA (1,1%). A Tabela 1 traz um comparativo entre os anos de 2015 e 2016 sobre as reservas e produção mundial.

Tabela 1 - Reservas e produção mundial de óxido de terras-raras (OTR)

DISCRIMINAÇÃO	**RESERVAS (t)**		**PRODUÇÃO (t)**		
PAÍSES	2016	%(2016)	2015	2016	% (2016)
BRASIL	22.000.000	18,17	880	1.100	0,87
CHINA	44.000.000	36,35	105.000	105.000	83,20
EUA	1.400.000	1,16	5.900	-	-
AUSTRÁLIA	3.400.000	2,81	12.000	14.000	11,09
ÍNDIA	6.900.000	5,70	1.700	1.700	1,35
MALÁSIA	30.000	0,02	500	300	0,24
RÚSSIA	18.000.000	14,87	2.800	3.000	2,38
TAILÂNDIA	nd	-	760	800	0,63
VIETNÃ	22.000.000	18,17	250	300	0,24
OUTROS PAÍSES	3.326.000	2,75	-	-	-
TOTAL	1.201.960.000	100	129.790	126.200	100

Fonte:adaptado de USGS, 2017- *Mineral Commodity Summaries* 2017.

(1) (nd) não disponível ou desconsiderado.

É possível perceber na Tabela 1 que apesar das reservas da China terem diminuído, este país ainda é o líder de produção a nível mundial, com mais de 80% dos óxidos de ETR produzidos em 2016. Outra informação importante é que não houve produção de OTR nos EUA, o que provavelmente foi consequência do fechamento e reabertura da mina de Montain Pass ocorrida no último ano (TOPF, 2017). O Brasil, o segundo maior detentor de jazidas, aumentou sua produção em relação aos anos anteriores. Porém, a produção continua baixa quando comparada à de outros países como por exemplo China e Austrália. Com relação à Índia houve um aumento das reservas de 3.100 t em 2015 para 6.900 t em 2016.

A Tabela 2 traz alguns dados estatísticos relevantes do Brasil comparando os anos de 2012, 2013 e 2014.

Tabela 2- Dados estatísticos relevantes do Brasil

Discriminação		**Unidade**	**2012(r)**	**2013(r)**	**2014(p)**
Produção	Monazita	(t)	2700	600	0
Importação	Compostos Químicos(1)	(t)	1082	887	1244
		(10^3US$)	22.983	8.037	7.379
	Manufaturados(2)	(t)	426	544	529
		(10^3US$)	13.324	7.276	5.486

Fonte: Adaptado de ANDRADE, 2015

(1) Outros compostos de cério, óxido de praseodímio, cloretos dos demais elementos das TR, outros compostos dos elementos dos ETR; (2) liga de cério, com teor de ferro inferior ou igual a 5%, em peso ("mischmetal"), metais de terras-raras, escândio e ítrio, mesmo misturados ou ligados, entre si, ferrocério e outras ligas pirofóricas; (r) revisado (p) dado preliminar.

Com relação ao consumo interno do Brasil, nota-se na Tabela 2 que ainda somos muito dependentes das importações de compostos e manufaturados de ETR, e observa-se que em 2014 não houve produção. O País só voltou a produzir em 2015 conforme Tabela 1. Os dados de importação referentes aos anos de 2015 e 2016 ainda não foram disponibilizados pelo DNPM.

Com relação ao processamento metalúrgico dos ETR, o mesmo ocorre em diferentes etapas. Inicialmente há o processo de cominuição e flotação do minério para a obtenção de um concentrado de minério. Este concentrado é então submetido a etapa de lixiviação. O produto lixiviado passa pela etapa de extração por solventes específicos para a separação dos diferentes óxidos de ETR. Após a obtenção dos óxidos puros os mesmos podem ser convertidos na espécie metálica para posterior combinação com outros elementos para na produção de ligas contendo ETR. Essas ligas são usadas em diversas aplicações, principalmente na área de alta tecnologia (RITCEY e ASHBROOK, 1984; LIMA, 2012). A Figura 1 representa esquematicamente o processamento metalúrgico da Bastnaesita e da Monazita e/ou Xenotima por duas vias, ácida e básica.

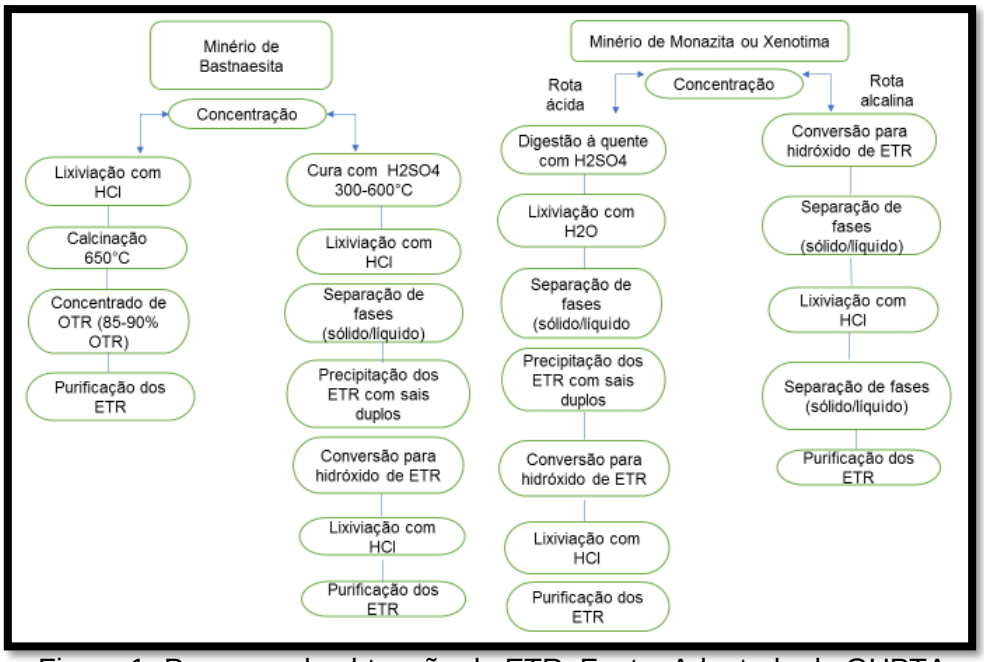


Figura 1- Processo de obtenção de ETR. Fonte: Adaptado de GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004.

Em relação ao processamento químico da bastnaesita após a etapa de concentração, obtêm-se o concentrado mineral de terras-raras com teor próximo a 60% de OTR. Após uma etapa de lixiviação, para a remoção de cálcio e carbonato de estrôncio, há um aumento no teor de OTR para 70%. Após a lixiviação, o concentrado é então calcinado para a remoção de dióxido de carbono (CO_2), obtendo-se nesta etapa teor de 85-90% de OTR. Outra rota possível para bastnaesita é a cura com H_2SO_4 seguida da lixiviação com HCl para a remoção de fluorcarbonatos e CO_2. Os ETR são então convertidos para sulfato duplo de sódio e posterior digestão com NaOH para a formação de seus hidróxidos, que são então, lixiviados com adição de HCl. Com relação a monazita/xenotima, a rota ácida se assemelha a rota de bastnaesita, iniciada com a cura do mineral com H_2SO_4. Já a rota alcalina se inicia com a digestão do concentrado com NaOH para posterior separação das fases e lixiviação com HCl (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).

Sendo os ETR elementos de interesse estratégico para o País, segundo Lins (2013), pesquisas envolvendo processos de separação, purificação e aplicação desses elementos se justifica. O presente trabalho que tem por objetivo estudar o comportamento de extração dos elementos européio (Eu) e gadolínio (Gd), que é de grande interesse estratégico para o País. A Tabela 3 traz de forma detalhada as inúmeras aplicações desses elementos.

Tabela 3 - Aplicações de Eu e Gd

	Aplicação
Eu	✓ Usado para dopar alguns tipos de materiais para a fabricação de lasers; ✓ Está sendo usado em reatores nucleares; ✓ Seu óxido pode ser utilizado como um fósforo vermelho em aparelhos de TV e como um ativador de fósforos à base de ítrio; ✓ É utilizado também em vidros, cerâmica, ímãs, dispositivos eletrônicos, metalurgia, lâmpadas, entre outros.
Gd	✓ Tem comportamento magnético único, que permite formar o coração óptico-magnético de gravação, uma tecnologia utilizada para a manipulação de dados de computador; ✓ Sistemas de ressonância magnética nuclear (RMN) utilizam materiais que contêm Gadolínio para melhorar as imagens criadas; ✓ Ele é o mais eficiente elemento usado para detectar vazamentos de radiação das usinas nucleares; ✓ Pode ser misturado a certos elementos, tais como ferro e cromo, para melhorar a sua resistência a altas temperaturas e à oxidação; ✓ Seus compostos também são usados para fazer fósforos para televisores a cores.; ✓ É utilizado em reatores nucleares, equipamentos de raio-X, ligas entre outros.

Fonte; HURTS, 2010; LIMA, 2012; LAPIDO et al., 2013; XIE et al., 2014;

3.2 OPERAÇÕES UNITÁRIAS DE SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO

3.2.1 PRECIPITAÇÃO

A precipitação é um método clássico de separação onde há a precipitação dos ETR na forma de hidróxidos, oxalatos ou de fluoretos. Essa precipitação ocorre em valores de pH altos, como por exemplo o elemento La, que precipita em pH=7,47 na forma de hidróxido em meio nitrato. Esse método é pouco seletivo, porém muito útil para separar ETR dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos (ABRÃO, 1994). A precipitação dos fluoretos é usada principalmente para separar os ETR dos elementos Ta, Nb, Fe, Al, Ti e U, (ABRÃO, 1994 e MASSON, 2001). Os precipitados gerados nesse processo são de difícil filtração devido à sua consistência gelatinosa, necessitando assim, de um longo período de digestão. Para facilitar esse processo, utiliza-se o ácido sulfúrico à quente para decompor os compostos formados gerando sulfatos (ABRÃO, 1994). A precipitação dos oxalatos é bastante específica e, de forma geral, separa os ETR de todos os elementos que os acompanham, exceto tório (Th) e metais alcalinos-terrosos (ABRÃO,1994). Uma precipitação quantitativa e seletiva dos óxidos de terras-raras é usualmente obtida no intervalo de pH entre 1,0 e 2,0 e uma relação estequiométrica de ácido oxálico/ ETR de 1,4:1,5 (GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

3.2.2 CRISTALIZAÇÃO

A cristalização é um processo químico utilizado para separar sais na forma de cristais em soluções aquosas. Este processo envolve três etapas, que são: a supersaturação da solução, nucleação dos cristais e o crescimento dos cristais. Para que se aplique esta técnica é importante que se conheça a solubilidade dos sais envolvidos no processo em meio aquoso, em diferentes temperaturas, para se obter os cristais. Um exemplo da aplicação desta técnica foi realizada por Yin et al., (2017) que separou os pares Nd/Sm e Nd/Dy através da cristalização utilizando ácido bórico para formação do borato dos elementos de interesse. por A vantagem desta técnica consiste do fato da solubilidade de muitos sais decaírem drasticamente em

temperaturas acima de 200ºC, sendo possível a separação química dos elementos (GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

3.2.3 REAÇÕES TÉRMICAS

Essas reações são utilizadas na separação dos ETR através da decomposição dos sais, que de modo geral, está relacionada com a basicidade, onde os sais de menor basicidade se decompõem primeiro. Normalmente utiliza-se uma mistura de nitratos de ETR com KNO_3 ou utilizando a mistura de KNO_3 e $NaNO_3$. Os nitratos de ETR se decompõe em diferentes temperaturas, favorecendo a separação dos mesmos. Como exemplo, tem-se o $Ce(NO_3)_3$ se decompõe à 200°C, já a mistura $Nd(NO_3)_3$ e $Pr(NO_3)_3$ se decompõem à 300°C. A fusão de nitratos, que também segue a ordem de basicidade, pode ser utilizada na separação de Ce das demais terras-raras (ABRÃO, 1994).

3.2.4 OXIDAÇÃO SELETIVA

Esta técnica é mais utilizada na separação de Ce, principalmente quando o licor obtido é proveniente do processamento da monazita ou bastnaesita, ricos em ETR leves. Neste processo, o Ce^{3+} é oxidado a Ce^{4+} sendo precipitado junto com os outros elementos do licor na forma de hidróxido, porém como o hidróxido de cério IV tem baixa solubilidade em meio nítrico diluído, é possível a sua separação dos demais metais (ABRÃO, 1994).

3.2.5 REDUÇÃO SELETIVA

É utilizada na separação do Sm, Eu e Yb, sendo estes elementos passíveis de redução ao estado divalente, o que os torna insolúveis em meio sulfato favorecendo a separação (ABRÃO, 1994).

3.2.6 TROCA IÔNICA

A troca iônica pode ser definida como uma reação química reversível entre um trocador iônico sólido e uma solução aquosa, onde há a troca dos íons entre o sólido e a fase aquosa. Os trocadores iônicos podem ser tanto catiônicos quando aniônicos e a extensão da reação de troca iônica depende do coeficiente de partição. As resinas de troca iônica são compostos orgânicos poliméricos que possuem grupos funcionais ionizáveis que promovem as reações de troca iônica. Este método é considerado um dos mais eficientes para resolver uma mistura de ETR completa e quantitativamente, em micro e macro quantidades. O grau de adsorção ou afinidade dos ETR numa resina trocadora de íons depende das propriedades dos íons, como a carga e o tamanho do íon hidratado, sendo, por exemplo, íons tetravalentes mais fortemente retidos à resina que os trivalentes (ABRÃO, 1994; GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

3.2.7 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A extração por solvente consiste em extrair um elemento, de forma eficiente e seletiva, de uma solução aquosa utilizando um extratante orgânico imiscível, formando assim duas fases. Normalmente esse extratante tem uma alta viscosidade dificultando seu uso direto no processo de extração. Assim, é comum ser previamente diluído em um solvente orgânico que não interfira no processo de extração, como os compostos alifáticos de cadeia longa, por exemplo. O elemento de interesse reage com o extratante, formando um composto que é mais solúvel na fase orgânica, sendo então extraído (GUPTA e MUKHERJEE, 1990 e ALDERS,1955). A primeira operação de extração por solvente foi realizada em 1872, porém, a primeira extração por solvente de ETR ocorreu apenas em 1930. Desde então, as pesquisas relacionadas à extração por solvente vêm avançando a cada dia, seja com o estudo de novos extratantes ou, através da mudança de parâmetros reacionais que possam favorecer a extração de um elemento específico (RITCEY e ASHBROOK, 1984, GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).

Dentre os diferentes mecanismos de extração por solventes existentes, que serão discutidos mais a frente, pode-se demonstrar de forma simplificada o processo

de extração por meio de um mecanismo de troca catiônica na Equação 1 **(**GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

$$M^{n+}_{(a)} + nRH_{(o)} \rightleftharpoons R_nM_{(o)} + nH^{+}_{(a)} \quad (1)$$

onde:

M = ETR

RH = extratante

n = número de mols

R_nM = complexo organometálico

No primeiro estágio de extração, a espécie (M^{n+}) é transferida para a fase orgânica (nRH) formando então a espécie química R_nM e liberando nH^+ para o meio. O segundo estágio é a reação reversível (re-extração) onde o íon volta para uma outra fase aquosa para ser recuperado através de modificações operacionais do sistema. Em ambos os casos, extração e re-extração, o sentido do deslocamento do equilíbrio deve ser favorecido ora para a direita (extração) ora para a esquerda (re-extração). É importante ressaltar que a transferência do elemento da fase aquosa, em geral, não ocorre completamente em apenas um contado com a fase orgânica, frequentemente sendo necessário múltiplos estágios de extração para uma remoção mais efetiva (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004). A Figura 2 mostra de forma ilustrativa o processo de extração e re-extração.

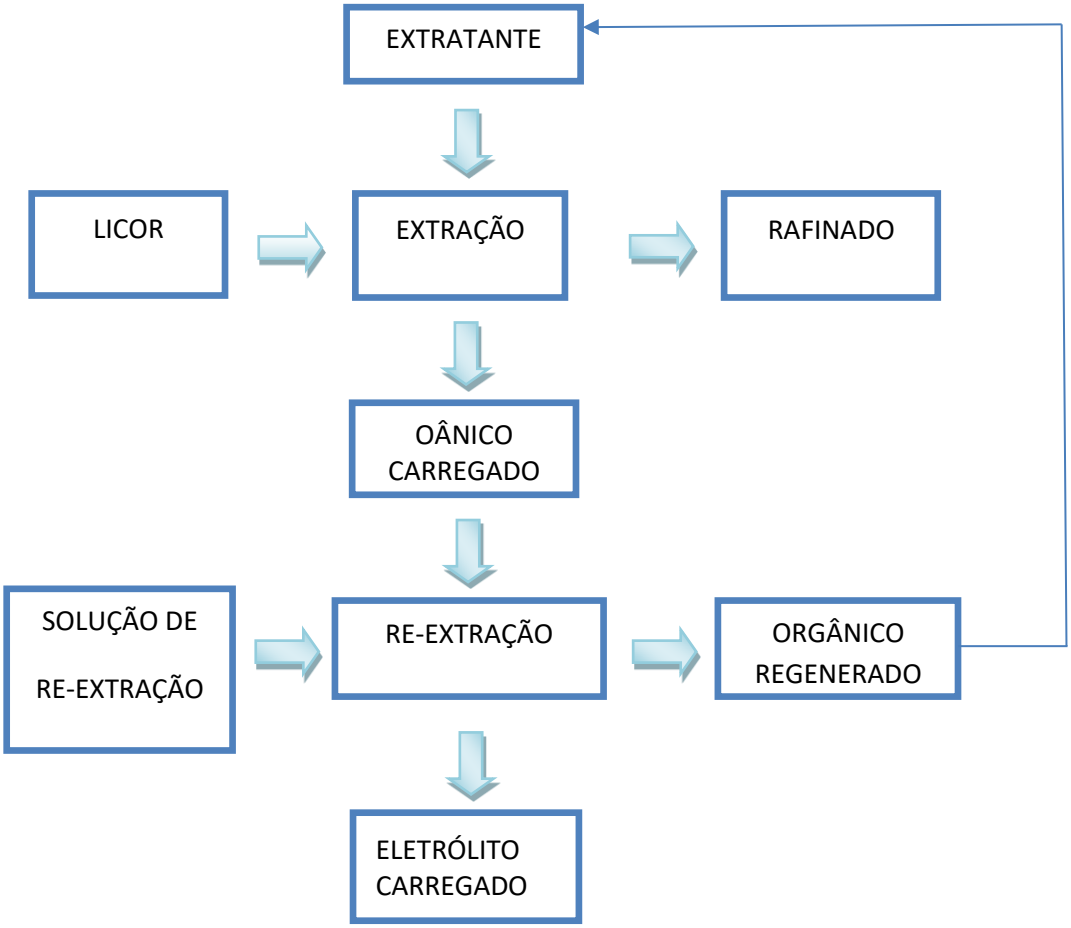


Figura 2 - Fluxograma para mecanismos de extração/re-extração. Fonte: Adaptado de Gupta e Mukherjee, 1990.

O diagrama de blocos apresentado na Figura 2 mostra de forma simplificada as etapas de extração e re-extração, onde em um sistema, que pode ser reproduzido em escala de bancada por ensaios em funil de separação, ou mesmo em um circuito de misturadores-decantadores, é adicionado o extratante e o licor rico em ETR. Esse sistema é posto sob agitação para a separação da fase aquosa, também chamada de rafinado, e da fase orgânica, denominada de orgânico carregado. A fase orgânica é então regenerada através dos processos de re-extração, onde uma solução re-extratora, composta por uma solução aquosa ácida, é colocada em contato com o orgânico carregado. Após a separação das fases tem-se dois produtos: o orgânico regenerado, que pode ser reutilizado em um novo sistema de extração, e o eletrólito carregado com os íons de interesse.

Há muitas vantagens no uso da extração por solventes para a separação de ETR, sendo uma delas a possibilidade de se utilizar altas concentrações de ETR

utilizando um sistema de extração robusto como a integração de misturadores-decantadores (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004).

Inúmeros trabalhos têm sido publicados aplicando a extração por solventes, tanto para separação de elementos quanto sua purificação. No que tange a extração, muitos trabalhos abordam apenas a separação dos ETR em grupos (leves, médios e pesados) como o trabalho publicado por Preston et al. (1996) que realizaram um estudo sobre a separação dos ETR médios e leves, utilizando D2EHPA (ácido di-2-etilexilfosfórico) em meio nítrico. Os autores propuseram um circuito com 20 estágios, divididos em extração e re-extração, obtendo assim uma recuperação entre 95-100% dos ETR médios, enquanto a perda de ETR leves inferior a 4%.

Morais et al. (2007), estudaram a separação do par Eu/Gd utilizando diferentes extratantes tanto de origem ácida como básica como o D2EHPA e HEH(EHP) (ácido monoetilexilfosfônico), Alamina 336 entre outros. Os extratantes ácidos foram investigados em meio clorídrico, já os extratantes básicos em meio nítrico e sulfúrico. Apesar das grandes dificuldades descritas pelos autores na separação dos elementos Eu e Gd, os mesmos consideraram o estudo satisfatório visto que obtiveram fatores de separação superiores a 2,0 utilizando os extratantes básicos.

Reddy et al. (2012), realizaram um estudo sobre o comportamento de extratantes de diferentes naturezas na separação dos elementos Sm, Gd, Dy e Y em meio clorídrico. Para o estudo, os autores selecionaram extratantes ácidos, neutros e básicos. A mistura de ETR era composta por 1,835g/L de Sm, 0,862g/L de Gd, 0,303g/L de Dy e 0,589g/L de Y. As extrações foram realizadas com cada extratante individualmente e usando a mistura entre eles. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente sob agitação mecânica por 30min. Nos primeiros ensaios os autores verificaram que utilizando a mesma variação de pH (5,0-3,0) e a mesma concentração de extratante (1M), ocorreram diferentes comportamentos entre os extratantes ácidos estudados. Os extratantes PC88A e o TOPS 99 tiveram altas taxas de extração (acima de 90%), porém, não se mostraram seletivos em toda faixa de pH estudada. Já o Cyanex 272 e o Cyanex 302 se mostraram um pouco mais efetivos na separação dos pares Dy/Y e Sm/Gd. Por outro lado, com relação ao estudo dos extratantes neutros (Cyanex 923 E Cyanex 921), tanto a extração quanto a separação dos elementos não se mostraram satisfatórias ficando a extração dos elementos abaixo de 10%, não ocorrendo separação entre eles. Já com relação ao

estudo dos extratantes básicos (Aliquat 336 e Alamina 336), as extrações praticamente não ocorreram para nenhum dos íons testados.

Os autores ainda estudaram o efeito da concentração apenas para os extratantes ácidos (PC88A, TOPS 99 e Cyanex 272). A concentração variou entre 0,05M-0,5M e mais uma vez o TOPS 99 não se mostrou seletivo, havendo uma alta porcentagem de extração (acima de 90%) para todos os quatro elementos de interesse. Já o PC88A e o Cyanex 272, na concentração de 0,1M e pH de 2,0, se mostraram mais seletivos para a separação dos pares Dy/Y e Sm/Gd. Esses resultados levaram os autores a estudar o efeito sinérgico entre os extratantes, verificando assim a possibilidade de melhora na separação dos elementos. Nenhum dos casos de mistura de extratantes se mostrou satisfatório não aumentando de forma significativa o fator de separação entre os elementos. Ao invés disso observou-se um efeito antagônico na mistura entre Cyanex 923 e o TOPS 99.

Morais et al. (2014) realizaram experimentos para estudar a separação de ETR pesados por extração por solventes e assim como Reddy et al. (2012), também estudaram extratantes de diferentes naturezas (ácidos, básicos e neutros). Os extratantes organofosforados foram estudados em meio clorídrico e sulfúrico. Já o estudo com os extratantes básicos foi realizado apenas em meio sulfúrico, pois de acordo com os autores, em meio clorídrico não há a formação de espécies aniônicas e neutras que são extraídas pelas aminas. Os extratantes estudados foram D2EHPA, IONQUEST 801, TOPO, ALAMINA 336, ALIQUAT 336 E PRIMENE_JM-T e os parâmetros estudados foram: a concentração do extratante, o pH da fase aquosa, a relação aquoso/orgânico (A/O), e o tempo de contato. Os melhores fatores de separação foram obtidos com D2EHPA e IONQUEST 801 em meio clorídrico. O intervalo da concentração de H^+ estudado foi de 0,3-3,0M e os melhores resultados foram obtidos na faixa de concentração de 0,3-1,0M de H^+. Nessa faixa de acidez o IONQUEST 801 se mostrou ligeiramente melhor que o D2EHPA devido aos maiores valores de fator de separação obtidos. As concentrações de extratante estudadas estavam dentro do intervalo de 0,5 e 2,0M e a razão A/O entre 1:3 e 3:1. Com relação a esses parâmetros estudados os autores não observaram nenhuma variação significativa no fator de separação. Notou-se apenas um aumento da viscosidade da solução de D2EHPA com o aumento de sua concentração, o que dificultou a separação das fases. Este problema não foi verificado com o aumento da concentração de IONQUEST 801. Por último, os tempos de contato estudados pelos

autores foram de 5 e 15min e não foram observadas diferenças nos percentuais de extração nos dois tempos estudados.

3.2.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

No contexto do processo hidrometalúrgico de extração por solvente, alguns fatores influenciam diretamente o processo de separação dos elementos, tais como: o pH da solução aquosa, a concentração do extratante, e a concentração da fase aquosa (XIE et al., 2014).

a) Concentração do extratante

O coeficiente de extração aumenta à medida que há o aumento da concentração da fase orgânica, lembrando que a estequiometria da reação precisa ser obedecida. Com relação aos ETR os quais são íons trivalentes, teoricamente, a relação entre o elemento e o extratante catiônico é 1:3 (levando em consideração a Equação 1) para se ter uma extração efetiva. A Equação 2 mostra ser possível determinar a quantidade de elemento extraída de acordo com o aumento da concentração do extratante (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

$$-\log[H^+] = pH = \frac{1}{n}\log D - \frac{1}{n}\log K_{eq} - \log[HA] \qquad (2)$$

Onde: D = coeficiente de distribuição

n = número de mols

Mantendo-se fixas a concentração do íon metálico, a relação A/O, e o pH pode-se verificar a influência do aumento da extração a partir do aumento da concentração do extratante.

A Figura 3 mostra o resultado de um estudo de caso onde verifica-se de forma clara o aumento do coeficiente de distribuição com o aumento da concentração do extratante. Porém o aumento do coeficiente de distribuição, que será discutido no item

3.2.3, não está associado apenas à concentração do extratante, podendo ser alterado por outros parâmetros reacionais tais como pH.

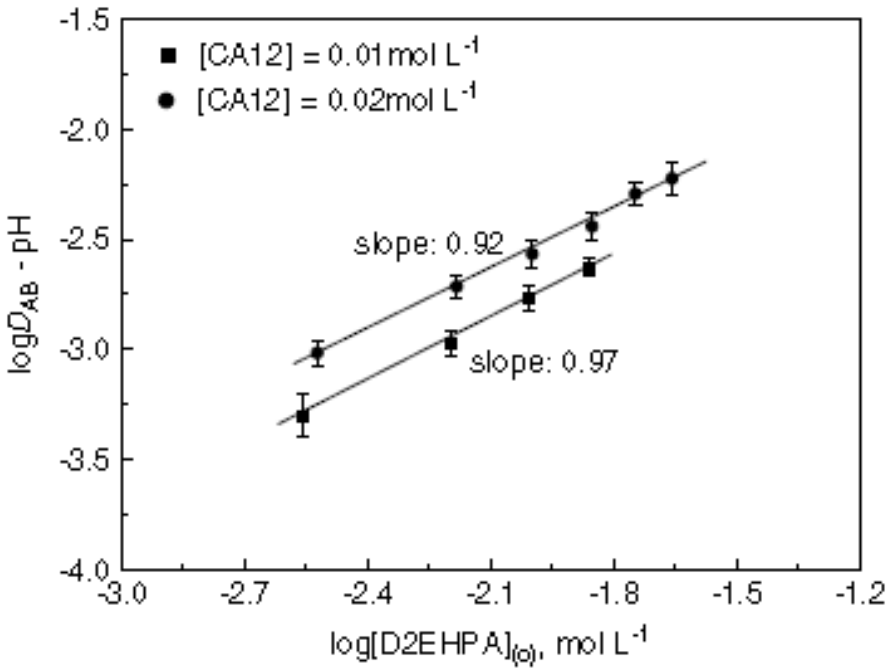


Figura 3 - Variação do coeficiente de distribuição do La^{3+} com a concentração de D2EHPA. Fonte: JIA et al., 2008.

Os gráficos de log D x pH geralmente mostram uma curva, sendo o coeficiente da curva proporcional ao número de moléculas extratantes, n, associado com a espécie metálica extraída (RITCEY e ASHBROOK, 1984). Essa relação pode ser representada pela Equação 3.

$$log\ D = n\ log\ [HA] + constante \quad (3)$$

b) Efeito do pH

Alguns extratantes do tipo quelantes e ácidos liberam H^+ no processo de extração (Equação 4), sendo então o controle do pH fundamental para o processo da extração, ou seja, quanto mais efetiva for a extração maior será a liberação de H^+ no meio. De forma ilustrativa, a Figura 4 mostra a diferença na linearidade das curvas, de acordo com o número de hidrogênios liberados na formação das espécies extraídas (LI, 2006).

$$M^{n+} + nHA \leftrightharpoons MA_n + nH^+ \quad (4)$$

Onde: M^{n+} = íon de interesse

HA = extratante

MA_n = complexo organometálico

Sendo assim, o valor de log D aumenta com o aumento do pH, lembrando que outros fatores podem influenciar no sistema como a complexação do elemento ou sua hidrólise que pode ocorrer em fase aquosa (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

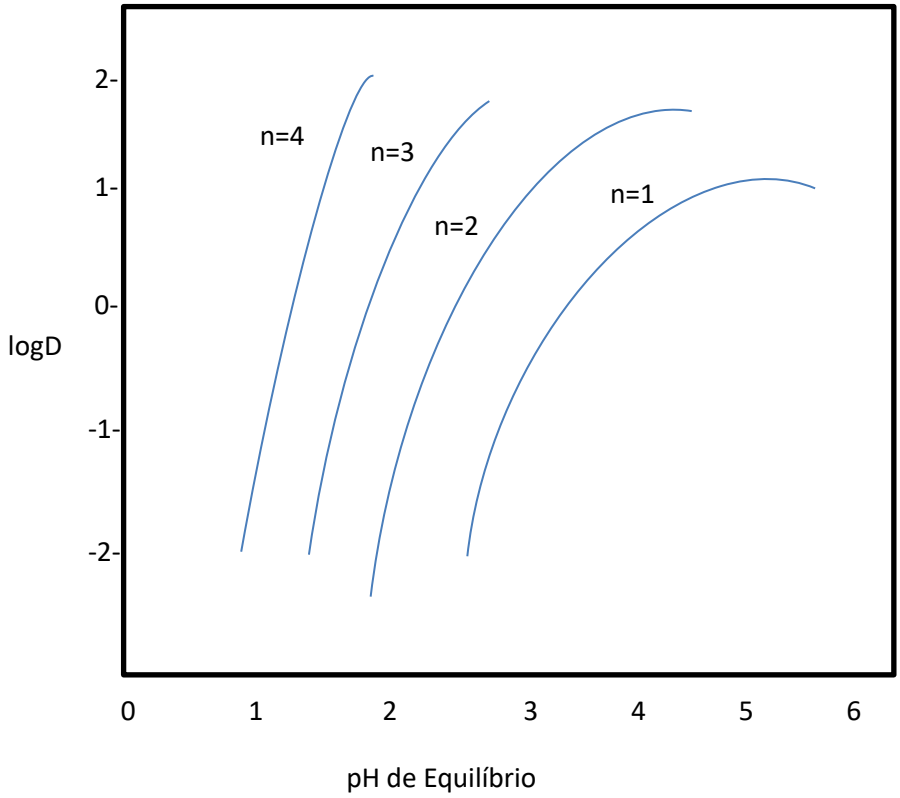


Figura 4 - Efeito do estado de oxidação do metal no coeficiente de extração, onde n representa o número de H^+ liberados. Fonte: Adaptado de RITCEY e ASHBROOK, 1984.

Segundo Cheng (2000) e de acordo com a Equação 4, com o aumento do valor de pH no equilíbrio do sistema, teoricamente menor será a concentração do extratante necessário para atingir uma determinada extração do elemento, e vice-versa, dentro dos limites determinados.

c) Composição da fase aquosa

A presença de ânions em solução pode afetar a extração do elemento de interesse. Em alguns casos o complexo metálico formado em fase aquosa pode adquirir uma estabilidade maior do que o composto organometálico formado, afetando assim a extração. Para exemplificar, a extração de elementos na forma de sulfato em meio amoniacal gera um complexo do tipo $[M(NH_3)_6SO_4]^+$ (considerando M um íon trivalente) que inibe a extração do elemento devido a estabilidade do complexo formado. Sendo este efeito particular reversível, à medida que a concentração do ânion diminui a extração do elemento aumenta. Outros fatores além da presença de ânions na composição da solução aquosa podem afetar a extração do elemento tais como: a concentração de sais e a presença de outros íons em solução, que podem concorrer com o elemento de interesse (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

O efeito da concentração do sal vai depender da natureza do extratante estudado. No caso da utilização de um extratante ácido, o aumento da concentração de sal pode reduzir a extração do elemento. Porém um efeito contrário é encontrado quando utilizado um extratante neutro, provavelmente devido ao resultado do efeito *salting-out*[1]. Já a presença de outros íons em solução pode afetar a extração devido à formação de complexos metálicos estáveis ou a formação de espécies carregadas de difícil extração (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

3.2.2 COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO

O coeficiente de distribuição também conhecido como coeficiente de extração mede a capacidade que um extratante tem em retirar um elemento da fase aquosa.

[1] Efeito *salting-out* representa a adição de um sal inerte que acarreta no aumento da força iônica da solução reduzindo a solubilidade do composto organometálico formado na fase aquosa. Fonte: Castellan, 2003.

Apesar das suas limitações, o coeficiente de distribuição é um dos parâmetros mais empregados nos estudos de extração por solvente, tendo apenas um valor numérico sem unidade de medida. Deve ser calculado através da razão entre as concentrações molares da fase orgânica (Morg) e da fase aquosa (Maq) no equilíbrio, segundo a Equação 5 (FORREST, 1975).

$$D = \frac{Morg}{Maq} \tag{5}$$

O valor do coeficiente de distribuição depende de diversos fatores como a razão entre as concentrações das fases orgânica e aquosa, a concentração do extratante, temperatura, pH, concentração do elemento na fase aquosa e a “complexação” do elemento nas fases aquosa e orgânica (RITCEY e ASHBROOK, 1984). Apesar do valor do coeficiente de distribuição indicar a facilidade de um elemento ser extraído por um determinado extratante, o mesmo não indica a seletividade de extração deste elemento em relação ao outro. Mas, através do seu valor, pode-se calcular o que se chama de fator de separação (F) o qual, indica a possibilidade de uma extração seletiva entre dois elementos contidos em um mesmo licor. Esse fator é calculado segundo a Equação 6.

$$F = \frac{D_A}{D_B} \tag{6}$$

Sendo, D_A e D_B os coeficientes de distribuição dos elementos hipotéticos A e B respectivamente distribuídos em um sistema aquoso-orgânico (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

3.2.3 DIFERENTES TIPOS DE EXTRATANTES

A extração por solvente, como já dito anteriormente, é um processo de separação e purificação de substâncias. Para isso, é necessária a utilização de extratantes adequados. Existem extratantes de diversas naturezas e os tipos de extratantes mais comuns são os catiônicos (extratantes ácidos), aniônicos (extratantes básicos) e os extratantes por solvatação também conhecidos como

extratantes neutros. Há extratantes quelantes que também vêm sendo aplicados na separação dos ETR (RITCEY e ASHBROOK, 1984; XIE et al., 2014).

Antes de discorrer sobre cada um dos tipos dos extratantes existentes é importante discriminar uma série de características desejáveis de forma a obter maior eficiência de separação em uma unidade de processo de extração por solvente. São elas:

- relativamente de baixo custo;
- ter uma solubilidade muito baixa em fase aquosa;
- ter boa estabilidade (não ser degradado mesmo depois de meses de reciclo em um circuito de extração);
- não formar emulsão com a fase aquosa durante o processo de mistura;
- ter uma boa solubilidade quando misturado a um diluente e/ou modificador;
- ter uma alta capacidade de carregamento do elemento;
- facilitar a re-extração do elemento;
- ter uma alta solubilidade em diluentes alifáticos e aromáticos;
- ter uma boa cinética de extração (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

A seguir serão apresentadas as principais características dos extratantes.

A) Extratantes Catiônicos

O mecanismo de extração dos extratantes ácidos (organofosforados ou ácidos carboxílicos) ocorre através da troca iônica entre os íons H^+ e o elemento de interesse segundo a Equação 7.

$$M^{n+} + nHA \rightleftharpoons MA_n + nH^+ \qquad (7)$$

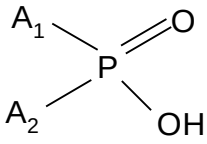
Onde:

M = ETR

HÁ = extratante

MA_n = complexo organometálico

Dentro dos inúmeros extratantes organofosforados que existem no mercado, pode-se classificá-los em derivados ácido fosfórico (D2EHPA, M2EHPA, OPPA, entre outros), derivados de ácido fosfônico (P507, IONQUEST 801 entre outros), e derivados de ácido fosfínico (Cyanex 272 e P229). Todos estes extratantes tem similaridade estrutural como mostrado na Figura 5 (RITCEY e ASHBROOK, 1984).



A_1 = ou não a A_2

A= OH, OR, OAr, R, Ar

Figura 5 - Estrutura geral do organofosforados sendo R= radical alquila e Ar= radical arila. Fonte: RITCEY e ASHBROOK, 1984.

O que diferencia um extratante do outro é a presença de grupos aril ou alquil, grupos esses responsáveis pelas propriedades extratoras de cada um dos organofosforados, além de conferir uma maior ou menor acidez a esses extratantes. Estes compostos têm tendência a formar dímeros ou polímeros em diluentes pouco polares. Isso se dá devido a presença de ligação de hidrogênio conforme demonstrado na Figura 6 (GUPTA e MUKHERJEE, 1990 e XIE, et al*.,* 2014).

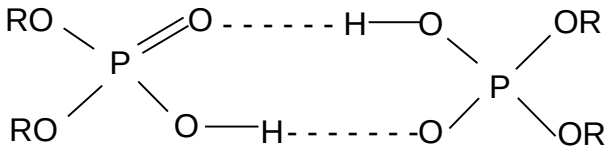


Figura 6 - Formação de dímeros. Fonte: RITCEY e ASHBROOK, 1984.

Os íons metálicos são extraídos em ordem decrescente de basicidade, ou seja, onde no processo de extração o de maior caráter básico é extraído primeiro. A carga do cátion metálico também influencia na extratibilidade, onde esta aumenta com o aumento da carga metálica. Nos casos de elementos de mesma carga, a extração ocorre preferencialmente dos cátions de menor raio iônico (GUPTA e MUKHERJEE, 1990). Segundo Peppard et al. (1957a) a ordem de seletividade para a extração de ETR utilizando D2EHPA em tolueno e em meio clorídrico foi Lu> Yb> Tm> Tb> Eu>

Pm> Pr> Ce> La, registrando um aumento linear do coeficiente de distribuição com o aumento do número atômico, Z. O fator de separação médio dos ETR foi de 2,5. Esses resultados vêm concordar com a teoria de Gupta e Mukherjee (1990).

B) Extratantes aniônicos

A maior parte dos extratantes de mecanismo aniônicos encontram-se entre as aminas e sais de amônio quaternário. A funcionalidade desses extratantes depende da capacidade do elemento de interesse em formar espécies aniônicas em fase aquosa. A reação ocorre segundo a Equação 8.

$$B^{n-}_{(a)} + nR_4N^+A^-_{(o)} \rightleftharpoons (R_4N^+)_nB^{n-}_{(o)} + nA^-_{(a)} \quad (8)$$

Onde:

B^{n-} = elemento a ser extraído na forma aniônica

$nR_4N^+A^-$ = extratante aniônico

$(R_4N^+)_nB^{n-}$ = composto organometálico

Os extratantes aniônicos mais utilizados são a Alamina 336 e o Aliquat 336 por apresentar seletividade na separação de alguns metais. A Alamina 336 é muito utilizada na extração de urânio de licores lixiviados, como também na extração de níquel e cobre de soluções clorídricas. Já o Aliquat 336 é comumente utilizado na extração de vanádio e ferro (RITCEY e ASHBROOK, 1984; GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

C) Extratantes de Solvatação ou Neutros

Diferentes extratantes de solvatação têm sido utilizados na separação de ETR. A reação com esses tipos de extratantes ocorre segundo a Equação 9.

$$MA(H_2O)_m + nS \rightleftharpoons MA(H_2O)_{m-n}S_n + nH_2O \quad (9)$$

Onde:

MA = par iônico

S = extratante na fase orgânica

$MA(H_2O)_{m-n}S_n$ = complexo solúvel na fase orgânica.

Existem inúmeros extratantes neutros como álcoois, éteres, cetonas, alquilfosfatos entre outros. Os compostos organofosforados que são fortemente polares competem favoravelmente com a água, e podem substituir as moléculas de água na esfera primária de coordenação dos íons metálicos, atuando dessa forma, na transferência do par iônico neutro da fase aquosa para a fase orgânica conforme descrito na Equação 9 (PEPPARD et al. 1957b; GUPTA e MUKHERJEE, 1990).

O tributilfosfato (TBP) e o óxido de trioctilfosfina (TOPO) são os extratantes mais utilizados segundo a literatura. Peppard et al. (1957 b) investigaram a extração de ETR trivalentes de soluções de cloreto e nitrato com TBP. O poder de extração dos lantanídeos com TBP aumentou com o aumento do número atômico, mas os autores verificaram que os coeficientes de distribuição foram muito mais baixos em soluções clorídricas do que em meio nítrico. Os ETR mais pesados não puderam ser separados eficazmente no sistema nítrico.

D) Extratante Quelantes

Extratantes quelantes são compostos que possuem grupos capazes de formar complexos com os íons metálicos (quelatos). Essa formação se dá através de um mecanismo similar ao dos extratantes catiônicos, onde há a troca do H^+ pelo elemento de interesse. Como exemplo desses quelantes podemos citar as diversas variações de oximas e de hidroxiquinolinas além de algumas pirazolonas (HUDSON, 1982; JYOTHI et al., 1990; NAG et al., 1978). Esses extratantes têm sido utilizados na extração de Európio em meio nítrico e de cério e lantânio em meio clorídrico. O maior número de trabalhos utilizando este tipo de extratante está relacionado a separação e purificação do cobre, principalmente no que tange a utilização das oximas (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

3.3 EFEITO SINÉRGICO

Desde a metade do século passado, há trabalhos sobre o efeito sinérgico na extração por solventes evolvendo diferentes elementos incluindo os ETR. O efeito

sinérgico consiste em estudar o comportamento da extração frente a uma solução orgânica, composta por dois extratantes, que podem ter a mesma natureza como dois ácidos organofosforados ou a junção de dois diferentes tipos de extratantes como um ácido organofosforado e um agente quelante, com uma pirazolona por exemplo. Geralmente este estudo é realizado em comparação a utilização da presença somente do extratante. A extração sinérgica pode melhorar a eficácia da extração e também a melhoria da seletividade em alguns casos (DUKOV, et al*.,* 2004; TONG, et al. 2009;). A seguir serão apresentados histórico e estudos que mostram este efeito sinérgico nos processos de extração por solvente.

No início os estudos do efeito sinérgico na extração por solventes eram em sua maioria no campo nuclear e, a partir da década de 70, outros elementos foram estudados (RITCEY e ASHBROOK, 1984). Lakshmanan et al. (1973) realizaram um estudo sinérgico para a extração de cobalto usando kelex 100 e ácido versático 911. Já Kandil et al. (1979) estudaram a extração de európio utilizando a mistura de P507 e TBP. Diversos trabalhos onde as mais diferentes misturas de extratantes vêm sendo estudadas, porém a química que envolve o efeito sinérgico é complexa. O que se sabe é que o efeito sinérgico mostra um caminho diferente de extração do elemento, aumentando os teores de extração e a separação dos elementos em muitos casos (RITCEY e ASHBROOK, 1984).

Há trabalhos publicados com resultados significativos como o realizado por Jia et al. (2013) que desenvolveram um estudo comparativo sobre a extração dos lantanídeos em meio nítrico utilizando como extratantes 8-hidroxiquinolina, ora com o Cyanex 301, ora com o Cyanex 302. Os resultados desse trabalho foram relacionados ao valor do fator de separação. O mesmo foi calculado através da relação entre os coeficientes de distribuição. Os autores consideraram que um coeficiente de distribuição maior que 1 significaria um efeito sinérgico positivo e um coeficiente menor que 1, um efeito negativo. Em todos os testes realizados foram obtidos coeficientes maiores que 1. Os autores ainda realizaram um estudo sobre o efeito da temperatura obtendo $\Delta H>0$ em todos os ensaios de efeito sinérgico realizados, o que indica um processo de extração endotérmico. Sendo assim, o aumento da temperatura poderia favorecer o processo de extração. Já Li et al. (2006) estudaram a ação conjunta do Cyanex 272 com o ácido sec-nonilfenóxi acético em meio clorídrico, tendo resultados positivos para a extração do La, Gd, Y, Yb e Sc, e sendo o melhor efeito sinérgico obtido com uma razão A/O entre os extratantes de 1:1. Os

autores também estudaram o efeito da temperatura e verificaram que a extração apenas com o ácido sec-nonilfenóxi acético foi exotérmica diferentemente da extração sinérgica que teve o ∆H>0. Atanassovahh et al. (2006) estudaram o efeito sinérgico entre uma pirazolona (1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona- HPMBP) com diferentes éteres de coroa em meio de dicloroetano. Um estudo para a investigação do pH e da concentração da pirazolona foi realizado. Os resultados mostraram não apenas um aumento no percentual de extração dos lantanóides como também uma melhora na seletividade.

Existem ainda autores que estudaram o efeito antagônico entre mistura de extratantes. Segundo Zhang (2001) houve um mecanismo de extração antagônico no estudo sinérgico para extração de paládio usando como extratantes o HPMBP e uma amina terciária. De uma forma geral utiliza-se um coeficiente sinergístico denominado R (Equação 10) para avaliar se o sistema possui um efeito de extração sinérgico ou não (TONG et al., 2009).

$$R = \frac{D_{mistura}}{D_A + D_B} \tag{10}$$

sendo A e B os extratantes de interesse.

Quando se propõe estudar o efeito sinérgico de extratantes orgânicos é importante além de avaliar os mecanismos de ação da mistura de extratantes, levantar parâmetros termodinâmicos que auxiliem o entendimento do processo, para que o mesmo possa ser otimizado. Jia et al. (2008) realizaram o estudo do efeito sinérgico entre o D2EHPA (ácido di-2-etilexilfosfórico) e o CA12 (ácido sec-octilfenoxiacético) na separação dos elementos La, Ce, Nd, Dy, Lu e Y em meio nítrico. Foi estudado o efeito dos extratantes separadamente e combinados. Os mecanismos de extração em relação a razão de distribuição estão definidos nas Equações 11, 12 e 13 sendo referentes as equações de extração do D2EHPA (A), CA12 (B) e D2EHPA + CA12 respectivamente.

$$\log K_A = \log D_A - 3pH - 3\log[H_2A_2]_{(o)} \tag{11}$$

$$logD_B - npH = mlog[H_2B_2](o) + logK_B \tag{12}$$

$$logD_{AB} = (3 - i)\log[NO_3 -](a) + x\log[H_2A_2](o) + y\log[H_2B_2](o) + logK_{AB} + ipH$$
(13)

Da equação 10 pode-se gerar as Equações 14 à 16.

$$La^{3+}_{(a)} + 2NO_3^-{}_{(a)} + H_2A_{2(o)} + ½H_2B_{2(o)} \overset{K_{AB}}{\rightleftharpoons} La(NO_3)_2H_2A_2B_{(o)} + H^+_{(a)} \quad (14)$$

$$LaH_3A_{6(o)} + ½H_2B_{2(o)} + 2H^+_{(a)} + 2NO_3^-{}_{(a)} \overset{\beta_1}{\rightleftharpoons} La(NO_3)_2H_2A_2B_{(o)} + 2H_2A_{2(o)} \quad (15)$$

$$LaHB_{4(o)} + H_2A_{2(o)} + 2H^+_{(a)} + 2NO_3^-{}_{(a)} \overset{\beta_2}{\rightleftharpoons} La(NO_3)_2H_2A_2B_{(o)} + 3/2H_2A_{2(o)} \quad (16)$$

$$LaH_3A_{6(o)} + LaHB_{4(o)} + 4H^+_{(a)} + 4NO_3^-{}_{(a)} \overset{\beta_3}{\rightleftharpoons} 2La(NO_3)_2H_2A_2B_{(o)} + H_2A_{2(o)} + H_2B_{2(o)}$$
(17)

onde β_1, β_2 e β_3 são as constantes de equilíbrio descritas abaixo nas Equações 18-20:

$$\text{Log } \beta_1 = \log K_{AB} - \log K_A = 2{,}00 \quad (18)$$
$$\text{Log } \beta_2 = \log K_{AB} - \log K_B = 4{,}98 \quad (19)$$
$$\text{Log } \beta_3 = 2\log K_{AB} - \log K_A - \log K_B = 6{,}98 \quad (20)$$

Com essas constantes definidas pelos autores chegou-se a conclusão de que a equação 20 é a que mais contribui para a extração sinérgica, o que significou que os complexos LaH_3A_6 e $LaHB_4$ estão mais propensos a formar o composto final $La(NO_3)_2H_2A_2B$.

Os autores definiram os parâmetros termodinâmicos ΔH, ΔG e ΔS para estudar o efeito da temperatura na extração e chegaram a conclusão de que a extração sinérgica é endotérmica (ΔH = 4,03 kJ/mol), evidenciando a importância da temperatura no processo de extração. Foi obtido um valor positivo de entropia (ΔS=20,46 kJ/mol) e o valor negativo de ΔG = -1,96 kJ/mol que indicou um processo espontâneo. O efeito sinérgico neste trabalho se mostrou muito promissor visto que houve um aumento considerável no fator de separação quando comparado a extração

usando apenas o D2EHPA. Como exemplo tem-se par Y/Lu que aumentou o seu fator de separação de 0,66 (D2EHPA) para 4,63 (D2EHPA + CA12).

3.4 ESPECTROMERIA NO INFRAVERMELHO

Embora pouco explorada na literatura, nos trabalhos que avaliam a extração por solventes de ETR, a espectrometria no infravermelho pode ser uma importante ferramenta para auxiliar na elucidação dos mecanismos de extração por solvente.

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível de das micro-ondas. A região espectral de maior utilidade nas reações de química orgânica encontra-se entre 4000-400cm^{-1}. Mesmo a molécula mais simples pode gerar um espectro bastante complexo. Sua importância se dá, no fato de se poder comparar compostos obtidos em um meio reacional com um padrão por exemplo, ou avaliar o antes e o depois de uma reação para assim, verificar ligações que foram criadas ou rompidas. O espectro no infravermelho (IV) embora característico da molécula como um todo, alguns grupos de átomos, como grupos funcionais por exemplo, dão origem a bandas que podem ocorrer mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. A partir dessas bandas características desses grupos, é possível avaliar o espectro utilizando as tabelas onde contém os comprimentos de onda característicos de cada grupo funcional, e de ligações interatômicas, e identificar a estrutura do composto, além de avaliar se houve a formação ou a quebra de alguma ligação química para a formação de um novo composto (SILVERSTEIN et al.,1994).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Ensaios preliminares de avaliação dos sistemas extratantes

Nos ensaios exploratórios foram investigadas duas variáveis de estudo da extração por solventes de Eu e Gd. Foram elas: pH, concentração da solução aquosa e orgânica. A partir desses resultados foi realizada a escolha dos melhores extratantes para a realização de um estudo do efeito sinérgico com um tipo de pirazolona, a HPMBP (1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona). Nesta etapa do trabalho foi realizada

uma varredura com relação a diferentes frações molares de HPMBP. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

4.2 Preparo da solução aquosa de Eu-Gd

Para o preparo do licor de Eu-Gd (solução aquosa) foi utilizada uma amostra de Carbonato de Gd e Eu, cedido pela empresa INB (Indústrias Nucleares do Brasil). Este carbonato é um produto da lixiviação da monazita seguida por precipitação com carbonato de sódio, obtendo um carbonato rico em Gd e Eu. Porém, esse carbonato contém além do Gd e Eu, outros elementos em menores concentrações, como Samário e Ferro. A composição deste carbonato, descrita na Tabela 4, foi determinada por fluorescência de Raios-X. Foi preparada uma solução estoque de 0,5M (Eu + Gd) para posterior diluição. O cloreto de ETR foi preparado, à quente, a partir do carbonato de Gd e Eu, por meio da adição de HCl com 10% de excesso estequiométrico, conforme reação geral (Equação 21). Antes da adição do HCl, fez-se uma pasta do carbonato com adição de um pequeno volume de água destilada em um bécher, para facilitar a solubilização do mesmo. Após o preparo dessa pasta colocou-se o bécher em uma chapa de aquecimento e adicionou-se o HCl aos poucos. Após a formação de uma solução límpida o bécher foi mantido em aquecimento quase até a secura, para que o excesso de HCl fosse evaporado. Após o resfriamento, a mistura de cloreto de terras-raras foi, então, transferida quantitativamente para um balão volumétrico e avolumado com água destilada.

$$TR_2(CO_3)_3 + 6\ HCl \rightarrow 2\ TRCl_3 + 3\ CO_2 + 3\ H_2O \qquad (21)$$

Tabela 4- Composição química do carbonato em ppm

Fe	**K**	**Na**	**La**	**Ce**	**Pr**	**Nd**	**Sm**	**Gd**	**Eu**
<0,10	28,8	747	<10	<8	<8	<16	17	49300	1900
Tb	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Yb**	**Y**	**Th**	**U**	**Sc**	
210	<2	160	575	24	120	<24	28	<2	

4.3 Preparo da solução orgânica

As soluções de todos os extratantes foram preparadas da mesma forma, diluindo os mesmos, tal qual foram recebidos, em solvesso, um hidrocarboneto aromático fornecido pela QUIMESP, de acordo com a concentração indicada em cada teste realizado. Os extratantes utilizados foram: D2EHPA (ácido di-2-etilexilfosfórico) fornecido pela RHODIA, Cyanex 272 (ácido di-2,4,4,-trimetilpentil fosfínico), Cyanex 923 (óxido trioctilfosfina), ambos fornecidos pela Cytec, P507 (ácido 2-etilexil fosfônico mono-2-etilexil ester) fornecido pela Louyang Inc., Aliquat 336 fornecido pela BASF e o agente quelante HPMBP (1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolona) fornecido pela Tengarden Inc. As estruturas dos extratantes estão apresentadas na Figura 7.

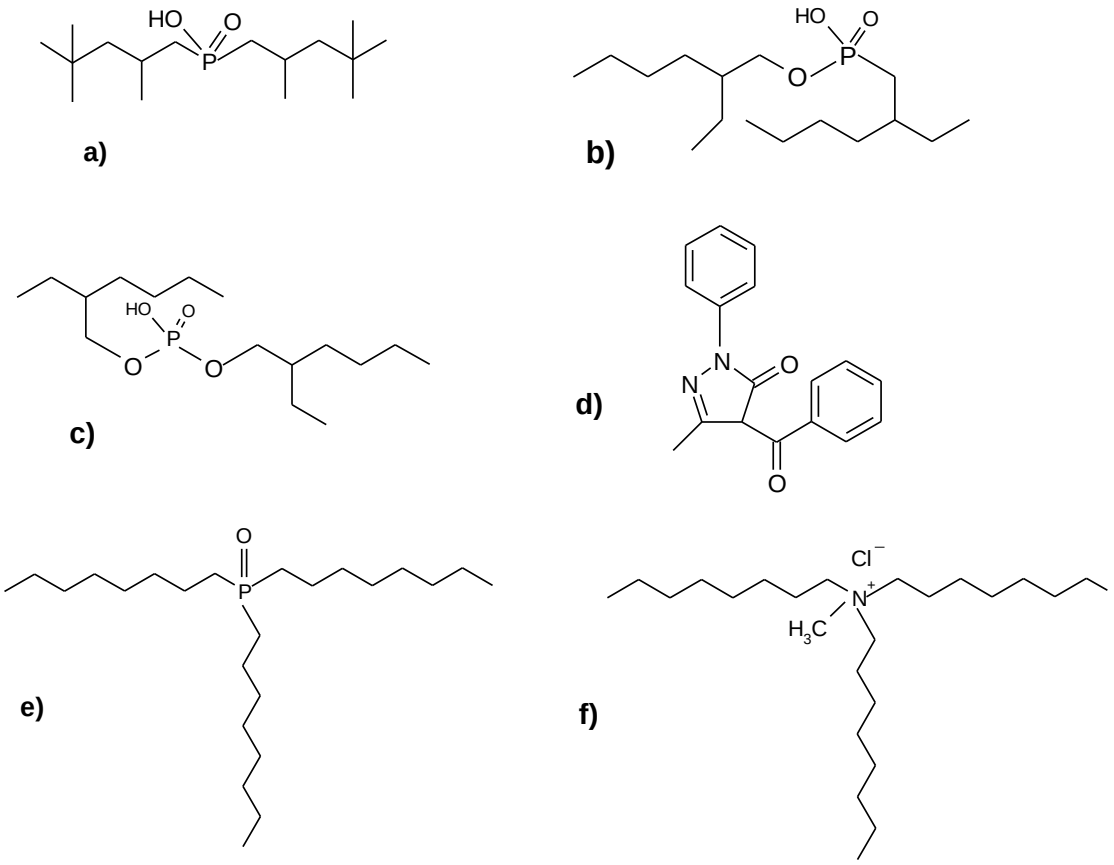


Figura 7 - Estrutura química dos extratantes (a) Cyanex 272; (b) P507; (c) D2EHPA; (d) HPMBP; (e) Cyanex 923 (f) Aliquat 336.

4.4 Ensaios de extração

Os ensaios de extração foram realizados em funis de separação de 250 mL, onde foram utilizados 25 mL de solução aquosa e o volume de solução orgânica variou de

acordo com a relação A/O do teste realizado. O sistema foi agitado em um shaker de agitação recíproca, marca IKA, modelo HS501, por 15 minutos à temperatura ambiente. Após esse período, a solução foi posta em repouso por 40 minutos e, as fases foram então separadas, realizando-se, em seguida, a filtração do rafinado, em papel quantitativo faixa azul, para a remoção de resíduos orgânicos. Após a filtração, o rafinado foi analisado no CETEM por espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) marca Horiba Jobin Ivon, modelo Ultima 2. Todos os dados de concentração obtidos através dos testes realizados encontram-se nas Tabelas 1A- 22A do ANEXO A.

4.5 Ensaios exploratórios

Os ensaios exploratórios foram realizados para a seleção das melhores condições de trabalho no estudo do efeito sinérgico realizado posteriormente. Quatro extratantes foram estudados: D2EHPA, P507, Cyanex 272 e Cyanex 923.

4.5.1 ESTUDO DO EFEITO DO PH

Foram realizados ensaios variando-se o pH do licor para investigar a influência desta variável nas porcentagens de extração. O ajuste do pH foi realizado através da adição de pequenos volumes de HCl 6M. Foi utilizado um medidor de pH da marca Mettler Toledo, modelo Seven Easy. A relação A/O foi de 1:1, utilizando 25mL de cada solução. Foram estudados cinco valores de pH diferentes (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5).

4.5.2 ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ORGÂNICO

Foi realizado um estudo com diferentes concentrações de cada extratante na fase orgânica (0,08 mol/L; 0,1 mol/L; 0,3 mol/L; 0,4 mol/L e 0,6 mol/L), para que se pudesse avaliar o efeito nos percentuais de extração dos elementos estudados. O pH foi 1,0 e a relação A/O 1:1.

4.6 Ensaios sinérgicos

Os ensaios sinérgicos foram realizados variando a fração molar (X) de HPMBP de 0 à 1 em dois diferentes valores de pH (2,5 e 3,0). Os extratantes utilizados neste estudo em conjundo com a HPMBP foram: Cyanex 272, Cyanex 923, P507 e D2EHPA. A concentração do orgânico foi 0,1M e a relação A/O 1:1.

4.7 Ensaios complementares

Ensaios complementares foram realizados utilizando misturas de HPMBP com Cyanex 272 e P507 na concentração 0,1M e solução aquosa de alimentação com 5,0 x 10^{-3}M (Eu + Gd). Isotermas de McCabe-Thiele foram levantadas para simular um possível circuito para a separação dos elementos Eu e Gd. Para esses ensaios foi utilizada a fração molar X=0,7, por ter sido a fração molar de HPMBP onde obteve-se os melhores resultados em conjunto com o P507 e Cyanex 272. Variou-se a relação aquoso/orgânico (A/O) da seguinte forma: 1:1; 2:1; 3:1; 1:2 e 1:3. Dois diferentes valores de pH foram estudados, 2,5 e 3,0.

4.8 Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento experimental, incompleto, do tipo Plackett-Burman totalizando 8 ensaios (seguindo a metodologia descrita por Montgomery et al., 2011), utilizando os sistemas extratantes Aliquat 336 e Aliquat 336 + HPMBP, tendo como variáveis independentes a fração molar de HPMBP (X), a concentração de cloreto adicionada na forma de NaCl, o pH e a razão O/A (orgânico/aquoso).

4.9 Espectrometria no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

Como objetivo de entender melhor o mecanismo de extração dos sistemas extratantes estudados, foram analisadas as fases orgânicas antes e após a extração, bem como os extratantes puros por espectrosocopia na região do infravermelho, em um Espectrofotômetro no Infravermelho por Transformada de Fourier, modelo Nicolet 6700IR, operando com faixa espectral de 400 a 4000cm^{-1} e com resolução de 4 cm^{-1}. As amostras líquidas foram analisadas em filme e as amostras de HPMBP pura em

pastilha de KBr. As análises foram realizadas no laboratório do Departamento de Química Orgânica, do Instituto de Química/UFRJ.

5 Resultados e Discussão

5.1 Ensaios exploratórios

5.1.1 ESTUDO DO EFEITO DO PH

Inicialmente foram realizados ensaios utilizando os extratantes D2EHPA, Cyanex 272, Cyanex 923 e P507, variando-se o pH e a concentração do extratante orgânico. Esses testes exploratórios tiveram como objetivo a seleção de sistemas extratantes para posterior estudo do efeito sinergístico ou antagônico com HPMBP.

Para a avaliação do pH na etapa de extração, foram realizados cinco testes para cada extratante avaliado, variando-se o pH do licor inicial nos valores de 0,5 até 2,5, visando avaliar a influência do mesmo na porcentagem de extração e no fator de separação. A concentração da solução aquosa de alimentação foi de 6,4 x 10^{-2}M (Gd+Eu) sendo preparada por diluição a partir da solução estoque. O pH do licor foi ajustado para o valor pré-determinado para cada teste por adição de uma solução aquosa de HCl 6M. Os resultados estão apresentados na Figura 8.

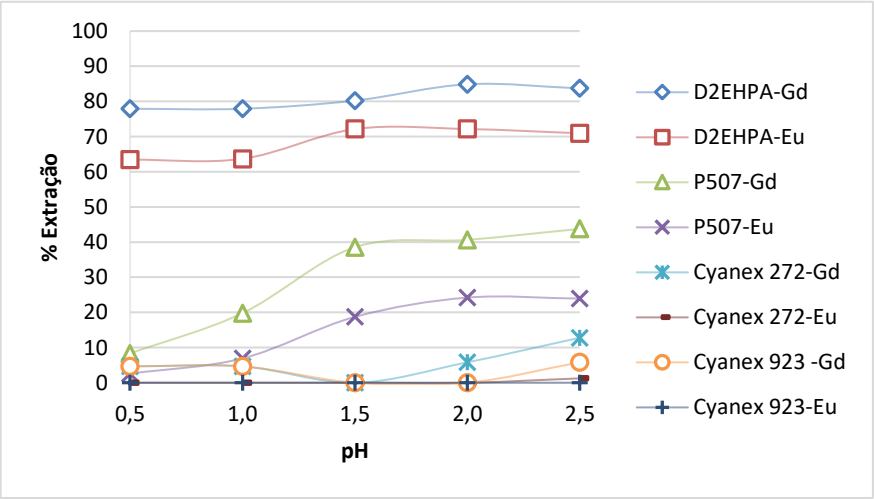


Figura 8 - Percentuais de extração de Eu e Gd em diferentes valores de pH (solução aquosa 6,4x 10^{-2} mol/L , solução orgânica= 0,3 mol/L, razão A/O 1:1).

Observa-se um aumento nos percentuais de extração com o aumento no pH inicial para a maioria dos sistemas extratantes testados (Anexo A Tabela 1A). Para o sistema extratante D2EHPA as extrações já se iniciam altas, cerca de 63% para Eu e 78% para Gd, chegando respectivamente aos valores de 71 e 83% em valor de pH igual a 2,5. Também é possível observar a clara preferência do sistema extratante em relação ao elemento Gd, de maior número atômico. Para o P507, a preferência de extração do elemento Gd também é evidenciada em todo intervalo de pH testado. No entanto, é possível perceber que o efeito do pH inicial sobre os valores de percentuais de extração é mais evidente para esse sistema extratante, partindo-se dos valores de 5 e 9% para Eu e Gd, atingindo 24 e 44%, respectivamente. Este fato pode ser explicado pela natureza química destes compostos (Figura 7). Por serem ácidos mais fortes que os demais organofosforados, o aumento do pH inicial favorece o equilíbrio representado na Equação (22) no sentido de formação do complexo organometálico, aumentando-se assim os percentuais de extração. No equilíbrio reacional, $M^{n+}_{(a)}$ representa a concentração molar dos elementos Eu e Gd livres em fase aquosa, $nRH_{(o)}$ representa a concentração molar do sistema extratante da fase orgânica, $MR_{n(o)}$ representa o complexo organometálico formado e $nH^{+}_{(a)}$ os n prótons liberados durante o processo de extração.

$$M^{n+}_{(a)} + nRH_{(o)} \rightleftharpoons MR_{n(o)} + nH^{+}_{(a)} \qquad (22)$$

O mesmo comportamento não foi tão evidente, em termos de percentuais de extração, para os demais sistemas extratantes testados que se mantiveram com percentuais de extração abaixo dos 15% em todo o intervalo de pH testado. O fato é que o extratante Cyanex 272 possui o menor caráter ácido dentre os extratantes catiônicos estudados enquanto que o Cyanex 923 é considerado um extratante de solvatação, o que lhe confere um menor poder de extração frente aos extratantes catiônicos. Assim, a ordem de preferência em função dos percentuais de extração tanto para Eu como para Gd foi D2EHPA>P507>Cyanex 272≥Cyanex 923.

Na Figura 9 observa-se a avaliação dos fatores de separação para todos os sistemas extratantes avaliados.

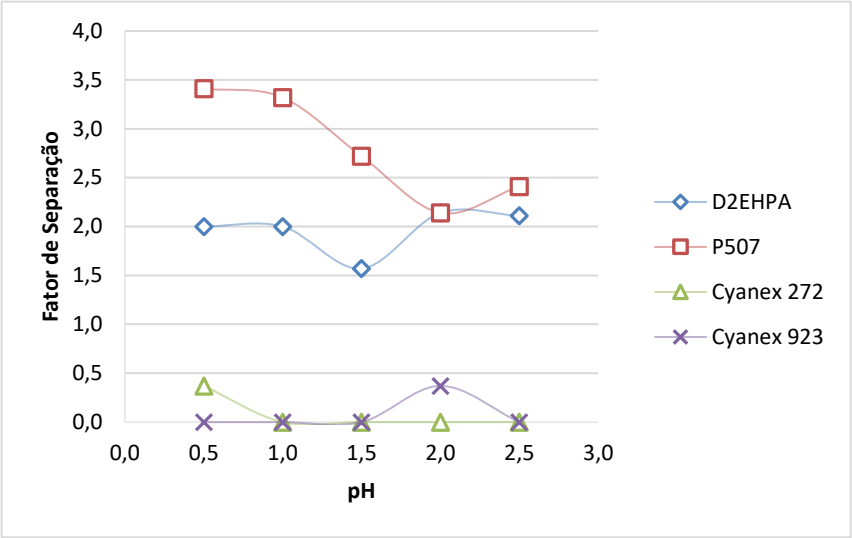


Figura 9 - Influência do pH no fator de separação em relação aos sistemas extratantes estudados.

Os fatores de separação Gd/Eu (Anexo A Tabela 2A) foram estudados em diversos valores de pH e seus valores são condizentes com a literatura (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2004). É possível perceber que o extratante P507 apresenta comportamento mais seletivo comparado com o D2EHPA para valores de pH abaixo de 2. É um comportamento esperado quando se associa o mesmo à força de extração dos dois compostos. A partir de pH 2,0, os dois extratantes apresentam comportamentos similares. Já os fatores de separação, obtidos utilizando Cyanex 272 e o Cyanex 923, foram bem inferiores com o aumento do pH quando comparado aos obtidos por D2EHPA e P507. Mais uma vez esse comportamento já era esperado devido a menor força de extração desses extratantes mesmo em valores de pH mais elevados.

5.1.2 ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ORGÂNICO

O estudo do efeito da concentração dos extratantes sobre os percentuais de extração foi realizado variando-se a concentração de cada extratante na fase orgânica (0,08 mol/L; 0,1 mol/L; 0,3 mol/L; 0,4 mol/L e 0,6 mol/L), para avaliar sua influência sobre os dois elementos estudados. Foram realizados cinco ensaios para cada um dos quatro extratantes e os resultados encontram-se na Figura 10.

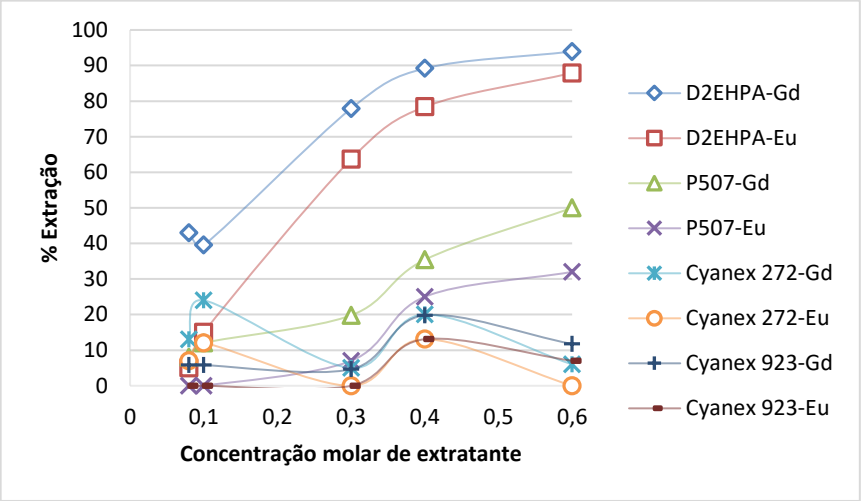


Figura 10 - Influência da concentração de extratante na extração de Eu e Gd (solução aquosa= 6,4 x 10^{-2} mol/L, pH 1,0, razão A/O 1:1).

Analisando a Figura 10 verifica-se um aumento nos percentuais de extração com o aumento da concentração do extratante (Anexo A Tabela 3A). Esse aumento nos percentuais foi bem mais acentuado nos extratantes catiônicos de maior caráter ácido (D2EHPA e P507) frente aos demais extratantes avaliados. No entanto, foi observado também que o aumento nos percentuais de extração de Eu e Gd, diminuiu a seletividade com relação ao D2EHPA, visto que os percentuais de extração de ambos ficaram muito próximos, o que mostra uma redução no fator de separação que foi de F=11,72 para concentração 0,1M e F=2,13 para concentração de 0,6M como consequência da redução na seletividade. O mesmo comportamento não foi observado utilizando o P507 onde houve um distanciamento constante nos percentuais de extração na concentração que variaram entre 2,0 e 2,5 em todo período. Os percentuais de extração em Cyanex 272 e Cyanex 923 foram menores que 20% em todas as concentrações estudadas e o fatores de separação mínimos.

5.2 Ensaios sinérgicos

Após os ensaios preliminares, foi observado que o aumento da concentração de extratante juntamente com o aumento de pH culminou consequentemente num aumento dos percentuais de extração, porém, com uma indesejada redução na seletividade. Sendo assim, realizou-se um estudo da mistura com dois extratantes já citados (P507 e Cyanex 272), os dois do tipo organofosforado catiônico, em conjunto

com um tipo de pirazolona, a HPMBP. Os dois extratantes foram selecionados por apresentarem comportamentos medianos dentre os quatro extratantes testados no que diz respeito à força ácida de extração. O D2EHPA não foi estudado nesta etapa por ser um extratante muito forte, com altos percentuais, de extração (acima de 70%), o que provavelmente dificultaria a percepção da ação da HPMBP no estudo, tanto para os percentuais de extração bem como para os fatores de separação. Os resultados com o extratante D2EHPA foram realizados posteriormente no item 5.5. Adicionalmente o desempenho Cyanex 923 também foi abordado em outra etapa de estudo por apresentar valores pouco significativos para os percentuais de extração dos ETR abordados, mas, no entanto, apresenta um mecanismo de solvatação diferentemente dos extratantes catiônicos apresentados aqui.

O efeito da HPMBP foi estudado variando a sua fração molar (X), de 0 à 1 em dois diferentes valores de pH (2,5 e 3,0). Além do pH 2,5, optou-se por estudo do pH 3,0, maior que os demais já abordados nos testes preliminares, visto que o pH é uma variável favorável ao aumento dos percentuais de extração. Os resultados encontram-se nas Figuras 11 e 12 e os valores obtidos no Anexo A, Tabelas 4A à 7A.

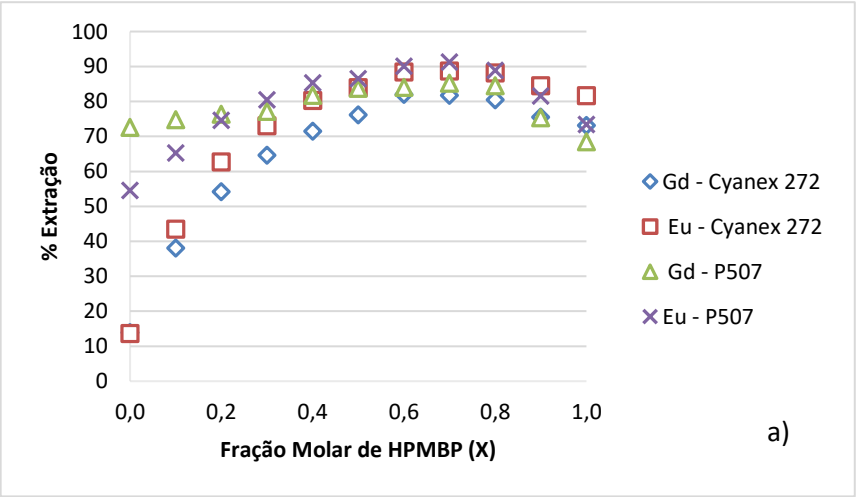


Figura 11 - Porcentagens de extração em diferentes frações molares (solução aquosa 5,0x 10^{-3} mol/L, solução orgânica 0,1 mol/L, pH 2,5; A/O 1:1).

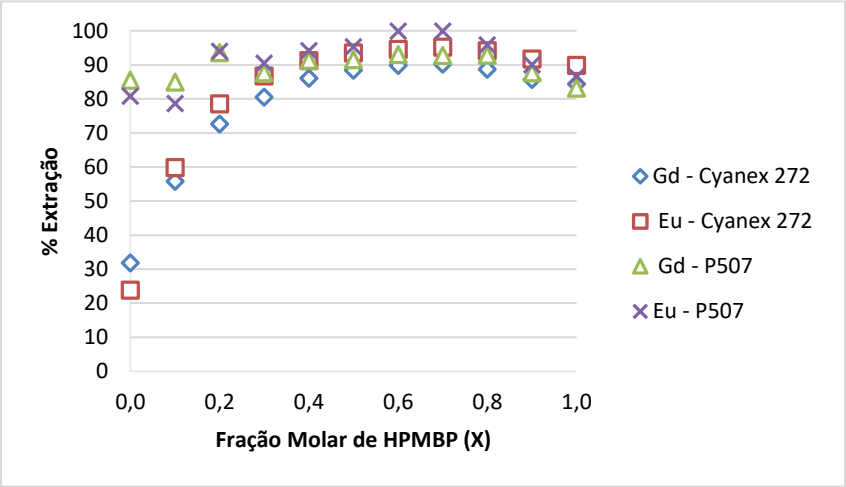


Figura 12 - Porcentagens de extração em diferentes frações molares (solução aquosa 5,0x 10^{-3} mol/L, solução orgânica 0,1 mol/L, pH 3,0; A/O 1:1).

As Figuras 11 e 12 mostram os percentuais de extração de Eu e Gd obtidos nos valores de pH 2,5 e 3,0 para os dois sistemas extratantes, agora com as misturas HPMBP+P507 e HPMBP+Cyanex 272. Como já observado nos resultados preliminares, os extratantes P507 e Cyanex 272, sozinhos (X=0) apresentam comportamentos de extração bem diferenciados. Nesta condição, o P507 mais uma vez apresenta maior força ácida, resultando em percentuais de extração maiores que quando comparados aos resultados de extração para o Cyanex 272, para os dois elementos e valores de pH testados. Na Figura 11 é possível perceber alguma seletividade do P507 em relação ao Gd, com valores de extração em torno de 72%, enquanto que o percentual de extração para o Eu ficou em torno de 55%. Já à pH 3,0 na Figura 12, é possível perceber a perda da seletividade do extratante P507, efeito esse atribuído ao aumento do pH. Os percentuais de extração para ambos os elementos estudados ficam mais próximos, girando em torno dos 85% de extração. Os fatores de separação FGd/Eu, para P507 nos dois valores de pH de trabalho são 2,22 para pH 2,5 e 1,42 para pH 3,0. O Cyanex 272, por sua vez apresenta valores de extração muito próximos para os dois elementos, nos dois pH testados, mostrando ainda uma ligeira seletividade para o elemento Gd. Os fatores de separação desse sistema extratante foram então 1,79 para pH 2,5 e 1,42 para pH 3,0.

Aumentando-se a fração molar de HPMBP nos dois sistemas extratantes é possível observar uma inversão de curvas nos dois valores de pH testados. Verifica-se a clara preferência de extração pelo elemento Eu frente ao Gd com o aumento da fração molar de HPMBP. É um comportamento interessante, verificado com relação ao efeito desse reagente. O elemento Eu, mais leve, é extraído preferencialmente já na primeira adição de HPMBP (X=0,1) no sistema com Cyanex 272 e, a partir de X= 0,3 em P507, para ambos os valores de pH. Essas observações, são melhor apresentadas e confirmadas nas Figuras 13-16, que mostram os coeficientes de distribuição dos dois elementos, para os dois sistemas extratantes, nos dois valores de pH testados.

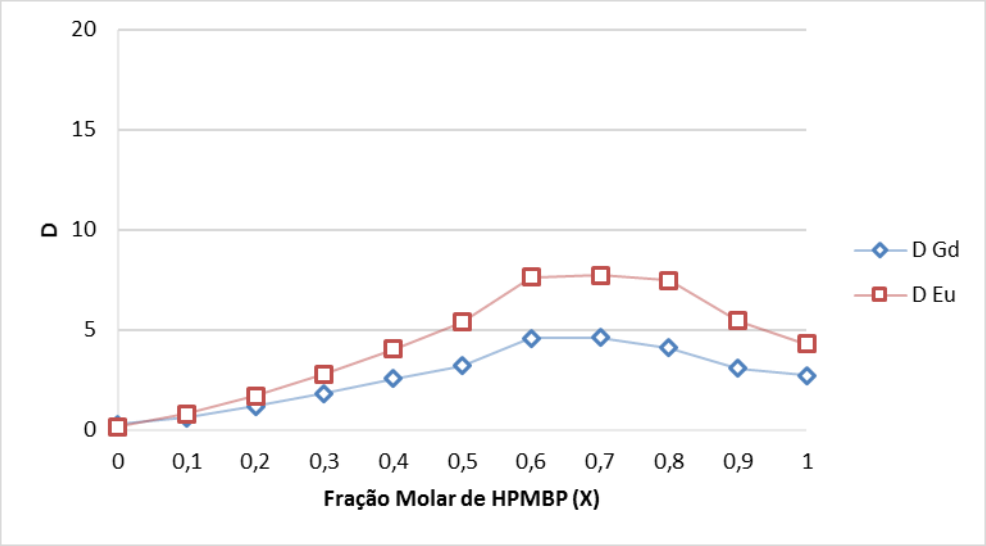


Figura 13 - Coeficientes de distribuição (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3} mol/L, Cyanex 272 + HPMBP = 0,1 mol/L; A/O 1:1; pH 2,5.

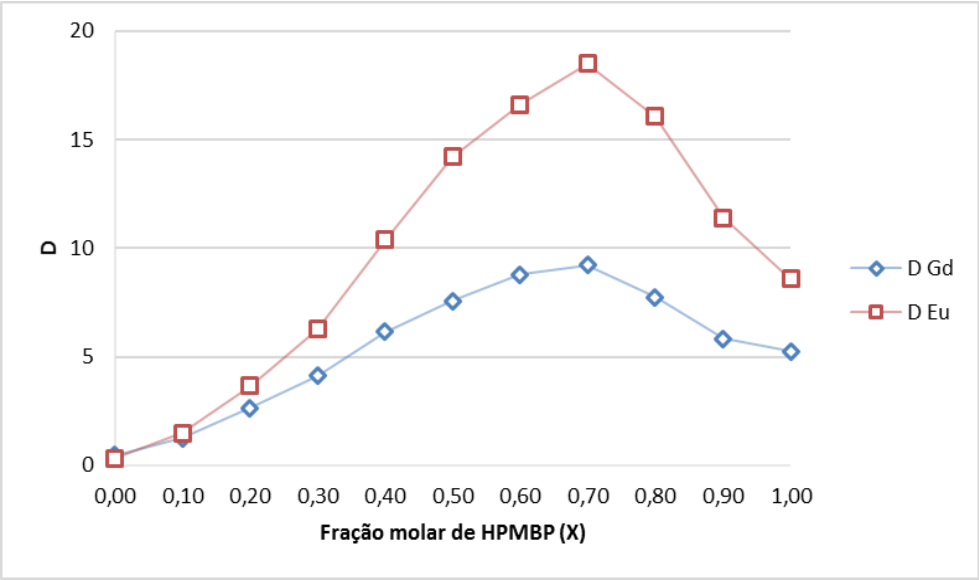


Figura 14- Coeficientes de distribuição (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3} mol/L, Cyanex 272+ HPMBP = 0,1 mol/L; A/O 1:1; pH 3,0.

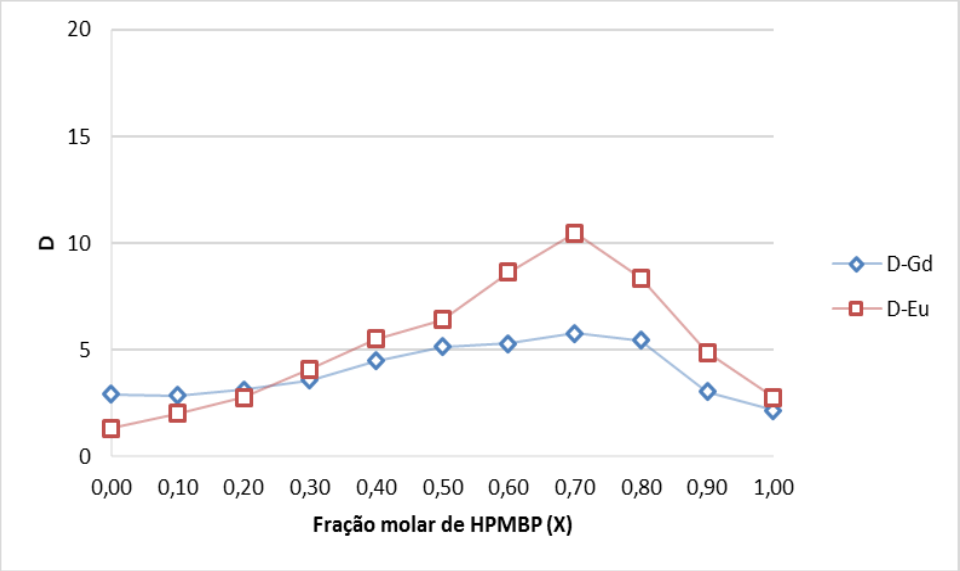


Figura 15- Coeficientes de distribuição (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3} mol/L, P507 + HPMBP = 0,1 mol/L; A/O 1:1; pH 2,5.

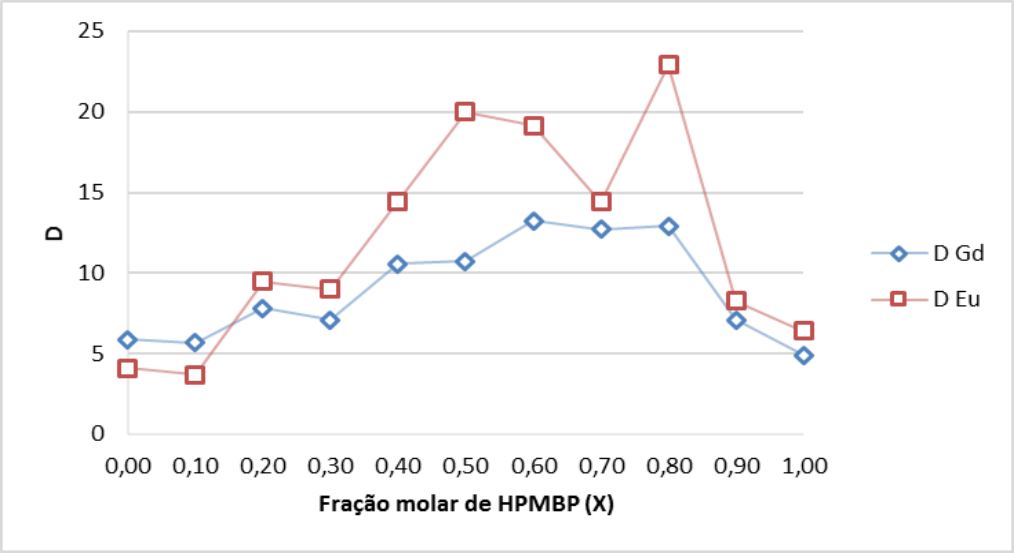


Figura 16- Coeficientes de distribuição (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3} mol/L, P507 + HPMBP = 0,1 mol/L; A/O 1:1; pH 3,0.

Em todos os casos, é possível verificar a maior influência da fração de HPMBP sobre o elemento Eu. Tal fato não ocorre com os extratantes catiônicos organofosforados puros (X=0), onde a preferência de extração é sempre para Gd, corroborando com o que é relatado na literatura (RITCEY E ASHBROOK, 1984). Outra observação demostrada nas Figuras 11 e 12 é que os percentuais de extração crescem e se aproximam a partir de X=0,4. A diferença da força de ionização entre os extratantes organofosforados testados, passa ser menos observada ao longo das adições de HPMBP. Ainda, para melhor compreensão desses resultados, podemos observar as amplitudes das curvas apresentadas nas Figuras 17-20 que mostram o carregamento do orgânico, em termos de mols de Gd e Eu para os dois sistemas extratantes: P507 + HPMBP e Cyanex 272 + HPMBP. O P507 por ser o extratante de maior força ácida, dificulta a verificação da ação da HPMBP, que é mais proeminente no sistema Cyanex 272 + HPMBP. É possível perceber uma queda de número de mols carregados tanto de Gd quanto Eu a partir de X=0,5. Essa queda só é observada a partir de X=0,7 para o sistema Cyanex 272 + HPMBP. A ação da HPMBP sobre do Eu fica melhor evidenciada quando observamos as amplitudes de curva de P507 e Cyanex 272

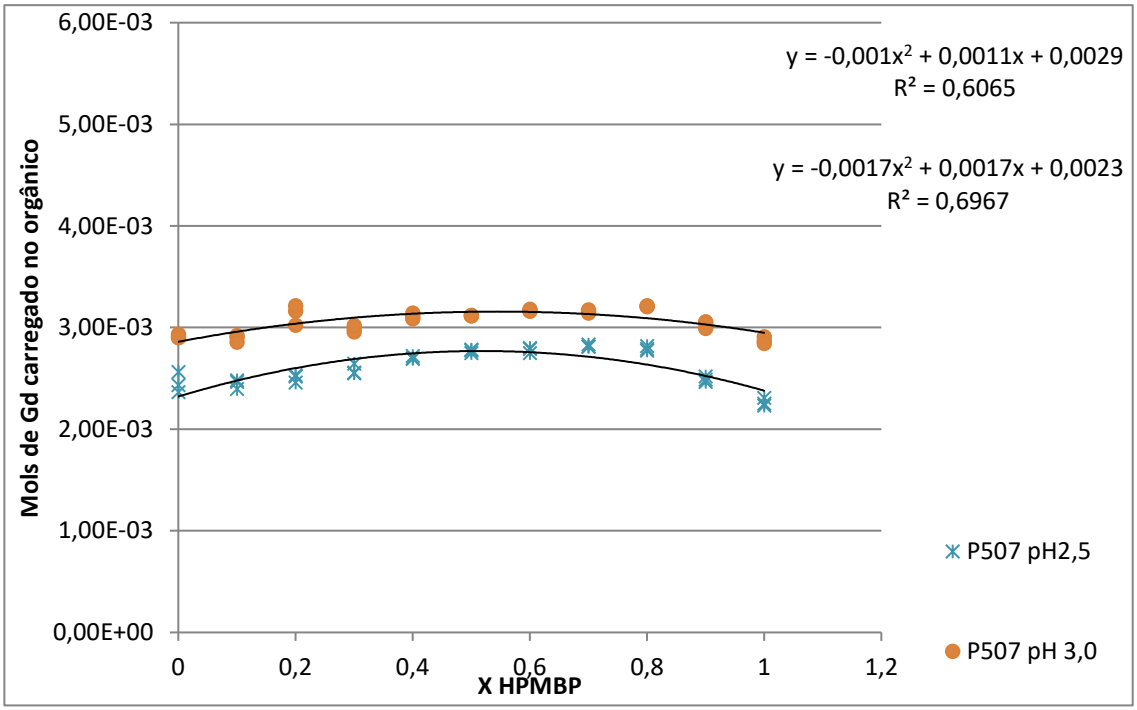


Figura 17 - Carregamento do orgânico (Gd) - P507.

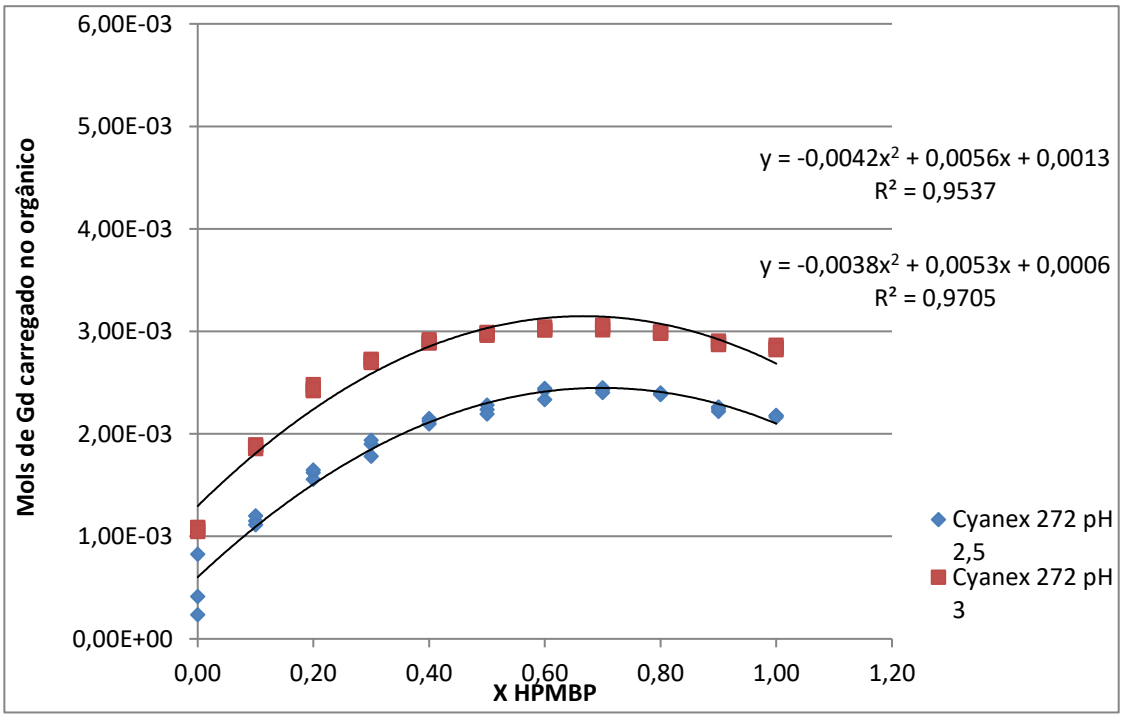


Figura 18 - Carregamento do orgânico (Gd) – Cyanex 272.

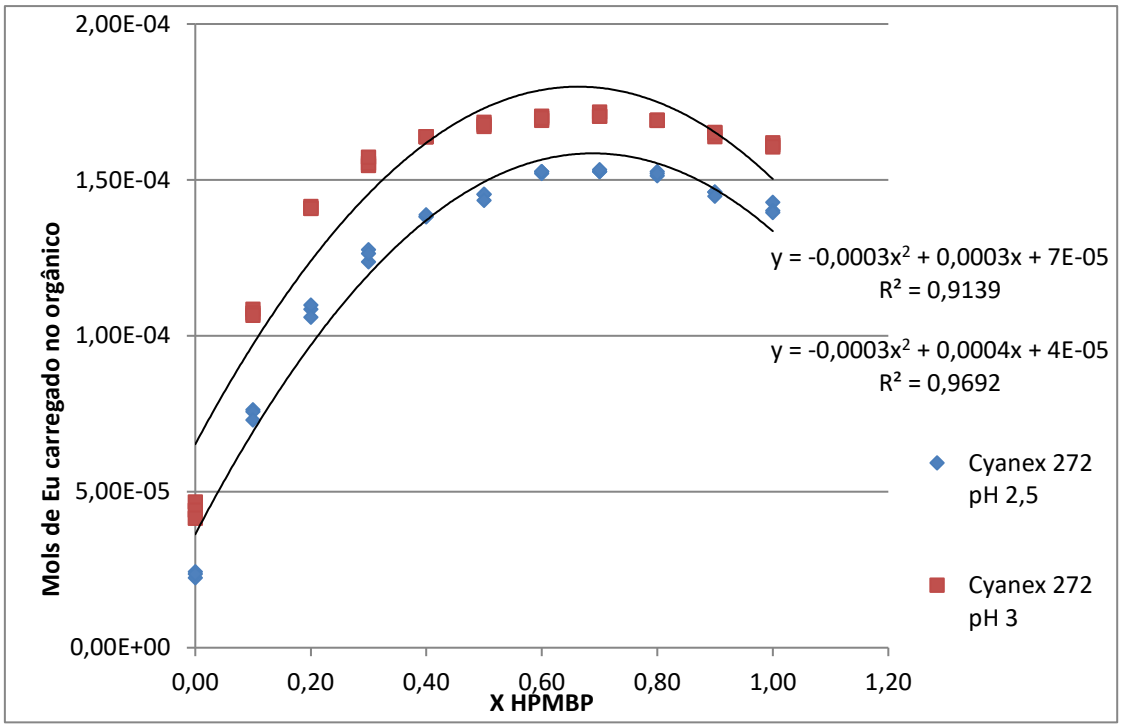


Figura 19 - Carregamento do orgânico (Eu) – Cyanex 272

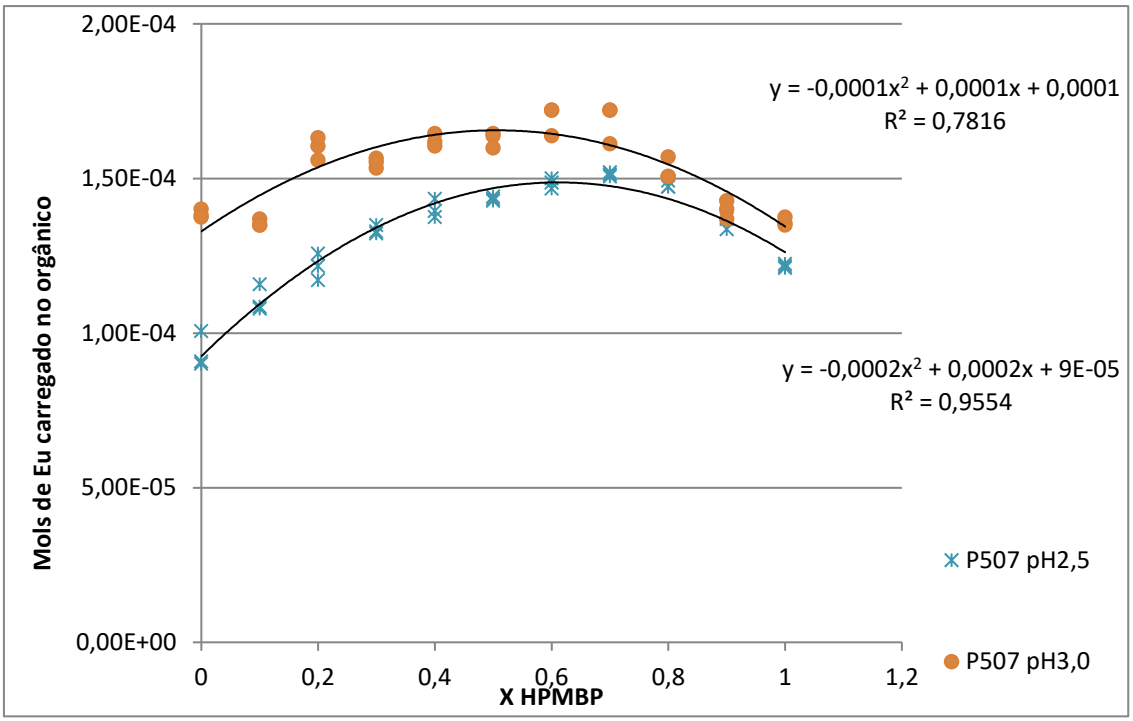


Figura 20 - Carregamento do orgânico (Eu) – P507.

Sobre a HPMBP, Nag et al. (1978) apresentam resultados que mostram comportamentos semelhantes ao de organofosforados catiônicos na extração dos ETR. Ou seja, preferência da HPMBP pelos íons mais pesados na formação de um

complexo organometálico do tipo LnP_3. O presente trabalho mostra resultados contrários aos apresentados por Nag et al. (1978). Sugere-se então, uma possível mudança no mecanismo de extração a ser discutida. De acordo com Dukov e Jordonov (1998); Atanassova et al. (2006); Tong et al.(2009) e Atanassova et al., (2016), a HPMBP pode formar espécies do tipo quelato solvatado, LnP_3.HP onde HP representa a molécula de HPMBP solvatada e P representa sua espécie aniônica formada pela liberação do próton H^+. Este tipo de composto também é chamado de "*self-adduct*". O *self-adduct* seria formado em duas etapas, primeiro se forma o composto LnP_3 pelo mecanismo de troca catiônica. Em seguida, ocorre a solvatação deste composto pela própria HPMBP resultando na formação da espécie LnP_3.HP. Ainda de acordo com esses autores esse mecanismo posterior de solvatação é muito efetivo, e se dá preferencialmente com os elementos de ETR mais leves, provavelmente pelo impedimento estérico de formação da espécie nos ETR mais pesados, ocasionado pela retração do raio iônico. Os autores sugerem que o quelato LnP_3 recebe mais uma molécula de HPMBP por substituição de uma molécula de água em sua esfera de coordenação, originando então a espécie LnP_3.HP. Esse fenômeno é considerado então auto-sinérgico, pois, a solvatação pela molécula de HPMBP facilitaria a transferência do íon ETR mais leve para a fase orgânica. Atanassova et al. (2016) também citam a existência de uma competição entre os mecanismos de troca catiônica, na formação da ligação íon-molécula e de solvatação na interação da molécula de HPMBP com a esfera de hidratação da espécie iônica. Ainda sobre as Figuras 11 e 12, observam-se quedas nos percentuais de extração a partir de valores de X entre 0,8 e 1, em todas as curvas representadas.

É possível observar aqui, sinais de sinergia que favorecem o aumento dos percentuais de extração com a combinação da HPMBP e os dois extratantes organofosforados estudados, em frações molares específicas. Verifica-se que para todos os casos, quando X=1, ou seja, na condição da ação de somente a HPMBP os percentuais de extração se apresentam menores.

A representação gráfica dos coeficientes de distribuição nas Figuras 13 à 16 ilustram adicionalmente o entendimento dos dois fenômenos aqui abordados: a preferência pela a extração do elemento de menor número atômico, Eu, e o efeito sinérgico dos dois sistemas extratantes. Ainda é possível perceber valores superiores de D para P507 frente ao Cyanex 272 em ambos os valores de pH e elementos

estudados. Por outro lado, com o aumento da fração molar é claramente observado e destacado o crescimento do coeficiente de distribuição do Eu comparado ao Gd, em todos os sistemas extratantes e valores de pH. No entanto, também se observa nos quatro diagramas apresentados que os valores dos coeficientes de distribuição caem a partir de valores de X entre 0,8 e 1,0. Ou seja, realmente destaca-se o papel da mistura HPMBP + extratante organofosforado na extração de Gd e Eu.

A partir dos valores de coeficientes de distribuição determinados, foi possível realizar uma verificação em torno dos valores dos fatores de separação, salientando que, se trata a partir desse momento de F Eu/Gd, uma vez que o Eu é o elemento preferencial dos novos sistemas extratantes estudados. Assim, os fatores de separação F Eu/Gd são apresentados na Figura 21.

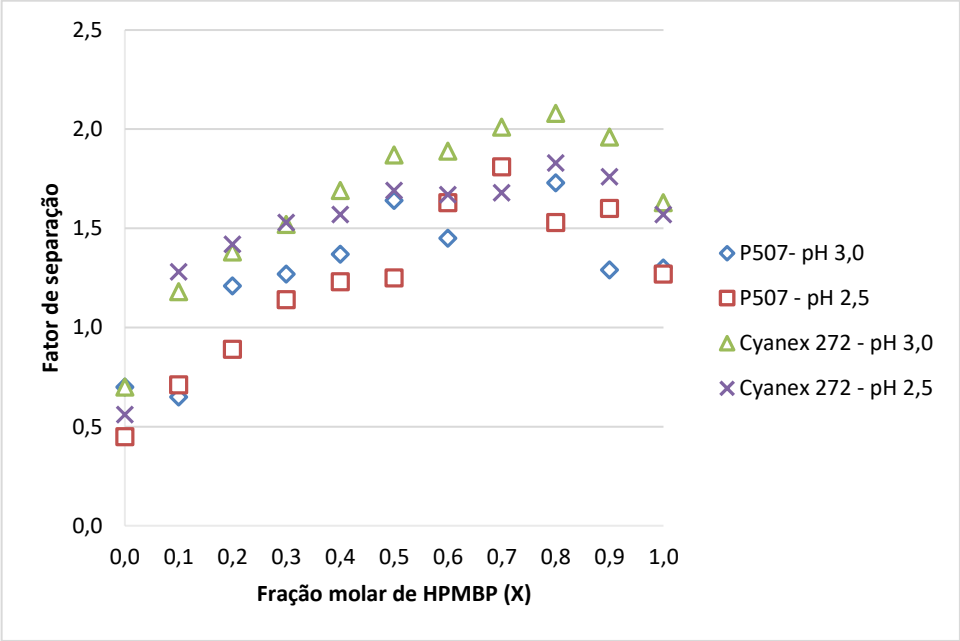


Figura 21- Fatores de separação Eu/Gd em função da fração molar de HPMBP para P507 e Cyanex 272 nos valores de pH de 2,5 e 3,0.

É possível verificar que a adição de HPMBP influenciou diretamente na seletividade da extração, favorecendo Eu frente ao Gd. Os maiores valores de F Eu/Gd foram obtidos em pH 3,0, tanto para P507 quanto para o Cyanex 272. Para o sistema P507 o melhor fator de separação, F Eu/Gd=1,81 ficou em X=0,7, em Cyanex 272 foi em X=0,8 obtendo-se F Eu/Gd=2,08. Constatou-se uma maior influência da HPMBP em conjunto com o Cyanex 272, visto que em todos os ensaios realizados F

Eu/Gd foi maior para esse sistema extratante invertendo-se a ordem de seletividade para: (Cyanex 272+ HPMBP) >(P507+HPMBP).

O efeito sinérgico ou antagônico avalia se uma mistura de extratantes pode, em termos de porcentagem de extração ou coeficiente de distribuição ser respectivamente mais efetiva ou não. Dentro desse aspecto, além da seletividade, avaliada anteriormente, procurou-se estudar se a mistura dos extratantes com HPMBP poderia ser efetiva também para os coeficientes de distribuição dos dois elementos estudados. Segundo Tong et al. (2009), o efeito sinérgico ou antagônico na extração de elementos, pode ser avaliado através de coeficiente R, demostrado na Equação (23), onde esse efeito é considerado positivo (ou sinérgico) quando o valor de R é ≥ 1. Ao contrário, o efeito é considerado antagônico. Sendo A e B os extratantes de interesse, utilizados para o estudo da extração, temos que:

$$R = \frac{D_{mistura}}{D_A + D_B} \tag{23}$$

Os valores de R, obtidos pela Equação 22, foram representados graficamente nas Figuras 22 e 23 comparando os sistemas extratantes P507 e Cyanex 272 nos valores de pH de 2,5 e 3,0 como uma função da fração de HPMBP (Anexo A Tabelas 8A e 9A).

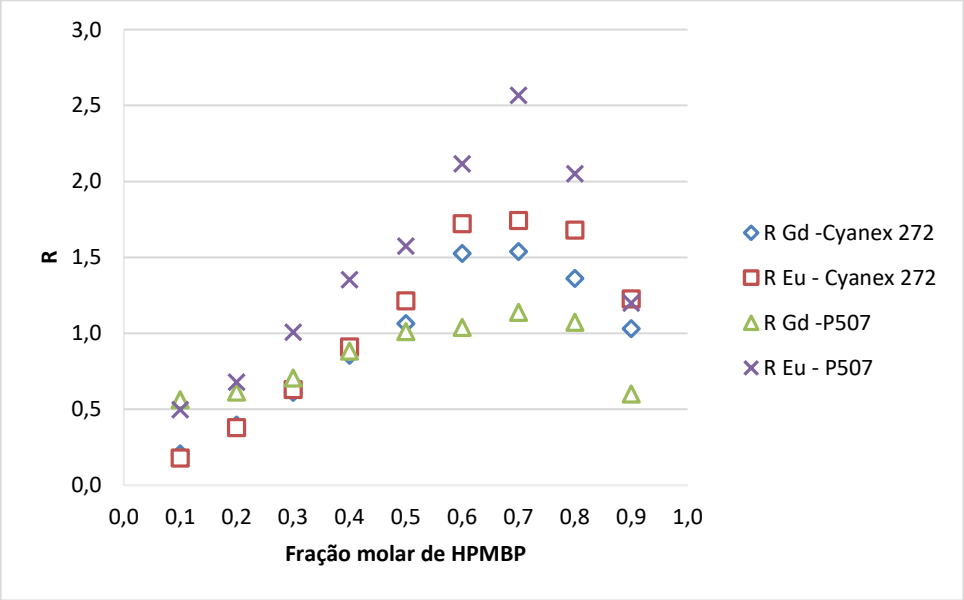


Figura 22 - Avaliação do coeficiente sinergístico em pH 2,5

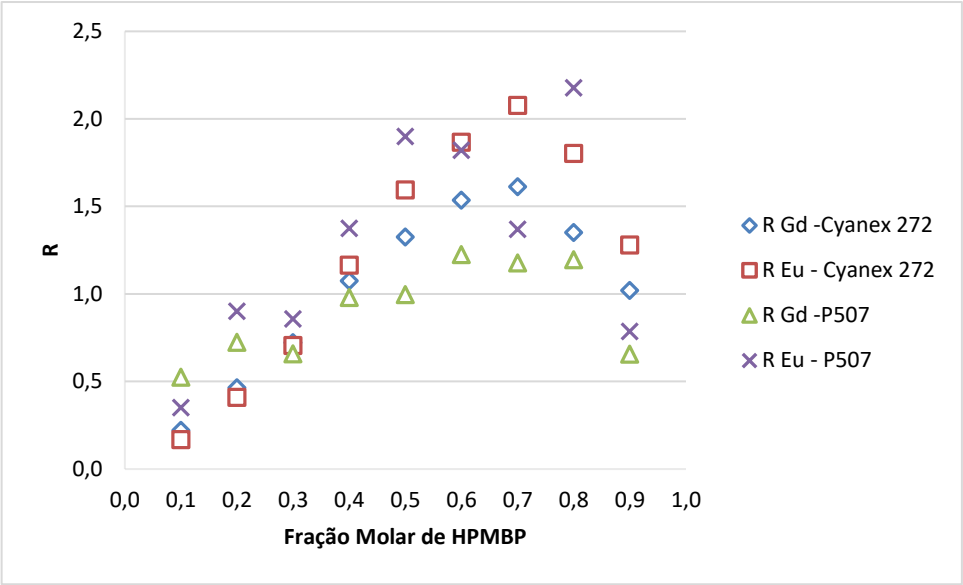


Figura 23 - Avaliação do coeficiente sinergístico em pH 3,0.

É possível perceber uma ampla faixa com comportamento sinérgico, com valores de R maiores ou iguais a 1, a partir de X=0,3 para pH 2,5 e X=0,4 para pH 3,0. Isso pode ser facilmente entendido uma vez que, valores maiores de pH permitem que extratantes catiônicos tenham uma melhor performance na captação dos elementos, fazendo com que seja necessária uma maior quantidade de HPMBP para compensar esse efeito através de seu comportamento também solvatante. Também é possível verificar nos dois valores de pH, que o efeito sinérgico é sempre maior para o Eu do que para Gd em todos os sistemas extratantes, fato este já discutido e atribuído a maior tendência do Eu na formação da espécie $LnP_3.HP$. Sabe-se que extratantes do tipo organofosforado tendem a extrair preferencialmente lantanídeos de maior massa molecular, no caso o Gd (RITCEY E ASHBROOK, 1984). Mais uma vez, faz-se referência a uma possível modificação na preferência, ou mesmo no mecanismo de extração dos sistemas estudados.

De forma a comprovar a possível mudança no mecanismo de extração com a ação da HPMBP em conjunto com extratantes organofosforados, um novo ensaio foi realizado utilizando dois extratantes organosfosforados: Cyanex 272 e P507, variando a fração molar (X) de P507. Os resultados estão na Figura 24.

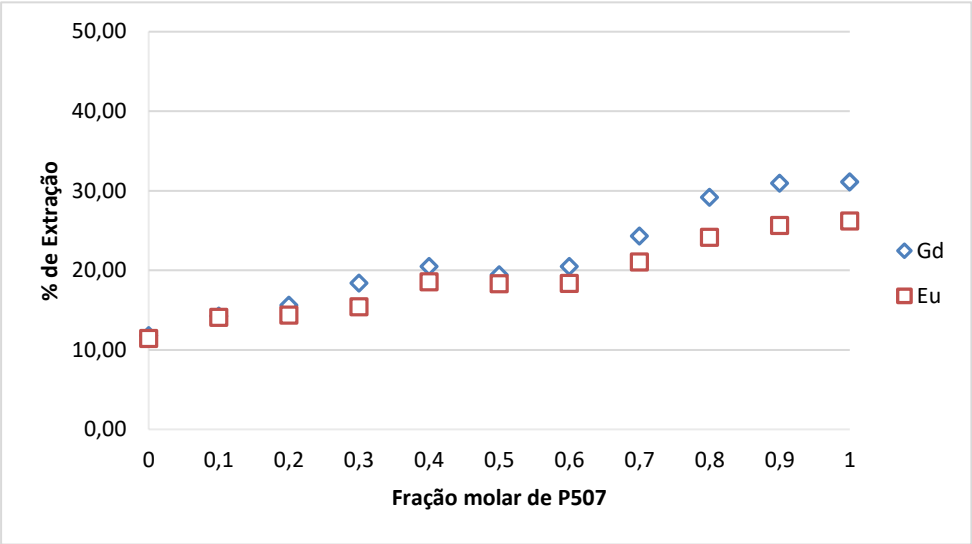


Figura 24 - Porcentagens de extração em diferentes frações molares de P507 (solução aquosa 5,0x 10^{-3} mol/L, solução orgânica 0,1 mol/L, pH 3,0; A/O 1:1).

O objetivo deste ensaio, foi avaliar se o extratante HPMBP realmente pudesse ter esse papel na inversão da preferência entre Gd e Eu durante a extração. Através da Figura 24 pode-se verificar, que apesar dos baixos valores de extração, chegando a 31% para Gd e 26% para Eu, não houve uma inversão na ordem de preferência de extração como nos ensaios realizados com a HPMBP. O Gd, de maior massa molecular, foi extraído preferencialmente, como era esperado, mesmo que de forma discreta como nos ensaios de X=0 à X=0,3. Os dados de extração encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de Extração de Eu e Gd em diferentes frações molares de P507

P507	% média de extração Gd	% média de extração Eu
0,0	11,81	11,44
0,1	14,24	14,07
0,2	15,63	14,37
0,3	18,40	15,42
0,4	20,49	18,55
0,5	19,44	18,30
0,6	20,49	18,34
0,7	24,31	21,06
0,8	29,17	24,16
0,9	30,94	25,63
1,0	31,08	26,22

O cálculo do coeficiente R mostrou não haver sinergia (R<1) entre os extratantes P507 e Cyanex 272 como mostra a Tabela 6. Estes ensaios corroboraram

com os resultados anteriores onde a utilização da HPMBP causou uma inversão na preferência de extração entre Eu e Gd, fato este não verificado nos ensaios realizados com os extratantes organofosforados.

Tabela 6 – Valores de R em diferentes frações molares de P507.

Fração P507	R Gd	R Eu
0,0		
0,1	0,285	0,340
0,2	0,317	0,348
0,3	0,390	0,380
0,4	0,442	0,470
0,5	0,413	0,462
0,6	0,441	0,464
0,7	0,554	0,554
0,8	0,705	0,657
0,9	0,766	0,712
1,0		

5.3 Ensaios complementares

Foram levantadas isotermas de McCabe-Thiele[2] para definir o número de etapas para um possível circuito de extração visando a separação dos elementos Eu e Gd. Em hidrometalurgia, o diagrama McCabe-Thiele é utilizado para predizer o número de estágios em contra-corrente requeridos para a recuperação de um dado íon metálico em um sistema de extração (FOUST et al., 1960; PERRY et al., 1973). Ritcey e Ashbrook (1984) descrevem que, tudo se inicia com a representação gráfica da isoterma de extração. As Figuras 25 e 26 mostram as isotermas obtidas.

[2] As isotermas McCabe-Thiele são métodos gráficos, desenvolvidos por McCabe e Thiele (1925) para desenvolvimento de operações de colunas de pratos para separação ou fracionamento em sistemas heterogêneos. Os autores descrevem como um método rápido e preciso para calcular o número de pratos teóricos requeridos em uma coluna para propiciar a separação de uma dada mistura binária.

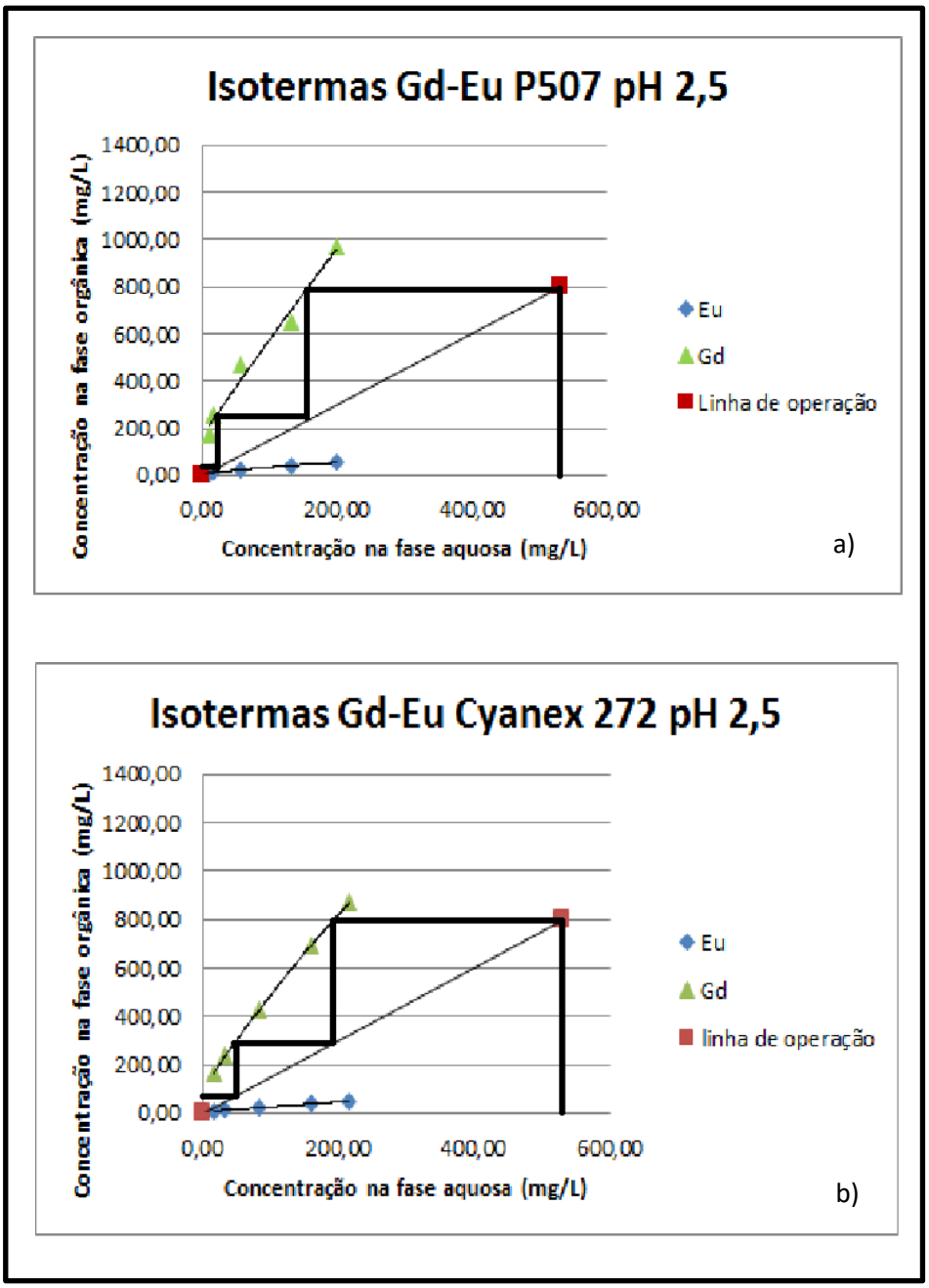


Figura 25 - Isotermas de McCabe-Thiele levantadas à X=0,7 de HPMBP para Gd e Eu em pH 2,5 a) P507 b) Cyanex 272.

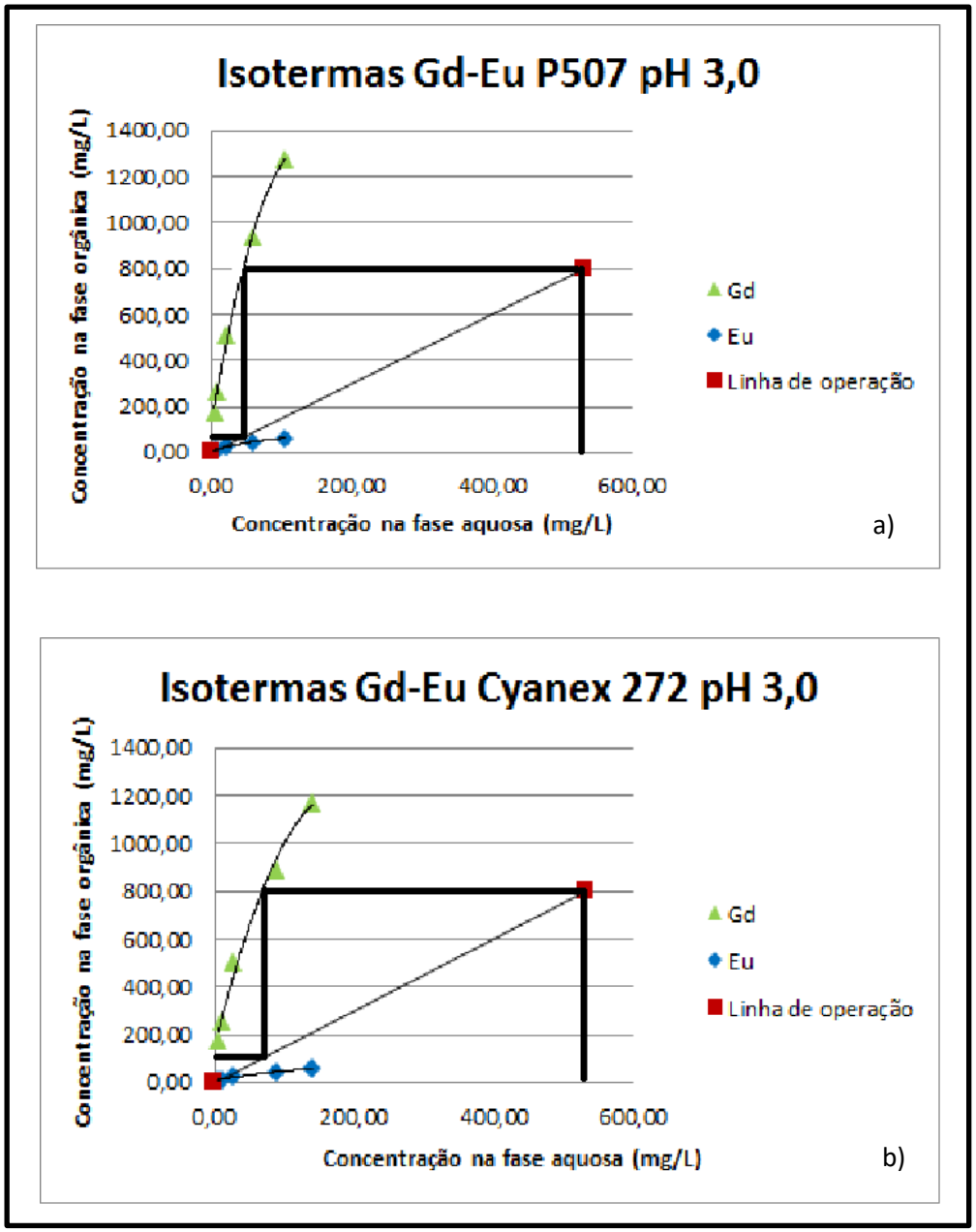


Figura 26 - Isotermas de McCabe-Thiele levantadas à X=0,7 de HPMBP para Gd e Eu em pH 3,0 a) P507 b) Cyanex 272.

É possível observar que para X=0,7 as isotermas são muito semelhantes e as misturas de P507 e Cyanex 272 com HPMBP comportam-se praticamente da mesma forma. Isso pode ser observado e exemplificado utilizando linhas de operação que foram traçadas para ambas as representações gráficas em uma relação A/O de 1,5/1. Utilizando-se a metodologia de McCabe-Thiele (RITCEY & ASHBROOK, 1984), pode-se calcular o número de estágios para um circuito representativo para retirada de Gd. Mesmo sendo observada uma preferência invertida, e favorecida para Eu, em termos de D e % de extração nestas condições, Gd, por se apresentar em concentrações médias 20 vezes superiores na alimentação testada, se apresentará em maiores

concentrações no orgânico carregado em ambos os sistemas extratantes, permitindo-se então, o traçado de curva de equilíbrio e consequentemente a determinação do número de estágios. De fato, é possível neste momento discutir e salientar de que provavelmente a inversão da preferência, agora para o Eu nesses sistemas extratantes só será efetiva em alimentações onde o Eu se apresentar em concentrações similares ou superiores ao do Gd, de forma a possibilitar uma mudança efetiva no traçado das curvas de equilíbrio nas isotermas de extração.

Através das análises das isotermas é possível perceber que ainda há uma preferência pelo elemento Gd na fase orgânica. Através das curvas de equilíbrio típicas e a linha de operação 1,5/1, a eficiência global através dos estágios de extração para o Gd foram calculadas e encontram-se na Tabela 7. Os comportamentos de extração para os dois sistemas extratantes são muito similares no que diz respeito aos percentuais de extração alcançados em cada estágio. Em relação ao elemento Eu, a curva de equilíbrio se apresenta muito mais baixa. As maiores extrações foram obtidas em pH 3,0, como já era esperado, já que ambas as soluções orgânicas dos extratantes testados são mais carregadas e ainda operam em função de um maior valor de pH. Para Gd, o carregamento do orgânico chegou a valores superiores a 1200 mg/L em pH 3,0 (P507) comparado a valores inferiores a 1000 mg/L em pH 2,5 (Anexo A Tabela 15A). Além disso é possível perceber que as isotermas de Gd construídas em pH 3,0 começam a apresentar comportamento de atingimento de um patamar máximo da curva, o que teoricamente, corresponderia ao ponto de carregamento máximo do orgânico. Esse comportamento não é observado em pH 2,5, mostrando uma linha de equilíbrio quase linear para Gd.

Tabela 7- Eficiência global nos estágios da isoterma de McCabe-Thiele para Gd

Estágio	Cyanex 272 pH 2,5	P507 pH 2,5	Cyanex 272 pH 3,0	P507 pH 3,0
1	63,1%	67,3%	90,1%	85,4%
2	86,1%	75%	100,0%	10,00%
3	100,0%	100,0%	----------	----------

Para pH 3,0 apenas dois estágios são necessários tanto para Cyanex 272 quanto para P507. Neste caso, ambos utilizando uma mistura de HPMBP. Já para pH 2,5, são necessários três estágios para separar Gd. No caso do Eu, a linha de operação fica prejudicada se utilizada nas mesmas condições, o que não permite avaliar a extração do elemento e adicionalmente a separação ou seletividade da dupla estudada. Esse fato vem a corroborar com os resultados apresentados em termos de sinergia nos itens anteriores. Tanto o Cyanex 272 quanto o P507 são extratantes catiônicos e o uso da HPMBP, que favoreceu o enriquecimento do elemento mais leve na fase orgânica carregada, prejudicou a seletividade com o uso da mesma em sistemas catiônicos. Desta forma os resultados que serão apresentados seguidamente neste trabalho trataram da investigação do efeito da HPMBP com extratantes do tipo aniônico (Aliquat 336) e solvatante (Cyanex 923) que já por natureza tenderiam a apresentar mecanismos de extração diferente aos extratantes catiônicos.

5.4 Ensaios com Aliquat 336: Planejamento Experimental

Como a utilização da HPMBP em conjunto com extratantes organofosforados mostrou uma preferência na extração do Eu (elemento mais leve), foi realizado um planejamento experimental, incompleto, do tipo Plackett-Burman totalizando 8 testes. Foram utilizados os sistemas extratantes Aliquat 336 e Aliquat 336 + HPMBP, tendo como variáveis independentes a fração molar de HPMBP (X), a concentração de cloreto adicionada na forma de NaCl, o pH e a razão O/A (orgânico/aquoso). A escolha de um extratante aniônico, Aliquat 336, se deu pelo fato de extratantes dessa natureza terem preferência de extração por elementos mais leves (RITCEY E AHSBROOK, 1984). A Tabela 8 mostra os ensaios realizados nesse planejamento.

Tabela 8 - Planejamento experimental Plackett-Burman

Ensaios	pH	[Cl^-]	X $_{pirazolona}$	R O/A
1	1,0	5,00E-03	0,0	2
2	1,5	5,00E-03	0,0	1
3	1,0	3,5	0,0	1
4	1,5	3,5	0,0	2
5	1,0	5,00E-03	0,5	2
6	1,5	5,00E-03	0,5	1
7	1,0	3,5	0,5	1
8	1,5	3,5	0,5	2

Após os ensaios, as soluções aquosas de alimentação e rafinado de cada ensaio foram analisadas de forma a obter as concentrações analíticas quantitativas de Gd e Eu. Os percentuais de extração para Gd e Eu, e os fatores de separação Eu-Gd (F Eu/Gd), nos 8 testes realizados, encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9- Percentuais de extração de Eu e Gd.

pH	[Cl-]	X $_{pirazolona}$	RO/A	%Sx Eu	%Sx Gd	F (D Eu/ D Gd)
1,0	5,00E-03	0,0	2,0	70,6	59,8	1,68
1,5	5,00E-03	0,0	1,0	25,5	59,4	1,74
1,0	3,5	0,0	1,0	28,84	16,2	1,61
1,5	3,5	0,0	2,0	26,9	18,7	2,09
1,0	5,00E-03	0,5	2,0	73,3	62,0	1,49
1,5	5,00E-03	0,5	1,0	91,1	86,7	1,60
1,0	3,5	0,5	1,0	44,7	31,7	1,57
1,5	3,5	0,5	2,0	68,2	60,6	1,39

Em quase todos os ensaios realizados os percentuais de Eu foram sempre maiores que os de Gd. Esses resultados já eram esperados visto que o Aliquat 336, um extratante aniônico, possui tendência de extrair os elementos mais leves. Da mesma forma, a literatura também cita os ETR mais leves como preferenciais para a extração pela HPMBP (ATANASSOVA et al., 2016). Os valores dos coeficientes de distribuição para ambos os íons testados foram calculados e variaram entre 0,2-10,2 para Eu e 0,1-6,5 para Gd.

O mecanismo de extração das aminas ocorre através da formação de sais por protonação, onde estes sais realizam a extração de espécies aniônicas por troca aniônica seguida da formação de complexos. Com relação as terras-raras há um aumento do caráter básico com a diminuição do número atômico o que faz com que haja a preferência de extração pelos elementos mais leves (RITCEY E ASHBROOK, 1984; GUPTA E MUKHERJEE, 1990; MORAIS et al., 2007).

Já a extração de lantanídios pela HPMBP em meio clorídrico pode ocorrer de duas formas, uma extração do tipo catiônica onde o Gd teria uma preferência maior e, uma mais evidente e enfática, de solvatação, onde o Eu teria uma maior preferência. Como já mencionado anteriormente de acordo com diversos autores como Dukov et al., (1998); Atanassova et al. (2006); Tong et al.(2009) entre outros, a HPMBP pode formar espécies do tipo LnP3.HP onde HP representa a molécula de HPMBP solvatada e P representa sua espécie aniônica formada pela liberação do próton H^+. Ainda de acordo com esses autores esse mecanismo posterior de solvatação, é muito efetivo, e se dá preferencialmente com os elementos de ETR mais leves, provavelmente pelo impedimento estérico de formação da espécie nas ETR mais pesadas, ocasionado pela retração do raio iônico.

Através da análise estatística, realizada no software Statistica 12 em sua forma licenciada ao CETEM, foram avaliadas as seguintes variáveis dependentes: percentual de extração para ambos os elementos, e o fator de separação Eu/Gd (F). Os resultados encontram-se nas Figuras 27-29.

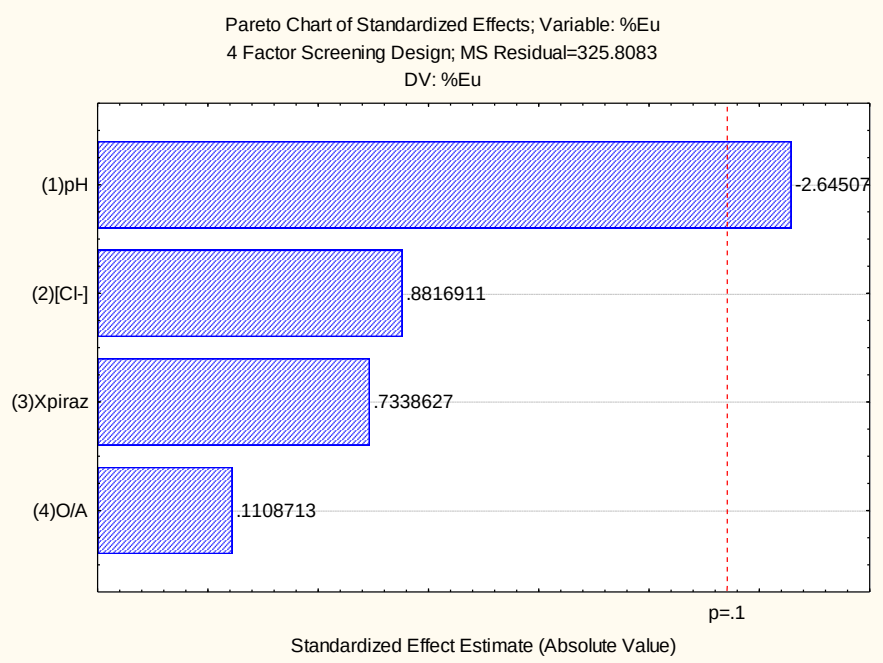


Figura 27 - Diagrama de Pareto com os efeitos de variáveis para a % de extração de Eu.

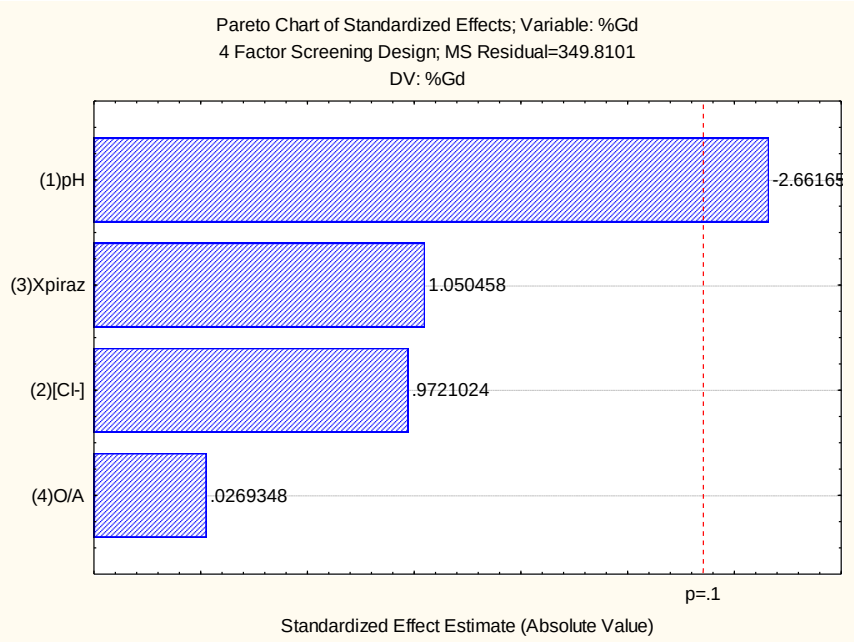


Figura 28 - Diagrama de Pareto com os efeitos de variáveis para a % de extração de Gd.

Através das Figuras 27 e 28 pode-se avaliar os diagramas de Pareto e os efeitos ou influências de todos os parâmetros testados na extração do Eu e Gd com 90% de confiança. É possível perceber que o pH é a variável mais importante do processo. A diminuição do pH aparentemente favoreceria um aumento dos percentuais de extração tanto para Eu quanto para Gd em níveis muito semelhantes de grandeza. De acordo com a literatura, o Aliquat 336, diferentemente de outros sais de aminas, possui uma ampla faixa de pH de trabalho, e o pH não tende, teoricamente,

a influenciar nos processos de extração (Equações 24 e 25) (EL-NADI et al., 2007; EL-NADI, 2010). No entanto, pode-se sugerir que a diminuição do pH influenciaria diretamente na concentração do íon cloreto presente em solução pois, soluções de HCl foram utilizadas para o ajuste de pH do sistema. Assim, o cloreto contido indiretamente pode ter influenciado na formação das espécies aniônicas que são então aptas para a extração. Adicionalmente foi possível concluir que o cloreto adicionado na forma de NaCl em solução, não foi efetivo nos níveis estudados, sendo completamente mascarado pelo cloreto existente por adição de HCl.

$$TR^{3+} + 5Cl^{-} = TRCl_5^{2-} \quad (24)$$

$$2R_3N\ CH_3Cl + TRCl_5^{2-} = (R_3N\ CH_3)_2TRCl_5 + 2Cl^{-} \quad (25)$$

Onde:

TR = lantanídeo

$R_3N\ CH_3Cl$ = extratante aniônico quaternário

$(R_3N\ CH_3)_2TRCl_5$ = complexo organometálico

As Equações 24 e 25 representam a reação de formação do ânion a ser extraído e o processo reacional de extração das terras-raras pelo Aliquat 336 (KAO et al., 2005). A literatura não chega a um consenso sobre o esclarecimento do mecanismo de extração de ETR por aminas se limitando apenas a citar a extração de ETR como espécies aniônicas com cloreto. No Anexo A, Tabelas 13A e 14A, apresentam-se resultados de especiação de algumas espécies aniônicas de Gd e Eu em meio cloreto, no entanto não foi encontrado na literatura os dados de equilíbrios para as espécie $TRCl_5^{2-}$ para a inserção do estudo como sugerida na Equação 25.

Morais et al. (2002) estudaram a separação de Eu e Gd utilizando, entre outros extratantes, o Aliquat 336. O autor não verificou qualquer percentual de extração para os íons testados. Os baixos valores ou até mesmo nenhum percentual de extração foi justificado pela predominância das espécies Eu^{3+}, Gd^{3+}, $[EuCl]^{2+}$, $[GdCl]^{2+}$, $[EuCl_2]^{+}$, $[GdCl_2]^{+}$. Estas espécies não são extraíveis por sais aminas nos níveis de Cl^{-} estudados (até 4mol/L). Nos estudos de especiação realizados no Anexo A Tabelas 13A e 14A não foram observadas as espécies e/ou complexos obtidos, com relação ao európio, como predominantes na concentração de 4mol/L, e sim as espécies

$[EuCl_3]$, $[EuCl_4]^-$. O mesmo comportamento não foi verificado com relação ao Gd, onde as espécies $[GdCl]^{2+}$ e Gd^{3+} são as predominantes nos níveis de concentração estudados (até 4mol/L).

Assim, os resultados apresentados anteriormente sobre o efeito sinérgico da HPMBP em conjunto com os extratantes organofosforados (P507 e Cyanex 272), mostraram um efetivo aumento dos percentuais de extração e uma clara ação da HPMBP. Nos resultados para Aliquat 336 a fração de HPMBP adicionada não se mostrou significativa nem para Gd nem para Eu.

Uma vez investigados os efeitos das variáveis nos percentuais de extração, se fez necessária a análise da seletividade do sistema para a separação Eu-Gd. Na Figura 29, mostra-se os efeitos de variáveis para o fator de separação Eu-Gd com 90% de confiança.

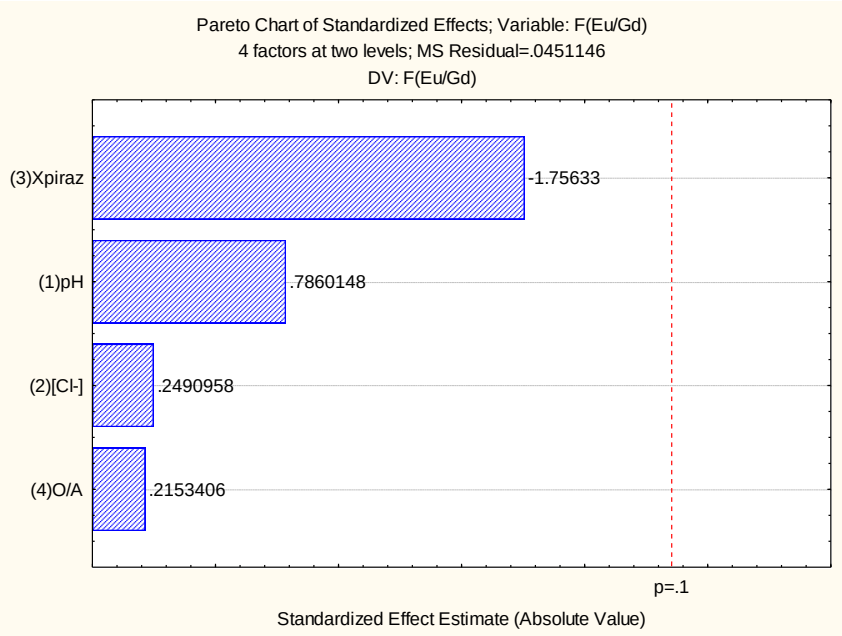


Figura 29 - Diagrama de Pareto com os efeitos de variáveis para o fator de separação Eu/Gd.

Apesar dos efeitos não apresentarem neste momento, significância relativa como mostra a Figura 29, é possível perceber a HPMBP como um fator prejudicial na separação Eu-Gd. Os resultados apresentados são concordantes com os obtidos por Dukov et al. (2004) que mostram uma diminuição dos fatores de separação do sistema Aliquat 336-HPMBP em comparação com a HPMBP pura. Ainda de acordo com Atanassova et al., (2016), o mecanismo de solvatação é considerado o mais efetivo

na extração de ETR pela HPMBP. A extração preferencial, como já mencionada, se dá nesse sistema com os elementos mais leves provavelmente pelo impedimento estérico ocorrente nos ETR mais pesados e menores (retração do raio iônico). No estudo em questão, os ETR provavelmente não se apresentariam livres em solução e sim na forma de ânions com cloreto o que dificultaria o processo de extração pela HPMBP.

Após os resultados obtidos com os ensaios de Aliquat 336 que não foram satisfatórios, concluiu-se o estudo com a utilização então de um extratante de solvatação, o Cyanex 923 em conjunto com a HPMBP além do D2EHPA, outro de mecanismo catiônico de caráter ácido mais forte.

5.5 Ensaios com Cyanex 923 e D2EHPA

Nesses ensaios realizados procurou-se verificar se a HPMBP teria uma preferência pelo mecanismo de solvatação ao de troca catiônica. Por conta disso utilizou-se em conjunto com a HPMBP, o extratante Cyanex 923, um extratante de solvatação (Figura 7). Além do extratante de solvatação, ensaios utilizando o D2EHPA, um extratante catiônico de alto caráter ácido, foram realizados para verificar o comportamento de extração dos elementos Eu e Gd frente a um extratante de alto poder catiônico de extração.

As Figuras 30 e 31 mostram os percentuais de extração de Eu e Gd obtidos em pH 3,0 para os dois sistemas extratantes, agora D2EHPA + HPMBP e Cyanex 923 + HPMBP variando-se a fração molar de HPMBP.

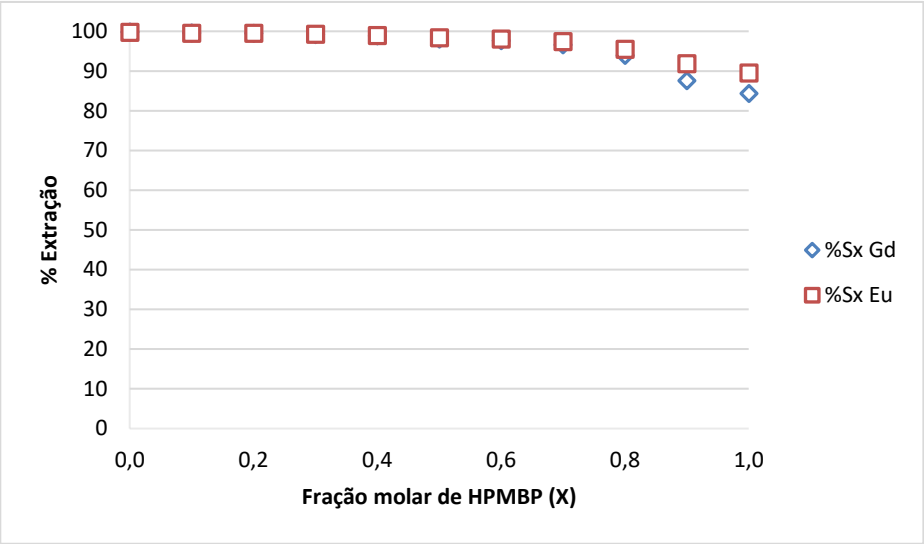


Figura 30 - Percentuais de extração do conjunto extratante D2EHPA + HPMBP (solução aquosa: 5,0 x 10^{-3}, solução orgânica= 0,1M, A/O:1;1, pH=3,0).

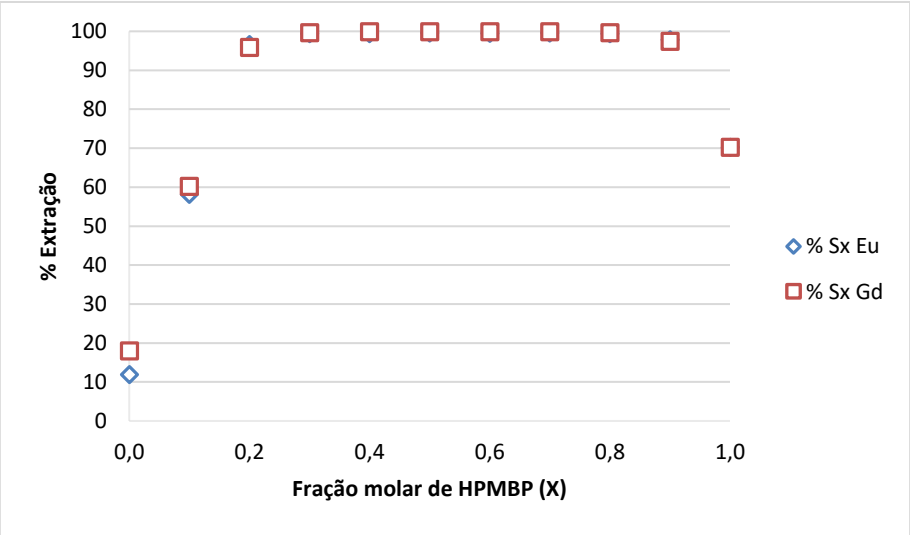


Figura 31 - Percentuais de extração do conjunto extratante Cyanex 923 + HPMBP solução aquosa: 5,0 x 10^{-3}, solução orgânica= 0,1M, A/O:1;1, pH=3,0).

O D2EHPA é o extratante organofosforado de maior força ácida, dentre os estudados neste trabalho, por conta de sua estrutura química (Figura 7). A presença de um oxigênio a mais ligado ao átomo central, fósforo, faz com que aumente a facilidade de ionização do hidrogênio da espécie OH^-, aumentando assim, a força ácida da molécula. Esse aumento de caráter ácido faz com que ele extraia o elemento da fase aquosa com maior facilidade que os demais extratantes organofosforados estudados, havendo uma extração de 99,7% de Eu e 99,8% de Gd (X=0). Com o acréscimo da HPMBP houve um decréscimo nesses percentuais de extração chegando a 91,8% de extração de Eu e 87,5% de extração de Gd em X=0,9. Apesar

dos valores dos percentuais de extração dos elementos serem muito próximos há um discreto distanciamento entre esses valores a partir de X=0,6, sendo mais evidente em X=0,9 (Figura 30). Outra observação importante é que a partir de X=0,3 houve também uma inversão, embora muito pequena (Anexo A Tabela 10A), da preferência de extração. O Eu passou a ter um percentual de extração maior, sendo mais evidente em X=0,9.

Os comportamentos de extração em relação ao D2EHPA e o Cyanex 923 foram bem diferenciados. Como já observado em ensaios anteriores (Figura 9), os valores de extração para Cyanex 923 puro (X=0) são baixos, inferiores à 20%. Através da Figura 31 observa-se que já na primeira adição da HPMBP (X=0,1), ocorreu um salto nos percentuais de extração atingindo 58,21% para Eu e 60,2% para Gd. Com o aumento da fração molar de HPMBP (X=0,3-0,8) os percentuais de extração atingem quase os 100%, um aumento considerável em relação ao Cyanex 923 puro (Anexo A Tabela 11A). Um fato curioso foi que a HPMBP não causou uma inversão na preferência de extração. O elemento preferencialmente extraído foi o Gd e não o Eu como em todos os ensaios anteriores realizados em conjunto com a HPMBP e os demais organofosforados. Tal fato pode ser atribuído pela força solvatante do Cyanex 923, que é considerado, na literatura, o mais forte dentre os extratantes de solvatação conhecidos (RITCEY E ASBROOK, 1984). A força solvatante do Cyanex 923 provavelmente teria direcionado o mecanismo de extração. A literatura mostra que o Cyanex 923 tem a preferência de extração por elementos de maior número atômico, ou seja, mais pesados (RITCEY E ASBROOK, 1984). Por outro lado, Muthy et al. (1998) e Burgett e Fritz (1972) relatam que extratantes quelantes formam quelatos hidratados com ETR que sozinhos não apresentam boas performances de separação. Assim, agentes solvatantes como TBP e Cyanex 923 são conhecidos em agir como agentes sinérgicos para um aumento dos percentuais de extração de quelatos metálicos. Desta forma, acredita-se que o Gd extraído para a fase orgânica pelo Cyanex 923 é sequestrado pela HPMBP na mesma fase orgânica formando um quelato mais estável nesta fase, propiciando então, que o Cyanex 923 atraia novamente mais íons Gd alimentando então este ciclo sinérgico de extração. Nesse caso a HPMBP provavelmente formaria quelatos com o Gd pela menor presença do Eu na fase orgânica. Estes resultados validam a preferência para um mecanismo de extração por solvatação além de uma forte ação sinérgica entre os extratantes.

Em ambos os sistemas extratantes estudados houve um aumento de seletividade conforme mostrado nas Figuras 32 e 33.

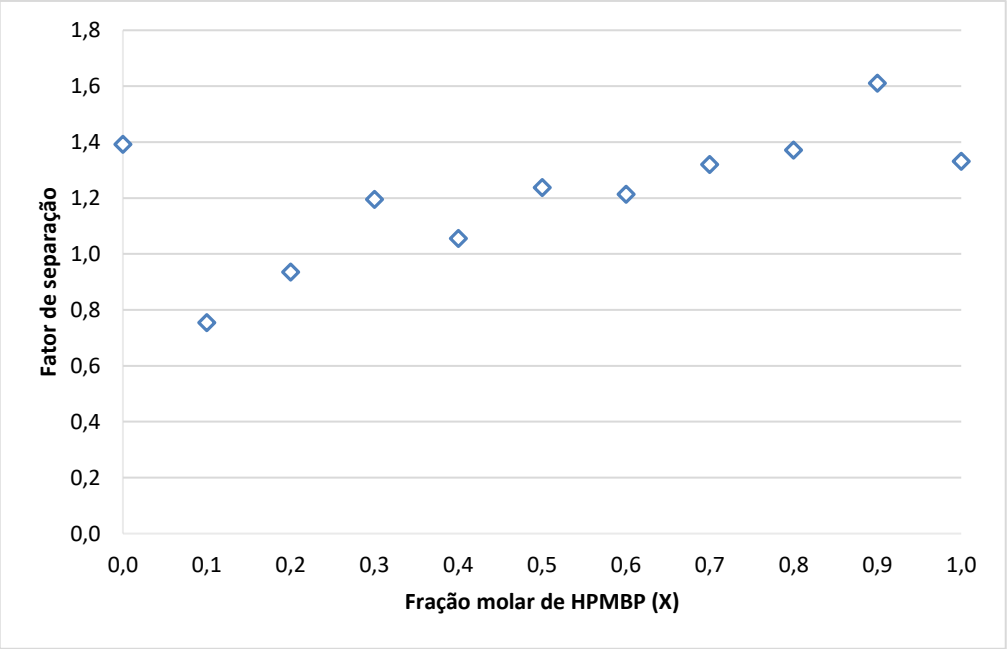


Figura 32 - Fatores de separação para o sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M.

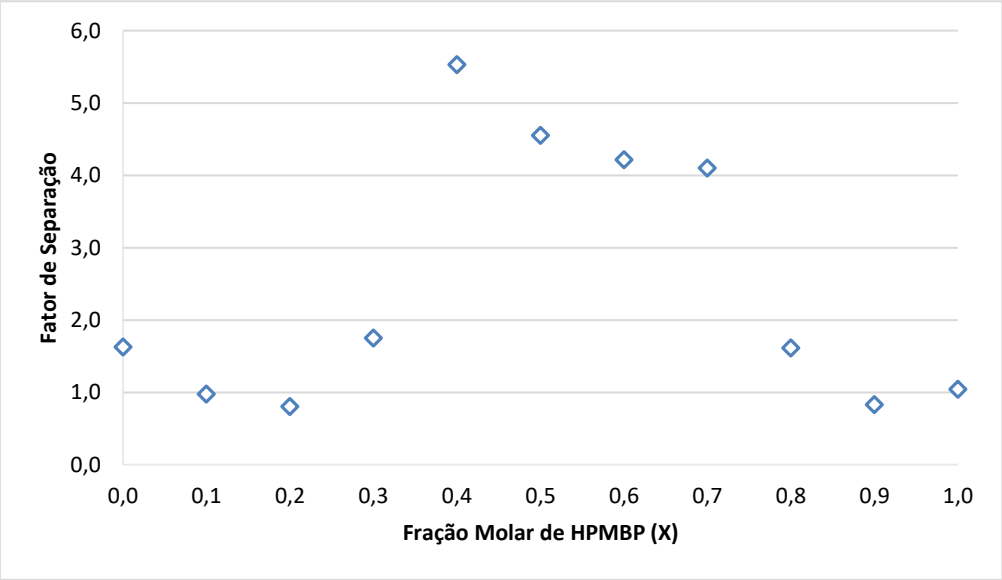


Figura 33 - Fatores de separação para o sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M.

Através da Figura 32 percebemos que quando o D2EHPA age sozinho (X=0), o valor do fator de separação é 1,4, valor próximo ao obtido em ensaios anteriores de 1,46. Com o início da adição de HPMBP (X=0,1) houve uma queda no fator de separação que foi crescendo com a adição de HPMBP sendo o maior valor obtido em

X=0,9 (F=1,61). Já no sistema extratante Cyanex 923 + HPMBP, Figura 31, percebemos um aumento crescente a partir de X=0,2 chegando a um valor máximo de F=5,5 (Anexo A Tabela 11A) em X=0,4. Entre X=0,5-0,7 houve uma ligeira queda dos valores de F, e a partir de X=0,7 a queda foi mais acentuada. Embora haja uma irregularidade nos valores de F, estes valores obtidos entre X=0,3-0,8 são maiores do que o máximo obtido pelo sistema D2EHPA + HPMBP de F=1,61. Esses altos valores de F dão indícios de uma grande sinergia existente. Essa sinergia pode ser confirmada através dos dados obtidos e plotados no gráfico da Figura 34, que mostram os coeficientes sinergísticos calculados.

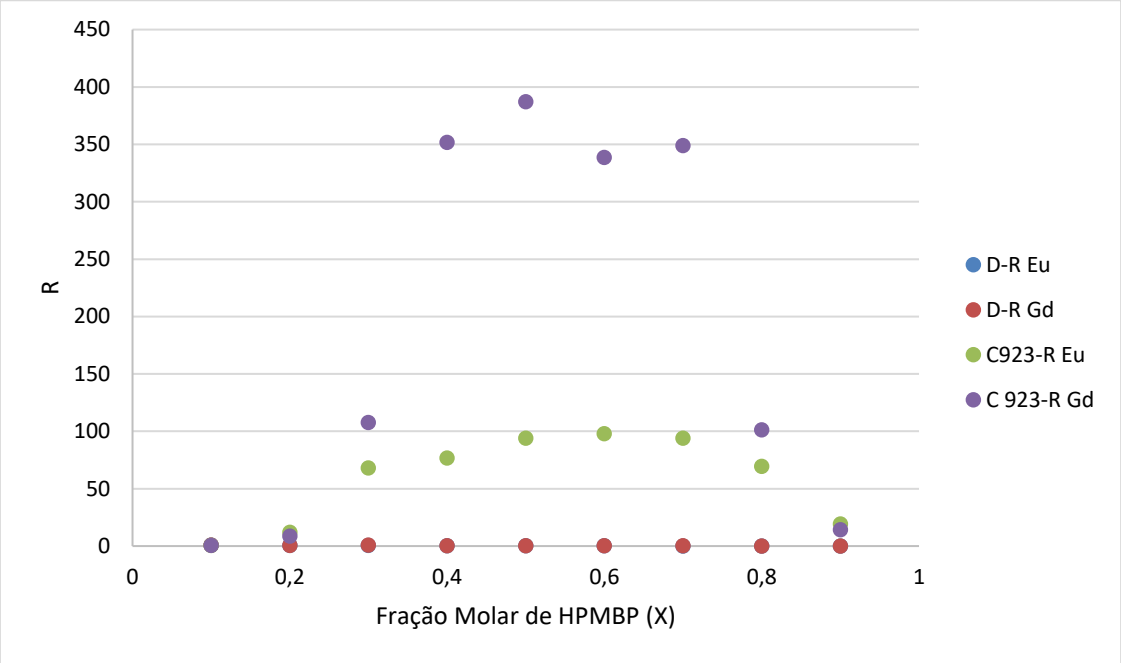


Figura 34 - Coeficientes Sinergísticos do sistema D2EHPA-HPMBP e Cyanex 923-HPMBP variando X.

Através dos valores de R é possível perceber claramente que não há efeito sinérgico entre o D2EHPA e a HPMBP, pelo contrário, há um efeito antagônico. Os dados estão no Anexo A Tabela 12A. O que ocorre é a ação separada desses extratantes durante o processo de extração. Já no sistema Cyanex 923 + HPMBP há um efeito sinérgico muito forte mostrando a ação conjunta desses extratantes no processo de extração. Mesmo nos ensaios anteriores, com o P507 e Cyanex 272, onde os valores de R foram maiores que 1 (Figuras 22 e 23), o que significa um efeito

sinérgico, esses valores de R foram muito baixos em relação a utilização da HPMBP com Cyanex 923, um extratante de solvatação.

5.6 Espectrometria no infravermelho por transformada de fourier (FTIR)

Através da análise de Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi possível entender melhor o mecanismo de ação sinérgica de dois dos sistemas extratantes estudados: D2EHPA + HPMBP e Cyanex 923 + HPMBP. Optou-se por esses dois sistemas por mostrarem comportamentos de extração bem diferenciados. As Figuras 35-38 e de 40-48 mostram os espectros no infravermelho (IV).

A Figura 35 traz o espectro no infravermelho no extratante Cyanex 923 na concentração 0,1M.

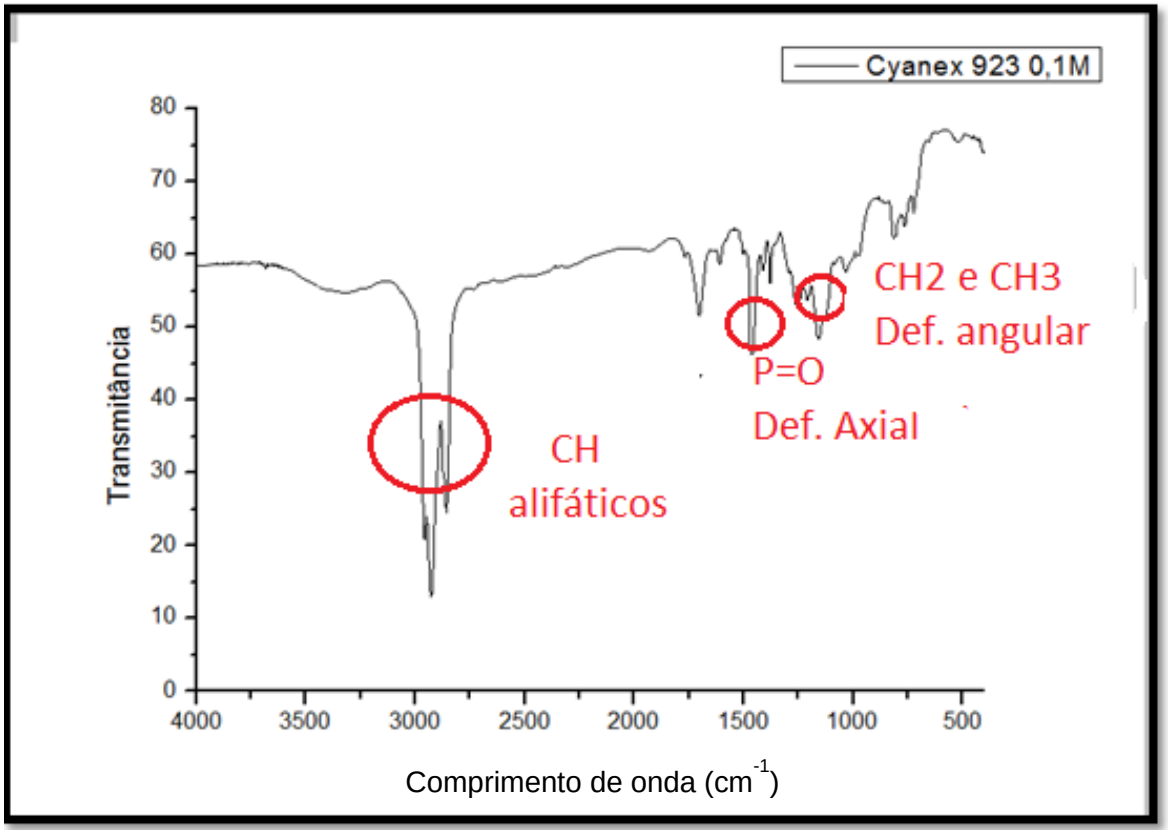


Figura 35 - Espectro no Infravermelho do Cyanex 923 em 0,1M.

A Tabela 10 detalha as principais bandas vibracionais observadas no espectro no IV do Cyanex 923 (Figura 28).

Tabela 10 -Dados espectroscópicos no IV do Cyanex 923 0,1M

Bandas (cm^{-1})	Tipo de ligação	Tipo de vibração
2956; 2927; 2857.	C-H	Deformação axial de alifático
1465	CH_2	Deformação angular
1378	CH_3	Deformação angular
1157	P=O	Deformação axial de cadeias alifáticas
815	P-C	Deformação axial
723	CH_2	Deformação angular assimétrica

Fonte: SILVERSTEIN et al, 1994.

A Figura 36 mostra o espectro no IV com um comparativo do sistema Cyanex 923 0,1M antes e após a extração (carregado).

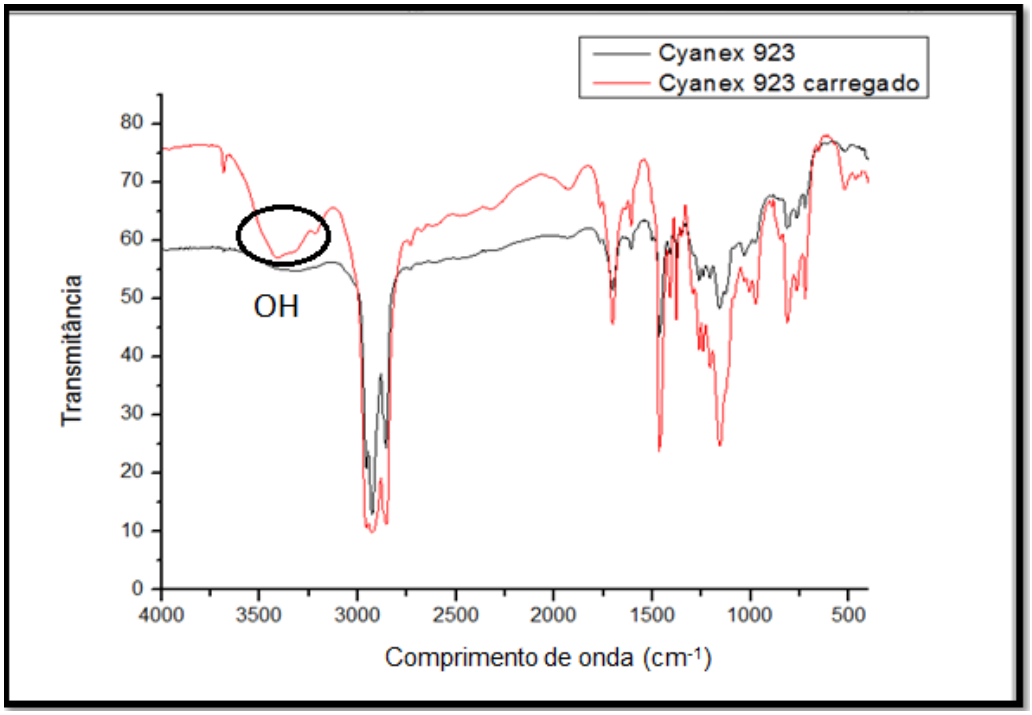


Figura 36 - Espectro no infravermelho de Cyanex 923 em 0,1M antes e após a extração.

As bandas após o carregamento do orgânico mostraram ser muito semelhantes às do espectro antes da reação (Figura 35). Porém, houve o aparecimento de uma nova banda larga e fraca em 3411cm^{-1}, provavelmente devido a presença de água na espécie extraída, mostrando um grau de solvatação pela molécula de H_2O. (SILVERSTEIN et al, 1994, ALGUACIL e LÓPEZ, 1996). Aly et al. (2016) realizaram o estudo da extração de Y e Yb utilizando Cyanex 923 e também observaram a presença da banda de OH por volta de 3434cm^{-1} após a extração e, atribuíram tal fato ao pequeno raio iônico dos íons em questão, que permite a presença de moléculas de água ao redor do íon. Há na literatura inúmeros trabalhos que abordam a análise de IV para tentar elucidar o mecanismo de extração de diferentes elementos, porém os resultados diferem do encontrado no presente trabalho. Meera et al. (2001) realizaram um estudo da extração de mercúrio (Hg) por Cyanex 923 e através da análise espectrométrica no IV foi verificada uma mudança no comprimento de onda da banda referente a ligação P=O, de 1146 para 1116 cm^{-1}. Os autores consideraram esta mudança do comprimento de onda uma evidência da forte interação entre o átomo de oxigênio da molécula de Cyanex 923 e o átomo de Hg. Tal fato não foi observado neste trabalho. Já Srivastava et al. (2015) que estudaram a extração de rênio com Cyanex 923, observaram o desaparecimento da banda de P=O e o enfraquecimento das bandas de absorção referentes a ligação P-C após o processo de extração. A alteração das bandas foi atribuída à coordenação dos íons protônicos e das espécies de rênio que são extraídas pelo grupo P=O das moléculas de Cyanex 923.

A Figura 37 mostra o espectro no IV da HPMBP 0,1M.

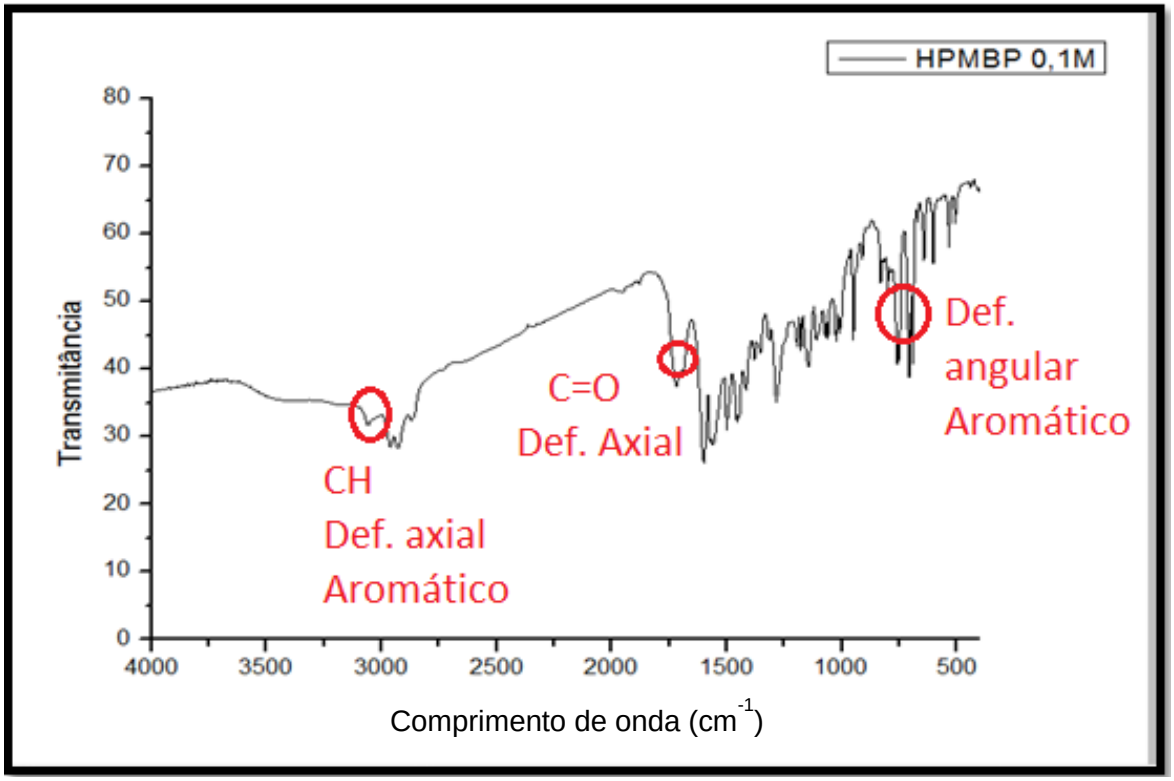
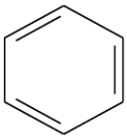


Figura 37 - Espectro no infravermelho da HPMBP 0,1M.

A Tabela 11 descreve de forma detalhada as principais bandas observadas no espectro no IV da HPMBP verificado na Figura 37.

Tabela 11- Dados espectroscópicos no IV da HPMBP 0,1M.

Bandas (cm^{-1})	Tipo de ligação	Tipo de vibração
3057	C-H	Deformação axial de aromáticos
1719	C=O	Deformação axial
1600-1430	C-C	Deformação axial do anel
1560	C=N	Deformação axial do anel
900-650		Bandas intensas nessa região indicam a presença de anel aromático
750 e 748 705 e 691	H	deformação angular de 5 H adjacentes do anel aromatico monossubstituído
728	CH_2	Deformação angular assimétrica

Fonte: SILVERSTEIN et al, 1994.

A Figura 38 mostra o comparativo do sistema HPMBP 0,1M antes e após a extração (carregado).

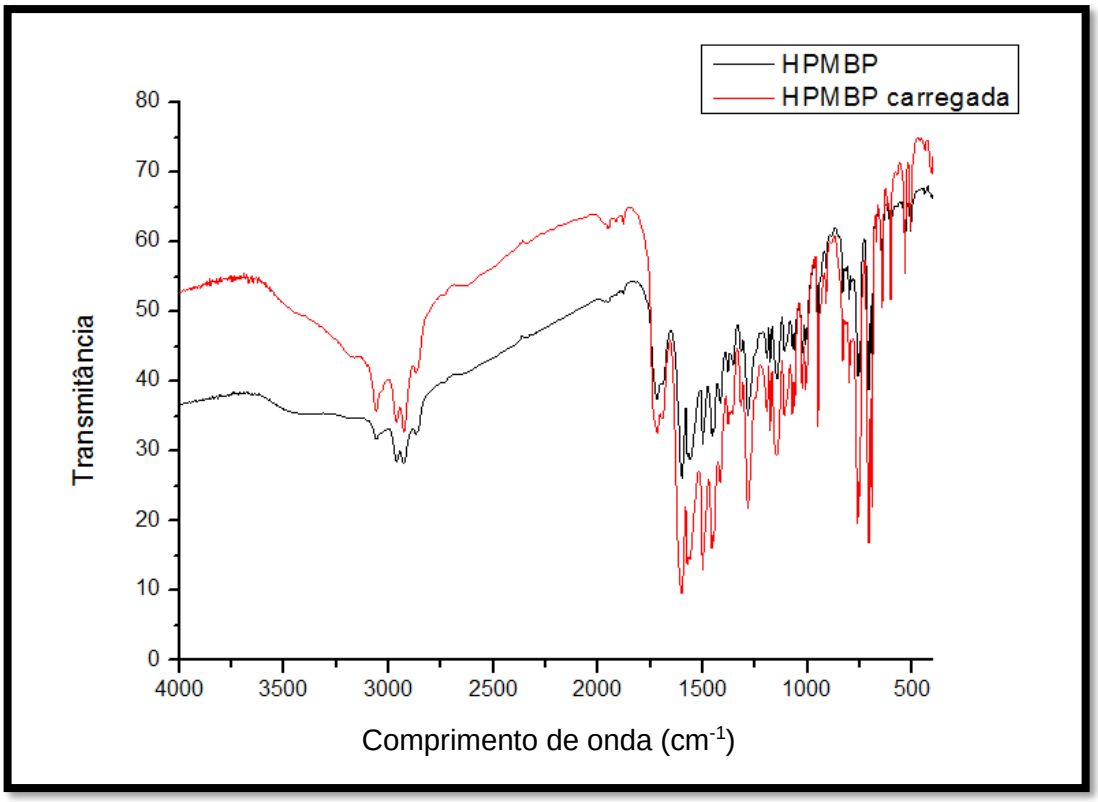


Figura 38 - Espectro no infravermelho da HPMBP 0,1M antes e após a extração.

A bandas referentes à HPMBP carregada se mostram praticamente inalteradas havendo algumas singelas alterações em alguns comprimentos de onda com a banda de absorção da carbonila que passou de 1717 para 1719cm^{-1}. A ausência de bandas de N-H, entre 3500-3070cm^{-1}, em ambos os espectros, antes e após a extração, indicam que, provavelmente, o mecanismo de extração não é por troca catiônica (SILVERSTEIN et al., 1994).

Segundo Ueda et al. (1994) a HPMBP possui três isômeros tautoméricos como demostrado na Figura 39, o que influencia diretamente no seu mecanismo de extração. Ainda de acordo com estes autores as formas enólicas, presença de OH e a N-H ceto conferem bandas de absorção em 3100 e 2550cm^{-1}, porém estas bandas não estão presentes no espectro do IV da HPMBP (Figura 37) utilizada neste trabalho. Isto significa que a forma tautomérica utilizada foi a do C-H- ceto, ausente de H ionizável, corroborando com o que já foi discutido neste trabalho sobre a preferência de um mecanismo de solvatação frente a um mecanismo de troca catiônica.

Yang et al. (2010) sintetizaram um complexo de manganês (Mn) com a HPMBP e confirmaram a estrutura através da análise no IV além de outras análises

espectroscópicas. Neste trabalho, percebe-se claramente que se trata da HPMBP em sua forma enólica, pois antes da formação do complexo há uma banda em torno de 3125 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H que desaparece após a formação do complexo metálico. Este fato indica a desprotonação do H^+ sendo substituído pelo Mn(II). Ainda segundo estes autores houve uma alteração do comprimento de onda da banda de carbonila (C=O), que passou de 1608 para 1615 cm^{-1}, esta mudança foi atribuída à coordenação com o Mn(II).

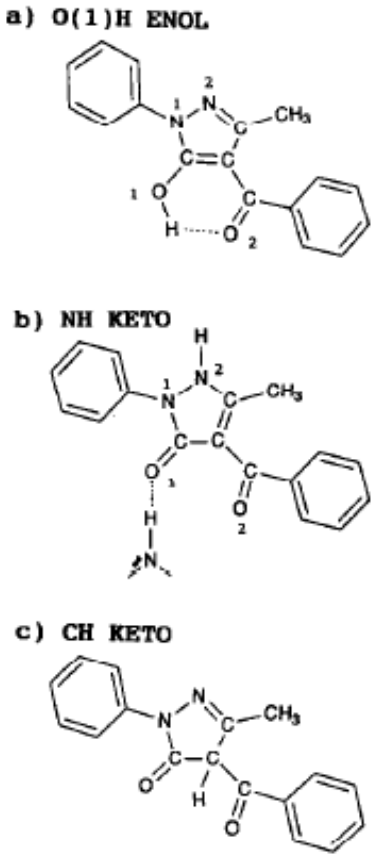


Figura 39 - Estruturas tautomérias da HPMBP. Fonte:UEDA et al., 1994.

A Figura 40 mostra o espectro no IV do D2EHPA 0,1M.

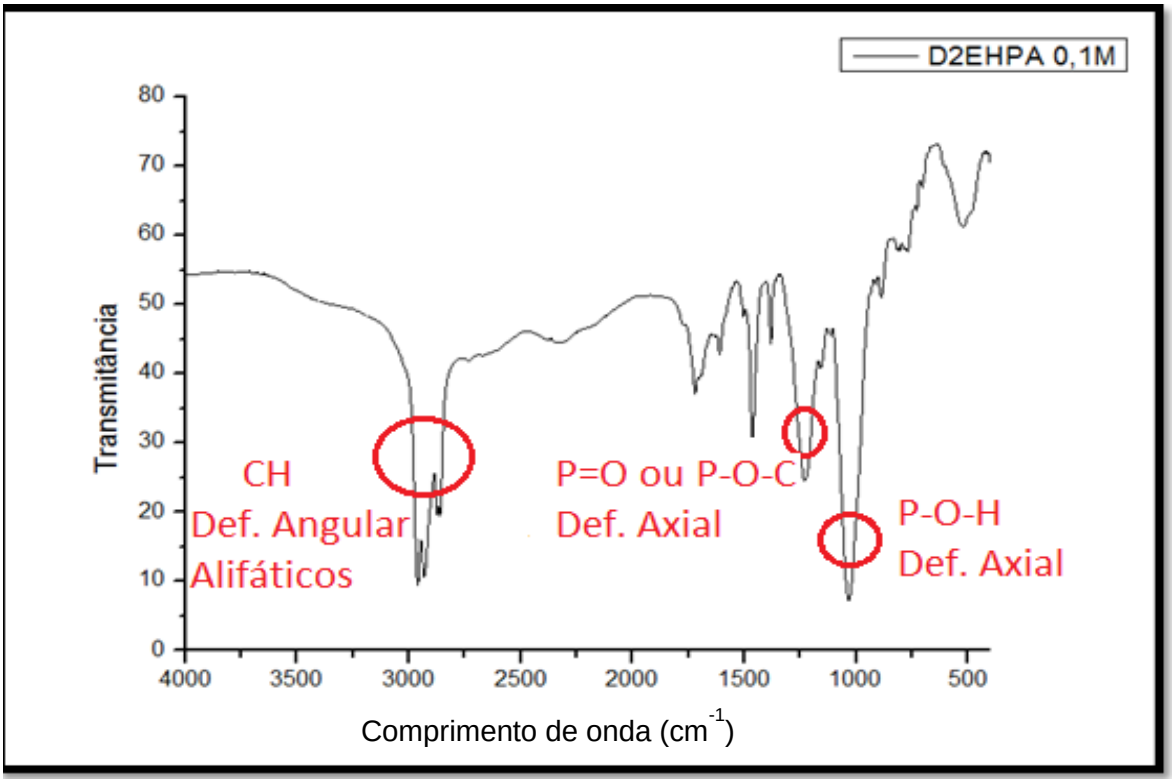


Figura 40 - Espectro no infravermelho do D2EHPA 0,1M.

A Tabela 12 mostra as principais bandas características do extratante D2EHPA.

Tabela 12 - Dados espectroscópicos no IV de D2EHPA 0,1M.

Bandas (cm^{-1})	Tipo de ligação	Tipo de vibração
2960; 2931; 2873; 2861.	C-H	Deformação axial de alifático
1463	CH_2	Deformação angular
1380	CH_3	Deformação angular
1229	P=O ou P-O-C	Deformação axial de cadeias alifáticas
1033	P-O-H	Deformação axial
728	H_2	Deformação angular assimétrica

Fonte: SILVERSTEIN et.al, 1994.

A Figura 41 mostra o comparativo do espectro no IV de D2EHPA 0,1M antes e após a extração (carregado).

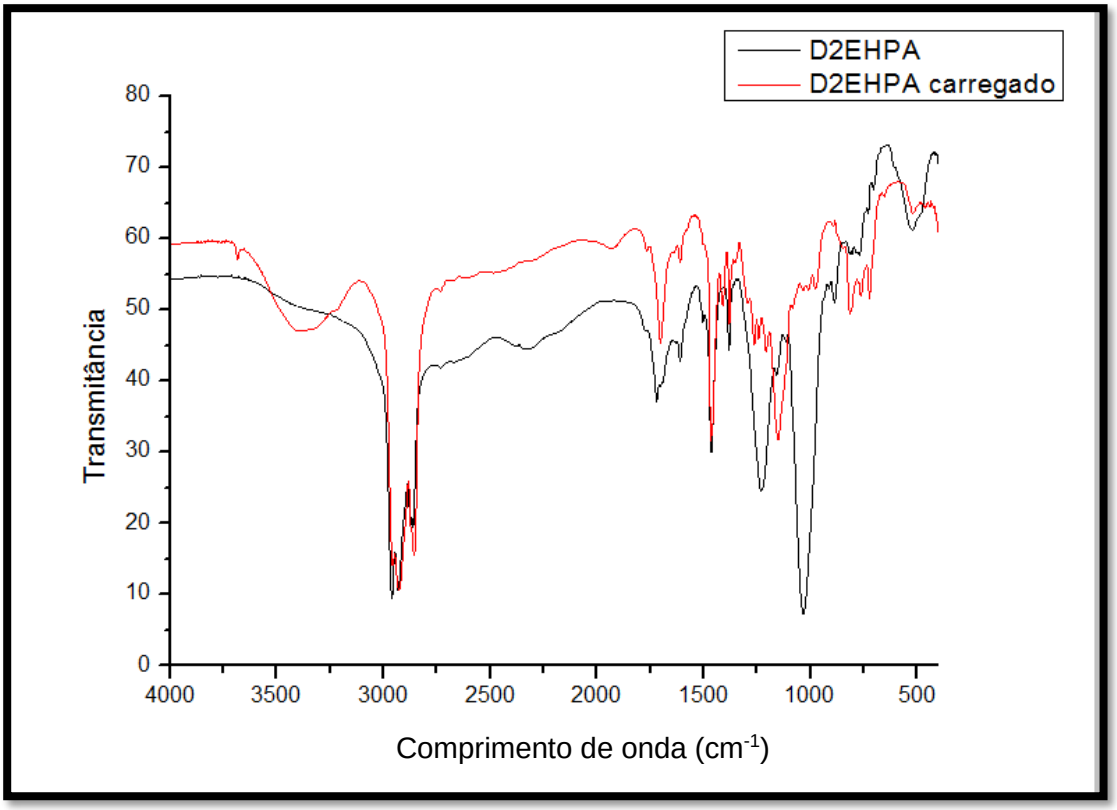


Figura 41- Espectro no infravermelho do D2EHPA 0,1M antes e após a extração.

A Tabela 13 traz o comparativo dos dados espectroscópicos obtidos.

Tabela 13- Dados espectroscópicos no IV do D2EHPA 0,1M carregado.

Bandas (cm^{-1})	Tipo de ligação	Tipo de vibração
2960; 2931; 2873; 2861.	C-H	Deformação axial de alifático
1463	CH_2	Deformação angular
1380	CH_3	Deformação angular
1262 ($\Delta\nu$ = 33 cm^{-1})	P=O	Variação no comprimento de onda
1150 ($\Delta\nu$ = 117 cm^{-1})	P-O-H ou P-O-C	Variação no comprimento de onda
728	CH_2	Deformação angular assimétrica

Fonte: Silverstein et.al, 1994.

Através do espectro no IV percebe-se com clareza que houve uma mudança significativa nos perfis das bandas, acarretando num deslocamento considerável ($\Delta\nu$) das principais bandas características do D2EHPA. O deslocamento dessas bandas, P=O e P-O-H ou P-O-C, para comprimentos de onda maiores sugere a formação de um complexo metálico através da troca catiônica entre o íon H^+ e os elementos de interesse Eu e Gd, e a coordenação com os mesmos através da ligação P=O.

Staszak et al. (2008) realizaram uma investigação da interação entre misturas binárias em diferentes sistemas extratantes e o elemento cádmio através da análise espectroscópica de IV. Com relação ao D2EHPA, os autores verificaram o desaparecimento das bandas de P=O e P-O-H ou P-O-C. Já Cheraghi et al. (2015), realizaram um estudo de extração de vanádio utilizando uma mistura de extratantes: D2EHPA e TBP. Porém, os autores não verificaram, através dos espectros no IV, o desaparecimento de bandas. Apesar do estudo ter sido realizado em uma mistura de extratantes, os autores verificaram que o TBP não exerceu nenhuma influência na extração. O espectro no IV mostrou apenas bandas características do D2EHPA antes

e após a extração. Os autores conseguiram observar apenas uma ligeira redução na transmitância das bandas de P=O e P-O-H.

Zhang et al. (2017) estudaram o efeito sinérgico entre o D2EHPA e P507 na extração de cério. Através da interpretação dos espectros de IV, eles verificaram uma mudança no comprimento de onda da banda característica da ligação P-OH com Δv=2 cm^{-1}, já a banda característica da ligação P=O e P-O-C houve um Δv= 7cm^{-1}. Essas variações do comprimento de onda foram consideradas pelos autores a formação da ligação P-O-Ce.

A seguir foram realizadas as interpretações das análises espectroscópicas das misturas de extratantes. Assim, o efeito sinérgico da extração foi melhor compreendido. As Figuras 42 e 43 trazem o espectro no IV do Cyanex 923 + HPMBP (X=0,1) antes e após a extração (carregado) respectivamente.

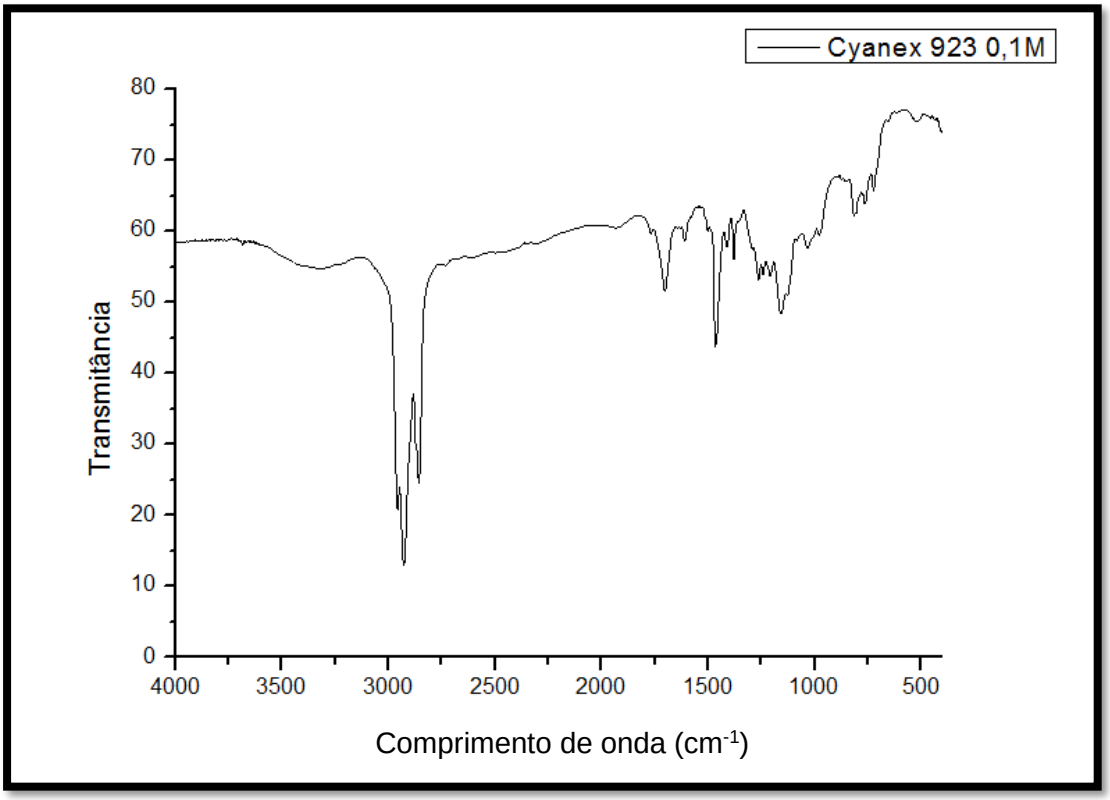


Figura 42 - Espectro no infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M com X=0,1.

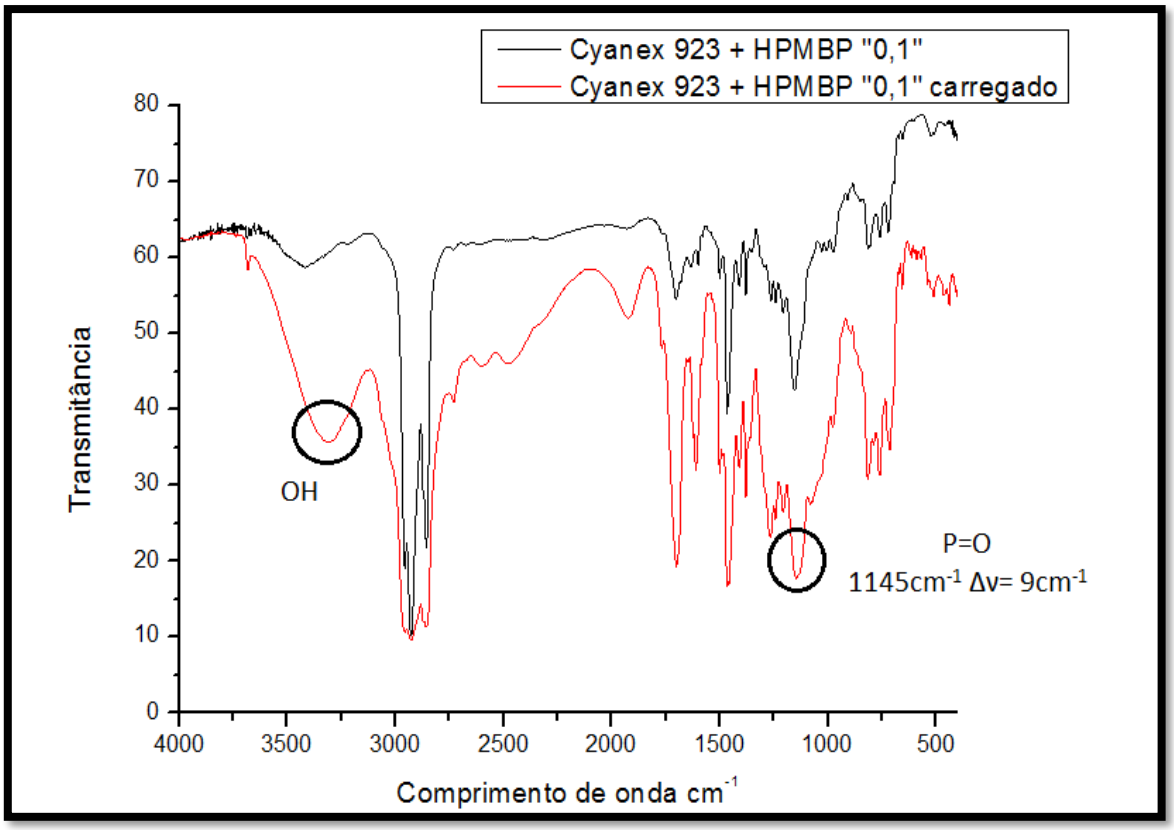


Figura 43- Espectro no infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M com X=0,1 antes e após a extração.

Após a primeira adição da HPMBP (X=0,1), não foi possível verificar modificações nos comprimentos de onda das bandas características do Cyanex 923 (Tabela 11) nem o aparecimento de bandas características da HPMBP (Tabela 12). Após o carregamento do orgânico pode-se notar uma mudança no comprimento de onda da banda característica da ligação P=O (Tabela 11) que mudou de 1154 cm^{-1} para 1145 cm^{-1}, um Δv= 9cm^{-1}. Houve também o aumento da extensão da banda de OH proveniente da H_2O da espécie extraída para fase orgânica, que ficou mais proeminente e mudou seu comprimento de onda de 3419 cm^{-1} para 3303 cm^{-1} Δv= 116cm^{-1}.

Petrova et al. (2011) estudaram o efeito sinérgico de extração na separação de alguns lantanóides, La, Nd, Eu, Ho e Lu, utilizando diferentes sistemas extratantes, entre eles, Cyanex 923 + 4-(4-fluorbenzoil)3-metil-1-fenil-5-pirazolona (HL). Utilizando este tipo de pirazolona, com estrutura ceto-enólica, a análise do efeito sinérgico ou antagônico foi realizada através de análise espectroscópica de RMN H^1 e C^{13}. Os autores verificaram nos espectros de RMN H^1 e C^{13}, que os picos referentes à ligação

O-H e da ligação C_5[3], tiveram um deslocamento de campo para frequências menores. Em contrapartida os picos referentes ao C_4 e C_3[4] tiveram deslocamentos para maiores frequências. Os autores atribuíram tal fato a forte indicação para a interação entre as duas espécies (Cyanex 923 e HL). Além disso os autores observaram amplos sinais de H que mostram, segundo os autores, que a ligação de H entre a OH e a C=O da HL foi destruída devido à ligação sinergística com o P=O do Cyanex 923. Apesar deste trabalho não utilizar a pirazolona HPMBP, este artigo indica a forte ação sinérgica entre o Cyanex 923 e uma pirazolona. Apesar do autor não ter realizado a análise através do espectro de IV, foi verificada a importância das ferramentas espectroscópicas no auxílio do entendimento do mecanismo reacional.

As Figuras 44 e 45 trazem os espectros de infravermelho do D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,1, antes e após a extração respectivamente.

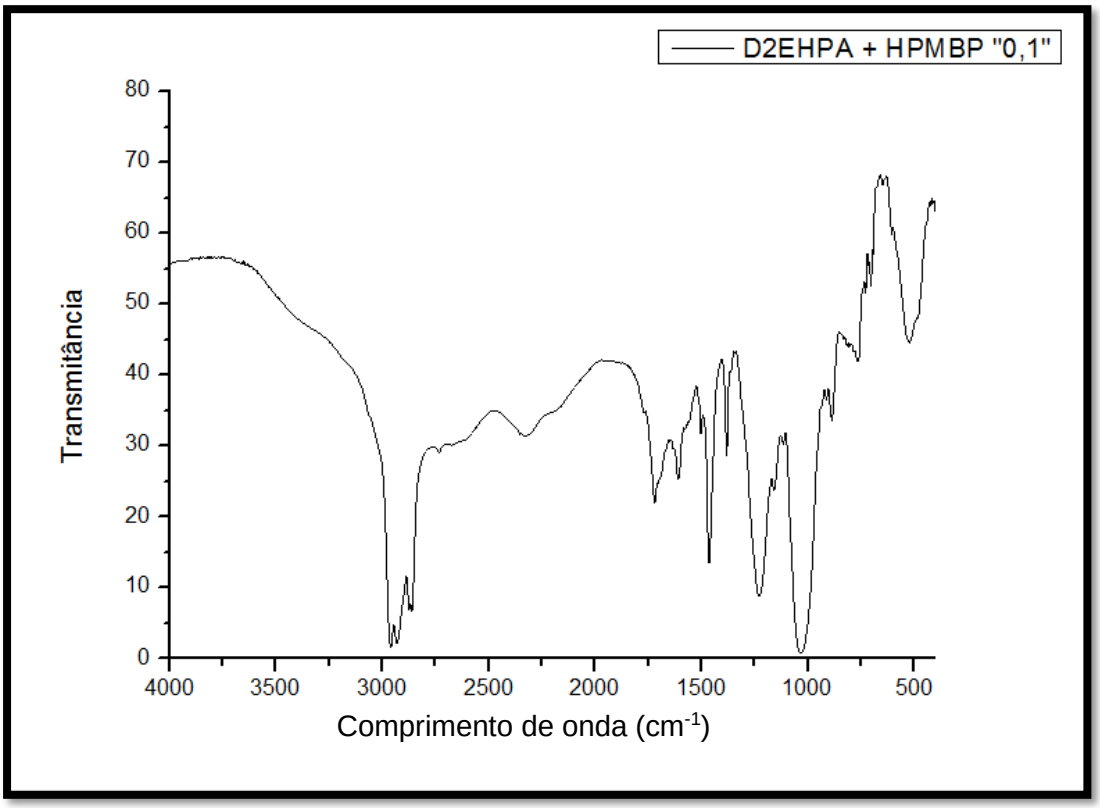


Figura 44 - Espectro no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,1.

[3] A numeração 5, dada pelo autor, refere-se ao C ligado ao OH, conforme mostrado no Anexo A Figura 1A

[4] O C_3 está demonstrado na Figura 1A do Anexo A.

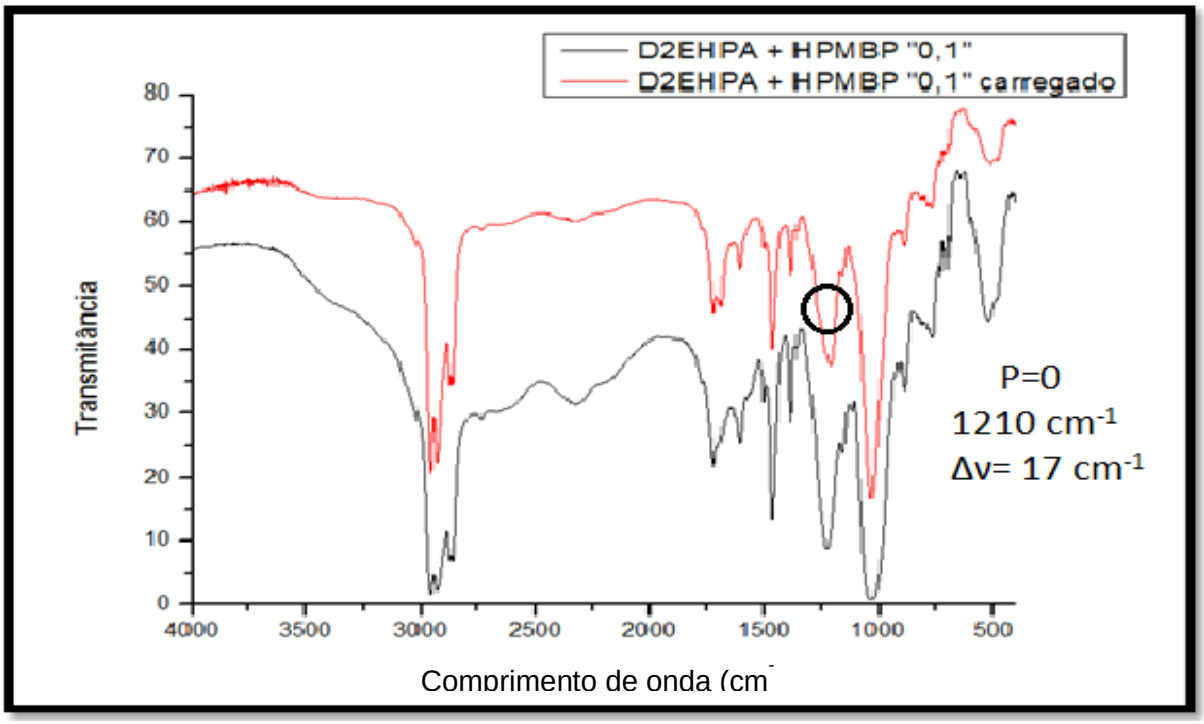


Figura 45 – Espectro no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,1 antes e após a atração.

Assim como no sistema avaliado anteriormente (Cyanex 923 + HPMBP com X=0,1), é possível observar na Figura 44 que não ocorreram mudanças significativas nas bandas características do D2EHPA (Tabela 13) e as bandas características da HPMBP não apareceram (Tabela 12). No perfil do espectro do sistema D2EHPA + HPMBP com X=0,1 carregado (Figura 41) é possível ver com clareza que ocorreu a mudança da banda característica da deformação axial da ligação P=O que mudou de 1227 cm^{-1} para 1210 cm^{-1}, Δv= 17 cm^{-1}, porém diferente do ocorrido com o D2EHPA carregado (Figura 38), não houve mudança no comprimento de onda da banda característica da ligação P-O-H, banda esta que indica o mecanismo de troca catiônica. Essa mudança nos perfis do espectro no infravermelho pode indicar o efeito da HPMBP na mudança do mecanismo de troca catiônica do D2EHPA.

As Figuras 46 e 47 trazem os espectros no infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP com X=0,5 antes e após a extração respectivamente.

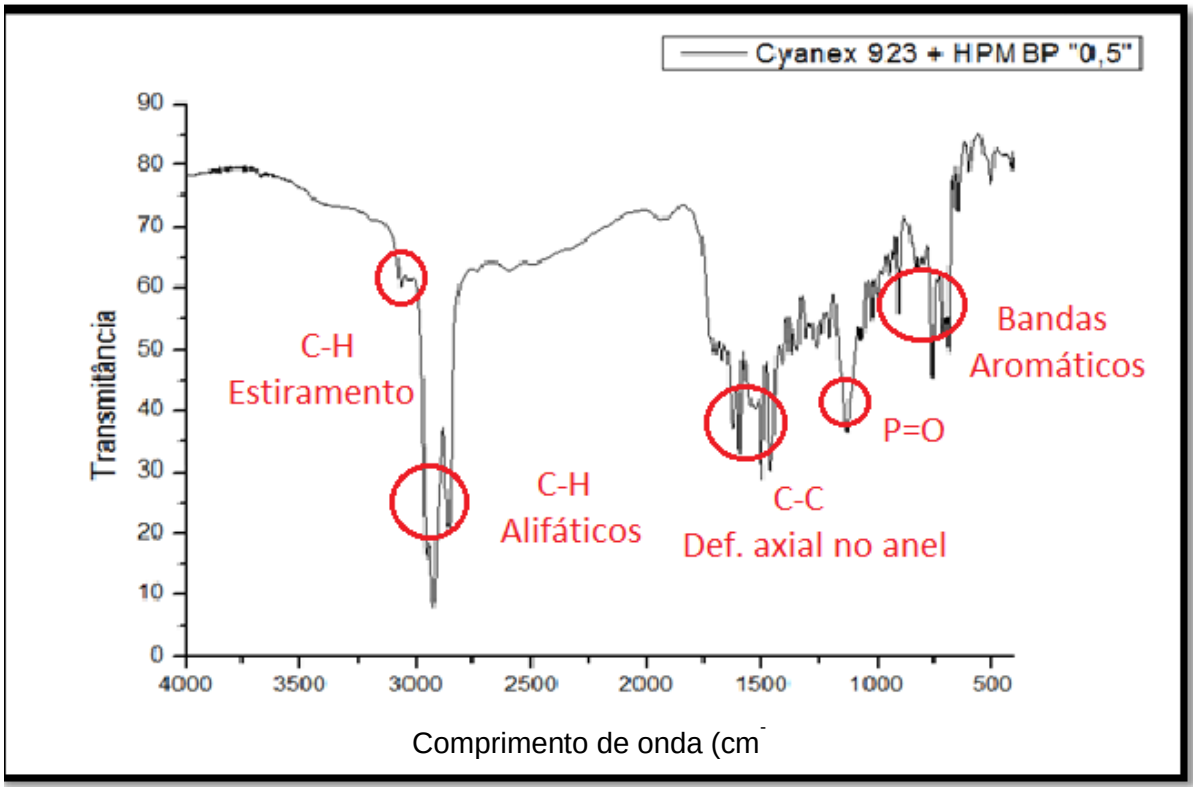


Figura 46 - Espectro no Infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M com X=0,5.

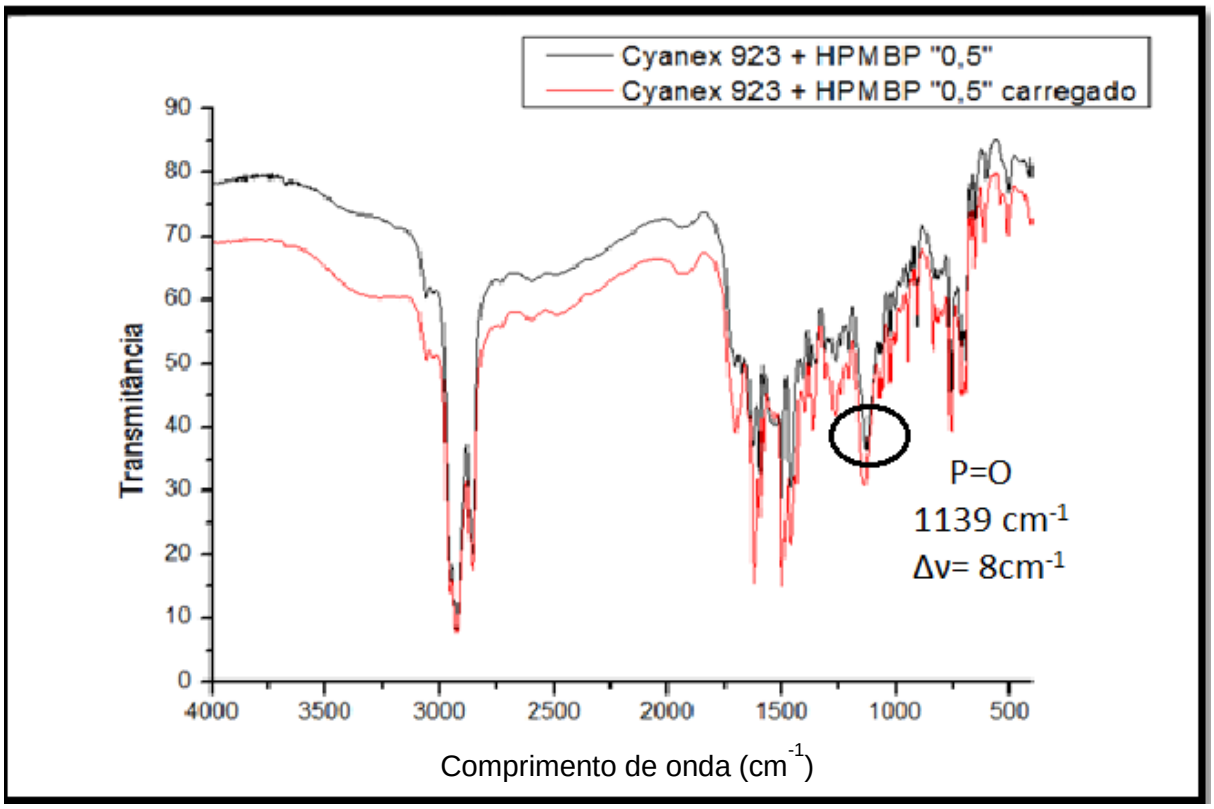


Figura 47- Espectro no Infravermelho do sistema Cyanex 923 + HPMBP 0,1M com X=0,5 antes e após a extração.

Na Figura 46 é possível observar uma banda nova em 3062 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-H de aromáticos, sendo essa banda característica da HPMBP. Essa banda se mantém após o carregamento do orgânico. Outras bandas também características da HPMBP conforme Tabela 12, entre 750 e 691cm^{-1} também podem ser observadas. Apesar do surgimento das bandas características da HPMBP, as bandas características do Cyanex 923 das ligações C-H, CH_2, CH_3 de alifáticos permanecem, conforme Tabela 11. A coexistência de bandas características dos dois extratantes pode indicar um mecanismo de ação conjunta entre eles. Houve uma mudança no comprimento de onda da banda característica da ligação P=O (Tabela 11) que mudou de 1131 cm^{-1} para 1139 cm^{-1}, um Δv= 8cm^{-1} após o carregamento do orgânico.

No Anexo A Figuras 2A-5A mostram os espectros no infravermelho desse sistema extratante em diferentes frações molares de HPMBP. Pode-se observar que o perfil das bandas se mostra mais semelhante aos da HPMBP, porém as bandas

características de Cyanex 923, embora em menor intensidade, permanecem indicando a ação conjunta desses extratantes.

As Figuras 48 e 49 mostram os espectros no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,5 antes e após a extração respectivamente.

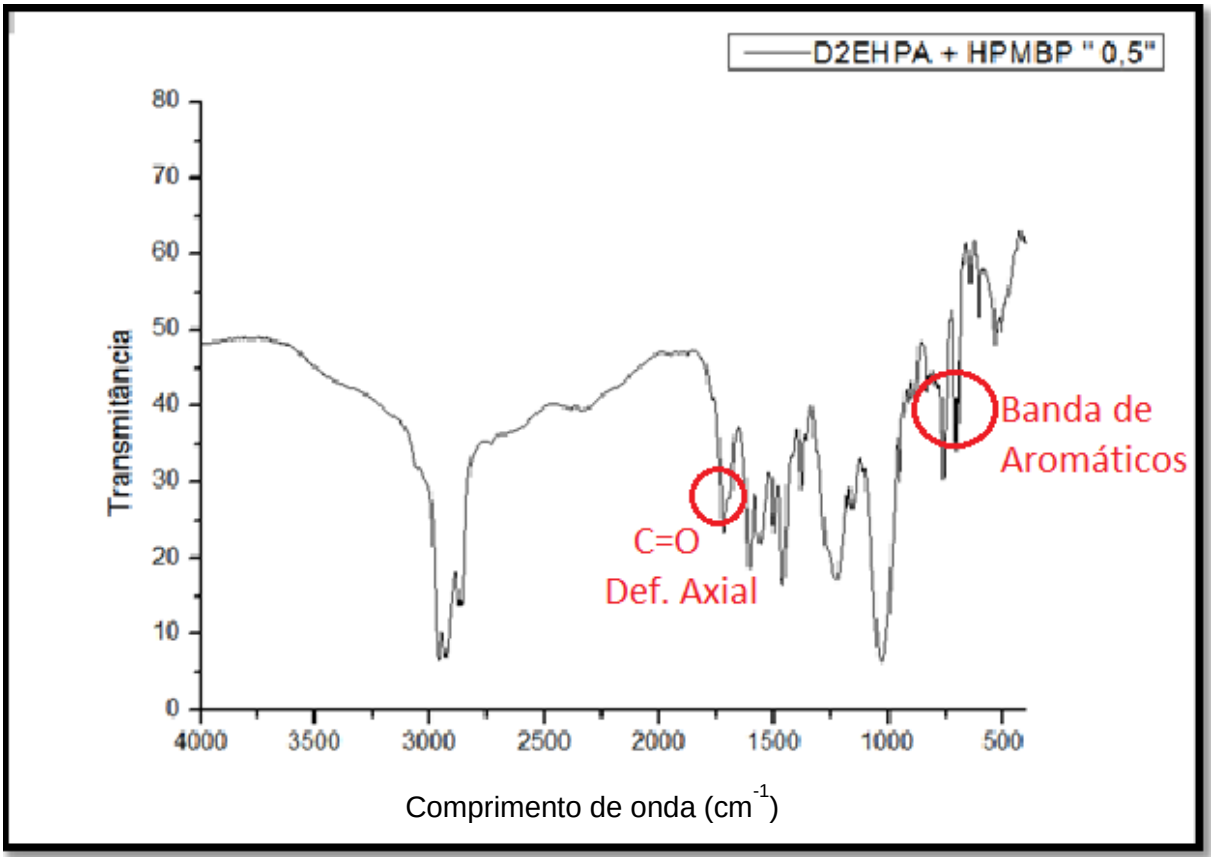


Figura 48 - Espectro no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP com X=0,5.

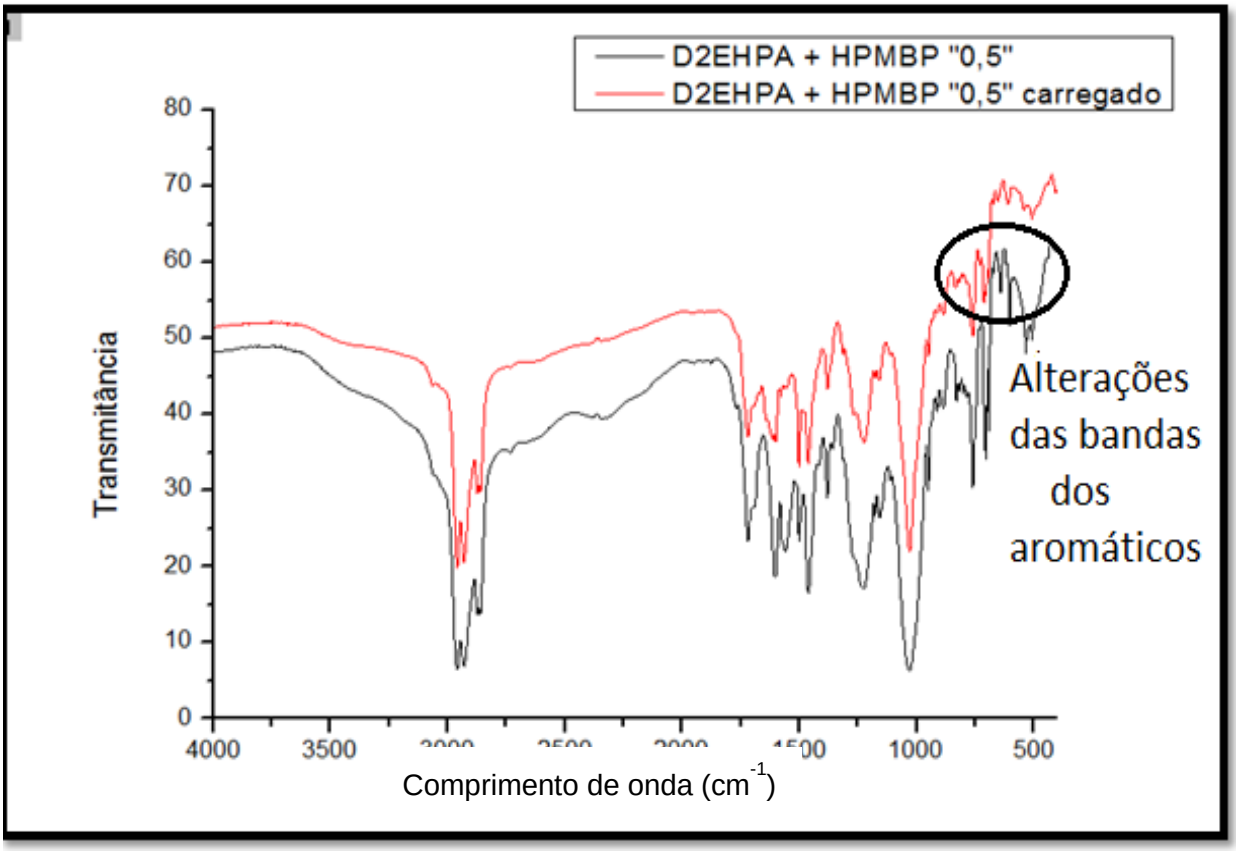


Figura 49 - Espectro no infravermelho do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,5 antes e após a extração.

Conforme pode ser observado nas Figuras 48 e 49, a banda referente a ligação C-H de aromáticos não aparece, diferentemente do ocorrido com o sistema Cyanex 923 + HPMBP. Esta banda, específica, só consegue ser observada em frações molares maiores que X=0,5 conforme Anexo A Figura 6A-9A. Porém, há o aparecimento das bandas características de aromáticos na região de 750 a 690 cm^{-1}. Essas bandas após o carregamento do orgânico (Figura 45) ficam mais fracas, o que poderia indicar uma ação da HPMBP. As bandas características do D2EHPA conforme Tabela 13 podem ser observadas antes e após a extração, o que poderia ser mais um indício da ação sozinha da HPMBP no processo de extração, já que o perfil do espectro no IV do D2EHPA 0,1M carregado foi bem diferente conforme mostrado na Tabela 14.

6 CONCLUSÕES

- Os ensaios exploratórios confirmaram que a força de extração dos extratantes organofosforados varia de acordo com a força ácida de cada um: D2EHPA > P507 > Cyanex 272 > Cyanex 923 e a preferência de extração para o elemento mais pesado, Gd.

- O estudo do pH mostrou que em valores de pH mais altos (2,5), a extração é favorecida, tanto para Eu quando para Gd.

- O estudo da variação da concentração da fase orgânica mostrou um aumento nos percentuais, porém com o aumento da concentração do extratante, houve uma redução da seletividade;

- Os ensaios realizados com a utilização da HPMBP em um sistema extratante com o P507 e Cyanex 272, extratantes de força ácida mediana, mostraram que o aumento da fração molar de HPMBP teve mais efeito no extratante Cyanex 272, aumentando consideravelmente os percentuais de extração. Já, a partir das primeiras adições de HPMBP, houve uma inversão na preferência de extração extraindo-se com preferência o elemento mais leve, Eu;

- Em pH 2,5 os percentuais de extração para o Eu aumentaram de 13% (sem adição de HPMBP) para 88% em X=0,6 com um fator de separação de 1,67. Já para Gd houve um aumento de 14% (X=0) para 82% (X=0,6). Em pH 3,0 para o Eu, houve um aumento de 31% (X=0) para 90% (X=0,7) e, em relação ao Gd, aumentou de 32% (X=0) para 90% (X=0,7) com um fator de separação de 2,01 no sistema com Cyanex 272;

- O efeito sinérgico calculado através do coeficiente sinergístico foi obtido a partir de X=0,5 em pH 2,5 e X=0,4 em pH 3,0 no sistema com Cyanex 272;

- O Planejamento de experimentos realizado com o sistema extratante Aliquat 336 + HPMBP mostraram que a adição da HPMBP não favoreceu o processo de extração;

- Os ensaios finais realizados com D2EHPA e Cyanex 923 em conjunto com a HPMBP mostraram que ao utilizar o D2EHPA, um extratante de mecanismo catiônico,

assim como o P507 e o Cyanex 272, também ocorreu uma inversão na preferência de extração nas primeiras adições de HPMBP. Essa inversão foi mais discreta que os outros extratantes catiônicos avaliados. Essa menor diferença entre os percentuais de extração de Eu e Gd se deve a força do D2EHPA que dificulta a ação da HPMBP;

- Já com o Cyanex 923 a HPMBP se comportou de maneira diferente, a inversão na preferência de extração não foi observada. O Cyanex 923 é um extratante de solvatação diferente dos demais avaliados, sendo considerado o mais forte dentre os extratantes de solvatação existentes. A HPMBP potencializou a ação do Cyanex 923 aumentando o DGd. Os altos valores de DGd acarretaram na surpreendente melhora na seletividade atingindo o valor de F=5,5 (F Gd/Eu) e aumentando de forma efetiva o coeficiente sinergístico (em torno de 350);

- Através dos espectros no IV do Cyanex 923 carregado em X=0,1 e X=0,5 percebe-se uma mudança no perfil do espectro da espécie extraída. A banda atribuída a OH em X=0,1 é grande, o que indica a presença de água na espécie extraída da fase orgânica. Esta mesma banda desaparece em X=0,5, o que provavelmente indica uma mudança no mecanismo reacional;

- Ao contrário dos resultados apresentados para os extratantes catiônicos em que o efeito sinérgico é mínimo e por isso a discussão se limita a competição entre os mecanismos reacionais dos organofosforados e da HPMBP, no caso do Cyanex 923 verifica-se então, pelos resultados apresentados nos diagramas de F Gd/Eu (fator de separação) e R (coeficiente sinergístico), além das bandas de IV, que a união desses dois extratantes apresenta um mecanismo reacional novo potencialmente benéfico e necessitando ser discutido mais detalhadamente.

Trabalhos Futuros

- Realizar mais ensaios com o Cyanex 923 variando a relação A/O e a concentração das fases e ensaios de re-extração;

- Levantar os parâmetros termodinâmicos (ΔS, ΔH e ΔG) e estudar o mecanismo da reação, bem como a influência da temperatura na extração/re-extração;

- Avaliar os resultados obtidos através de RMN C^{13}, P^{31}, para entender melhor o mecanismo reacional entre o Cyanex 923 e a HPMBP.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia de TR**. Centro de Tecnologia Mineral, Série Tecnológica Mineral, Rio de Janeiro, n.66, 1994. 212p.

ALGUACIL, F.J., LOPEZ, F.A., The extraction of mineral acids by the phosphine oxide Cyanex 923, **Hydrometallurgy**, v 42, p. 245-255, 1996.

ALY, M.I., MASRY B.A, GASSER, M.S., KHALIFA N.A., DAOUD J.A., Extraction of Ce (IV), Yb (III) and Y(III) and recovery of some rare earth elements from Egyptian monazite using Cyanex 923 in querosene, **International Journal of Mineral Processing**, v.153 p.71–79, 2016.

ALDERS, L., Liquid-liquid extraction, theory and laboratory experiments, Elsevier Pubishing Company, Netherland, 1955, 206p.

ANDRADE, R.H.P., **Sumário Mineral 2012**, Departamento Nacional de Produção Mineral, p.113-114. Disponível em https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366 Consultado em 04 de maio de 2013.

ANDRADE, R.H.P. **Sumário Mineral 2015**, Departamento Nacional de Produção Mineral p.88-89. Disponível em http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015/view. Consultado em 21 de janeiro de 2017.

ATANASSOVA, M., KURTEVAB, V., DUKOV, I.,The interaction of extractants during synergistic solvent extraction of metals. Is it an important reaction? **RSC Adv**. v.6, p. 81250–81265, 2016.

ATANASSOVA, M., DUKOV, I.L., Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanoids with mixtures of 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and crown ethers, **Acta Chimica Slovenica**. v. 53, p.457–463, 2006.

BURGETT, C.A., FRITZ, J.S., Separation and quantitative determination of ytrium group lanthanides by gas-liquid chromatography, **Analytical chemistry**, v.44 (11), p. 1738-1742, 1972.

CASTELLAN, G., **Fundamentos de Físico-Química**, 1ed. LTC, 2003, 529p.

CHENG, C.Y., Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, **Hydrometallurgy**, v. 56, p. 369–386, 2000.

CHERAGHI, A., ARDAKANI, M.S., ALAMDARI, E.K., FATMESARI, D.H, DARVISHI, D., SADRNEZHAAD, S.K., Thermodynamics of vanadium (V) solvent extraction by mixture of D2EHPA and TBP, **International Journal of Mineral Processing**, v.138, p. 49–54, 2015.

DUKOV, I.L., ATANASSOVA, M., Synergistic solvent extraction and separation of trivalent lanthanide metals with mixtures of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-

pyrazolin-5-one and Aliquat 336, **Separation and Purification Technology**, v. 40, p.171–176, 2004.

DUKOV I.L., JORDANOV V.M. Synergistic solvent extraction of lanthanides with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and primary ammonium salts, **Hydrometallurgy**. v.48, 145–151, 1998.

EL-NADI, Y.A., Effect of dilluents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitrate medium, **Journal of Rare Earth**. v.28 (2), p.215-220, 2010.

EL-NADI, Y.A., EL-HEFNY, N.E., DAOUD, J.A., Extraction of lanthanum and samarium from nitrate medium by some commercial organophosphorus extractants, **Solvent Extraction and Ion Exchange**. v.25, p.225-240.

FORREST, C., HUGHES, M.A., The modelling of equilibrium data for the liquid-liquid extraction of metals, **Hydrometallurgy**, v.1, p.25-37, 1975.

FOUST A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C.W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B., **Princípios das Operações Unitárias**, Editora Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1982.

GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K. **Hydrometallurgy in Extraction Processes**, v. I e II, CRC Press, 1990.

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N., **Extractive Metallurgy of Rare Earths**, CRC PRESS, Florida, 2004, 484p.

HUDSON, M.J., An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy, **Hydrometallurgy,** v.9, p.149-168, 1982.

HURST, C. China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn? **Washington Institute for the Analysis of Global Security** (IAGS), 2010, 42p.

JIA Q., TIAN M., LIAO W., Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302, **Journal of Rare Earth**, v.31, p. 604-608, 2013.

JIA Q., ZHIYING, L., WEIHONG, Z., HONGFEI, L., Studies on the solvent extraction of rare earths from nitrate media with a combination of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid and sec-octylphenoxyacetic acid, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology,** v.84**,** p.565–569, 2008.

JYOTHI, A., RAO, G.N., Solvent extraction behavior of lanthanum(III), cerium(III), europium(III), thorium(IV) and uranium(VI) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone, **Talanta**, v.37, p. 431-433, 1990.

KANAZAWA,Y, KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world*,* **Journal of Alloys and Compounds,** v.408–412, p.1339–1343, 2006.

KANDIL, A.T., FARAH, K.N., The solvent extraction of terbium and europium by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and various organophosphorous compounds, **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v.32, p.277-280, 1979.

KAO, H.C., RUEY-SHIN JUANG, R.S., Kinetic analysis of non-dispersive solvent extraction of concentrated Co(II) from chloride solutions with Aliquat 336: Significance of the knowledge of reaction equilibrium, **Journal of Membrane Science,** v.264 ,p.104–112, 2005.

LAKSHMANAN V. I., LAWSON G. J., Extraction of cobalt by KELEX 100 and KELEX100/VERSATIC 911 mixtures, **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v.35 p.4285-4294, 1973.

LAPIDO-LOUREIRO, F.E., SANTOS, R.L.C., **O Brasil e a Reglobalização da Indústria das TR**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013, 216p.

LI, D., SUN, X.,WANG, J., LI, H., Synergistic extraction of rare earths by mixture of bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid and Sec- b nonylphenoxy acetic acid, **Separation and Purification Technology,** v.50 , p.30–34, 2006.

LIMA, P.C.R., TR: **Elementos estratégicos para o Brasil.** Câmara dos Deputados, Brasília, 2012. 226p.

LINS, F.A.F., SANTOS, R.L.C., SOARES, P.S., NASCIMENTO, M., MASSON, I.O.C., **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013, 254p.

MCCABE, W.L., THIELE, E;W., Graphical design on fractionating columns. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.17 (6), p.605-611, 1925.

MEERA, R. T. FRANCIS, M.L.P. REDDY, B.R., Studies on the liquid–liquid extraction of mercury from acidic chloride solutions using Cyanex 923, **Hydrometallurgy**, v.61, p.97–103, 2001.

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments.** 4ed, New York, John Wiley & Sons, Inc, 1997.'

MORAIS, C.A., **Fracionamento de terras-raras com obtenção de produtos de elevada pureza,** 2002. 147f. Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

MORAIS, C.A., ABREU, R.D., Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents, **Minerals Engineering**, v.61, p.82–87P, 2014.

MORAIS, C.A., CIMINELLI, V.S.T., Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium(III) and gadolinium(III), **Minerals Engineering**, v.20, p.747–752, 2007.

MURTHY, K.S.R., KRUPADAM, R.J., ANJANEYULU, Y., Studies o the solvent extraction of trivalent lanthanides with hexafluoroacetylacetone (HFFA) and tri-

n-octylphosphineoxide (TOPO), **Proceedings Indian Academy Science-Chemistry Science,** v.10 (2), p. 83-88, 1998.

NAG, K., ROY, A., Solvent extraction behavior of rare earth ions with 1-ph enyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 40, p.331-334,1978.

PEGANINE, J., GUEDES, S., BRASIL, TEIXEIRA, J.C., Terras -Raras: Estratégia para o futuro. Revista em Discussão: **Revista de audiências públicas do Senado Federal**, 4 (17), p.35, 2013.

PEPPARD, D.F., DRISCOLL, W.J., SIROMEN, S.J., MASON, G.W., Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates, **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry,** v.4, p.334–343, 1957a.

PEPPARD, D.F., DRISCOLL, W.J., SIRONEN, R.J., MCCARTY, S., Nonmonotonic ordering of lanthanides in tributyl phosphate-nitric acid extraction system, **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry,** v.4, p.326–333, 1957b.

PERRY, R.H., CHILTON, C.H., **Chemical Engineers Handbook**, 5ªed, International Student Edition, McGraw-Hill Kogakusha, LTD. Tokyo - Japan. 1973.

Petrova, M.A., Kurteva, V.B., Lubomir A. Lubenov , L.A., Synergistic effect in the solvent extraction and separation of lanthanoids by 4-(4-fluorobenzoyl)-3-methyl-1-phenyl-pyrazol-5-one in the presence of monofunctional neutral organophosphorus extractants, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.50, p.12170–12176, 2011.

PRESTON, J.S., DU PREEZ, A.C., COLE, P.M., FOX M.H., The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3. The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide, **Hydrometallurgy**, v.42 p.131-149, 1996.

REDDY, B.R., KANTAN, M.K., RADHIKA, S., KUMAR, B.N., KIM, J.S., Studies on selection of solvent extractant system for the separation of trivalent Sm, Gd, Dy and Y from chloride solutions, **International Journal of Mineral Processing**,v. 112-113, p.37-42, 2012.

RITCEY, G.M., ASHBROOK, A.W., **Solvent Extraction – Principles and applications to process metallurgy**. v. I e II, Elsevier Science Publishers, 1984.

RUSSEL, J.B., **Química Geral**, v.I e II., 2ªed.,Pearson Makron Books, São Paulo, 1994.

SHRIVER, D., ATKINS,P., **Química Inorgânica**, 4ª ed., Bookman, Porto Alegre, 2008, 848p.

SILVERSTEIN, R.M., BASSIER, G.C., MORRIL, T.C., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 5ª ed., Guanabara Koogan, Roo de Janeiro, 1994, 387p.

SRIVASTAVA , R.R., KIM, M.S., LEE, J.C., ILYAS,S., Liquid–liquid extraction of rhenium (VII) from an acidic chloride solution using Cyanex 923, **Hydrometallurgy**, v.157, p.33–38, 2015.

STASZAK, K., PROCHASKA, K., Investigation of the interaction in binary mixed extraction systems by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Hydrometallurgy, v.90, p.75–84, 2008.

USGS-United States Geological Survey, **Mineral commodity summaries 2016**. Disponível em: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf. Consultado em 05 de março de 2017.

USGS-United States Geological Survey, **Mineral commodity summaries 2017**. Disponível em: https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf. Consultado em 26 de setembro de 2017.

UEDA, T, AKAMA, Y., Spectroscopic proof for intermolecular or intramolecular hydrogen bonds in keto-enol tautomers of 1 -phenyl-3-methyl-4-benzoyM-pyrazolone, **Chemical Physics Letters**, v.222, p.559-562, 1994.

TONG, S., SONG, N., JIA, Q., ZHOU, W., LIAO, W., Solvent extraction of rare earths from chloride medium with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazalone-5 and sec-octylphenoxyacetic acid, **Separation and Purification Technology**, v. 69.p 97–101, 2009

TOPF, A. Disponível em: http://www.mining.com/mountain-pass-sells-20-5-million/. Consultado em 15 de Julho de 2017.

VIEIRA, E.V., LINS, F.F., **Concentração de minérios de TR: uma revisão.** Série Tecnológica Mineral, Rio de Janeiro, nº73, 1997. 51p.

XIE, F., ZHANG, T.A., DREISINGER, D., DOYLE, F., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous Solutions, **Minerals Engineering,** v.56, p.10–28, 2014.

YANG RUIDONG,, WANG Wei, ZHANG Xiaodong , LIU Ling, WEI Huairui, BAO Miao, WANG Jingxin. A new type of rare earth elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou,NW China, **Journal of Rare Earths**, v. 26, p. 753-759, 2008.

YANG, L.R., SHAO, C.Y., WANG, .Z.L., LIU, J.T., ZHOU, L.F., Crystal structure and thermodecomposition kinetics of mn(ii) complex with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone, **Journal of Chemical Crystallography**, v.40, p.58–63, 2010.

YIN, X., WANG, Y., BAI, X.,WANG, Y. , CHEN, L. , XIAO, C., DIWU, J. , DU, S., CHAI, SCHMITT, T.E.A., WANG, S., Rare earth separations by selective borate crystallization, **Nature Communications**, vol 8, p1-8, 2017.

ZHANG, A., Study of de antagonistic extraction of palladium(II) with 1-phenyl-3-methyl-4-propionylpyrazolone-5-one and an organic amine, **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v.19 (5), p.925-938, 2001.

ZHANG, F., DAI, J., WANG, A., WU, W., Investigation of the synergistic extraction behavior between cerium (III) and two acidic organophosphorus extractants using FT-IR, NMR and mass spectrometry, **Inorganica Chimica Acta,** v.466, p.333-342, 2017.

Anexos A

Tabela 1A – Média dos percentuais de extração com a variação do pH.

pH	D2EHPA-Gd	D2EHPA-Eu	P507-Gd	P507-Eu	Cyanex 272- Gd	Cyanex 272- Eu	Cyanex 923- Gd	Cyanex 923- Eu
0,5	77,91	63,44	8,33	2,59	4,65	0	4,65	0
1	77,91	63,68	19,79	6,92	4,65	0	4,65	0
1,5	80,23	72,15	38,54	18,73	0	0	0	0
2	84,88	72,15	40,63	24,21	5,81	0	0	0
2,5	83,72	70,94	43,75	23,92	12,79	1,25	5,81	0

Tabela 2A – Variação do fator de separação (F Gd/Eu) variando pH.

pH	D2EHPA	P507	Cyanex 272	Cyanex 923
0,5	2	3,41	1,67	1,67
1	2	3,32	0	0
1,5	1,57	2,72	0	0
2	2,14	2,14	0	0,37
2,5	2,11	2,41	0	0

Tabela 3A - Média dos percentuais de extração de acordo com a concentração do Extratante

concentração molar	D2EHPA-Gd	D2EHPA-Eu	P507-Gd	P507-Eu	Cyanex 272- Gd	Cyanex 272- Eu	Cyanex 923- Gd	Cyanex 923- Eu
0,08	43,02	5	8	0	13	7	5,81	0
0,1	39,53	15	12	0	24	12	5,81	0
0,3	77,91	63,68	19,79	7	5	0	4,65	0
0,4	89,19	78,4	35,4	25	20	13,08	19,77	13,08
0,6	93,94	87,92	50	32	6	0	11,73	7,02

Tabela 4A - Média dos valores obtidos nos ensaios de P507 + HPMBP em pH 2,5.

Fração pirazolona	D Gd	D Eu	Fator de separação	% extração Gd	% extração Eu
0	2,92	1,32	0,45	72,60	54,56
0,1	2,86	2,03	0,71	74,81	65,28
0,2	3,12	2,77	0,89	76,35	74,60
0,3	3,59	4,11	1,14	77,21	80,42
0,4	4,49	5,52	1,23	81,78	85,32

0,5	5,15	6,42	1,25	83,74	86,51
0,6	5,29	8,63	1,63	84,07	90,08
0,7	5,79	10,47	1,81	85,26	91,27
0,8	5,46	8,36	1,53	84,51	88,89
0,9	3,05	4,89	1,60	75,32	81,55
1,0	2,17	2,76	1,27	68,46	73,41

Tabela 5A - Média dos valores obtidos nos ensaios de P507 + HPMBP em pH 3,0.

Fração pirazolona	**D Gd**	**D Eu**	**Fator de separação**	**% Extração Gd**	**% Extração Eu**
0	5,88	4,11	1,43	85,45	80,73
0,1	5,66	3,68	1,54	84,94	78,63
0,2	7,82	9,48	0,82	93,56	93,89
0,3	7,11	9,01	0,79	87,62	90,46
0,4	10,59	14,47	0,73	91,32	94,15
0,5	10,75	19,99	0,54	91,49	95,23
0,6	13,23	19,15	0,69	92,97	99,85
0,7	12,72	14,41	0,88	92,69	99,85
0,8	12,92	22,90	0,56	92,81	95,82
0,9	7,08	8,26	0,86	87,58	89,96
1,0	4,92	6,41	0,77	83,08	86,47

Tabela 6A - Média dos valores obtidos nos ensaios de Cyanex 272 + HPMBP em pH 2,5.

Fração pirazolona	**D Gd**	**D Eu**	**Fator de separação**	**%Extração Gd**	**%Extração Eu**
0	0,27	0,15	0,56	13,91	13,61
0,1	0,62	0,79	1,28	38,12	43,51
0,2	1,18	1,68	1,42	54,18	62,72
0,3	1,83	2,80	1,53	64,67	73,03
0,4	2,57	4,04	1,57	71,52	80,28
0,5	3,19	5,39	1,69	76,12	83,97
0,6	4,57	7,64	1,67	82,06	88,42
0,7	4,61	7,73	1,68	81,76	88,68
0,8	4,08	7,46	1,83	80,49	88,17
0,9	3,09	5,45	1,76	75,52	84,48
1	2,73	4,29	1,57	73,16	81,68

Tabela 7A - Média dos valores obtidos nos ensaios de Cyanex 272 + HPMBP em pH 3,0.

Fração pirazolona	D Gd	D Eu	Fator de separação	% Extração Gd	% Extração Eu
0	0,47	0,33	0,70	31,82	23,81
0,1	1,26	1,49	1,18	55,72	59,83
0,2	2,65	3,65	1,38	72,58	78,51
0,3	4,13	6,28	1,52	80,50	86,69
0,4	6,15	10,38	1,69	86,01	91,21
0,5	7,58	14,20	1,87	88,34	93,41
0,6	8,78	16,63	1,89	89,76	94,51
0,7	9,22	18,50	2,01	90,18	95,12
0,8	7,73	16,06	2,08	88,68	94,14
0,9	5,83	11,41	1,96	85,65	91,70
1,0	5,25	8,58	1,63	84,33	89,74

Tabela 8A - Coeficiente sinergístico para o sistema P507 + HPMBP e Cyanex 272 + HPMBP em pH 2,5.

Fração molar de HPMBP (X)	P507		Cyanex 272	
	R Gd	R Eu	R Gd	R Eu
0,1	0,56	0,50	0,21	0,18
0,2	0,61	0,68	0,39	0,38
0,3	0,71	1,01	0,61	0,63
0,4	0,88	1,35	0,86	0,91
0,5	1,01	1,57	1,06	1,21
0,6	1,04	2,12	1,52	1,72
0,7	1,14	2,57	1,54	1,74
0,8	1,07	2,05	1,36	1,68
0,9	0,60	1,20	1,03	1,23

Tabela 9A - Coeficiente sinergístico para o sistema P507 + HPMBP e Cyanex 272 + HPMBP em pH 3,0.

Fração molar de HPMBP (X)	P507		Cyanex 272	
	R Gd	R Eu	R Gd	R Eu
0,1	0,52	0,35	0,22	0,17
0,2	0,72	0,90	0,46	0,41
0,3	0,66	0,86	0,72	0,70
0,4	0,98	1,38	1,08	1,16
0,5	1,00	1,90	1,33	1,59
0,6	1,23	1,82	1,54	1,87
0,7	1,18	1,37	1,61	2,08
0,8	1,20	2,18	1,35	1,80
0,9	0,66	0,79	1,02	1,28

Tabela 10A- Média dos valores obtidos nos ensaios de D2EHPA + HPMBP em pH 3,0.

X HPMBP	D Eu	D Gd	F (Gd/Eu)	% Extração Eu	% Extração Gd
0	237,64	330,90	1,39	99,71	99,79
0,1	179,63	238,04	0,75	99,44	99,58
0,2	133,75	142,95	0,94	99,46	99,46
0,3	158,97	133,00	1,20	99,21	99,16
0,4	84,24	79,83	1,06	98,91	98,80
0,5	62,29	50,35	1,24	98,33	98,05
0,6	47,62	39,26	1,21	98,00	97,63
0,7	35,99	27,28	1,32	97,40	96,59
0,8	21,08	15,37	1,37	95,46	93,89
0,9	11,31	7,02	1,61	91,84	87,51
1,0	7,19	5,40	1,33	89,47	84,36

Tabela 11A - Média dos valores obtidos ensaios de Cyanex 923 + HPMBP em pH 3,0.

X HPMBP	D Eu	D Gd	F (Gd/Eu)	% Extração Eu	% Extração Gd
0	0,14	0,22	1,63	11,92	18,03
0,1	1,56	1,52	0,98	60,77	60,21
0,2	29,00	23,23	0,80	96,67	95,87
0,3	165,03	288,92	1,75	99,40	99,65
0,4	185,93	944,92	5,53	99,44	99,89
0,5	228,41	1039,99	4,55	99,56	99,90
0,6	237,33	909,26	4,22	99,54	99,89
0,7	228,41	936,90	4,10	99,56	99,89
0,8	168,57	272,08	1,61	99,41	99,63
0,9	46,27	38,36	0,83	97,88	97,46
1	2,36	2,36	1,00	70,25	70,28

Tabela 12A – Coeficientes Sinergísticos calculados para os sistemas D2EHPA + HPMBP e Cyanex 923 + HPMBP variando-se a fração molar de HPMBP.

	D2EHPA		Cyanex 923	
X HPMBP	**D2EHPA-R Eu**	**D2EHPA R Gd**	**CY923 R Eu**	**CY923 R Gd**
0,1	0,71	0,73	0,64	0,56
0,2	0,43	0,55	11,94	8,65
0,3	0,40	0,65	67,97	107,55
0,4	0,24	0,34	76,58	351,75
0,5	0,15	0,25	94,07	387,14
0,6	0,12	0,19	97,75	338,47
0,7	0,08	0,15	94,07	348,76
0,8	0,05	0,09	69,42	101,28
0,9	0,02	0,05	19,06	14,28

Tabela 13A – Dados de especiação de Európio em meio cloreto.

Európio														
[Cl-]T	[Cl-]	Fo	[M3+]	[MCl]2+	[MCl2]+	[MCl3]	[MCl4]-	[M3+]T	[M3+]	[MCl]2+	[MCl2]+	[MCl3]	[MCl4]-	%
1,00E+00	0,999764	1,00E+00	2,94E-05	5,83E-05	2,66E-05	1,05646E-05	4,34532E-06	1,29E-04	23%	45%	21%	8%	3%	100%
1,50E+00	1,499409	1,50E+00	1,30E-05	3,85E-05	2,63E-05	1,56972E-05	9,68304E-06	1,03E-04	13%	37%	26%	15%	9%	100%
2,00E+00	1,998736	2,00E+00	6,28E-06	2,49E-05	2,27E-05	1,80315E-05	1,48271E-05	8,68E-05	7%	29%	26%	21%	17%	100%
2,50E+00	2,497576	2,50E+00	3,33E-06	1,65E-05	1,88E-05	1,86484E-05	1,91616E-05	7,64E-05	4%	22%	25%	24%	25%	100%
3,00E+00	2,995728	3,00E+00	1,90E-06	1,13E-05	1,55E-05	1,8396E-05	2,26723E-05	6,97E-05	3%	16%	22%	26%	33%	100%
3,50E+00	3,492952	3,50E+00	1,16E-06	8,03E-06	1,28E-05	1,77461E-05	2,55014E-05	6,52E-05	2%	12%	18%	25%	37%	94%
4,00E+00	3,988979	4,00E+00	7,42E-07	5,87E-06	1,07E-05	1,6939E-05	2,77983E-05	6,20E-05	1%	8%	15%	24%	40%	89%

Tabela 14A - Dados de especiação de Gadolínio em meio cloreto.

Gadolínio														
[Cl-]T	[Cl-]	Fo	[M3+]	[MCl]2+	[MCl2]+	[MCl3]	[MCl4]-	[M3+]T	[M3+]	[MCl]2+	[MCl2]+	[MCl3]	[MCl4]-	%
1,00E+00	0,999764	1,00E+00	4,28E-04	1,70E-03	2,35E-05	1,12428E-05	3,89148E-06	2,17E-03	20%	79%	1%	1%	0%	100%
1,50E+00	1,499409	1,50E+00	1,84E-04	1,10E-03	2,33E-05	1,67048E-05	8,67172E-06	1,33E-03	14%	83%	2%	1%	1%	100%
2,00E+00	1,998733	2,00E+00	8,89E-05	7,08E-04	2,01E-05	1,91889E-05	1,32785E-05	8,49E-04	10%	83%	2%	2%	2%	100%
2,50E+00	2,497576	2,50E+00	4,73E-05	4,70E-04	1,66E-05	1,98455E-05	1,71603E-05	5,71E-04	8%	82%	3%	3%	3%	100%
3,00E+00	2,995728	3,00E+00	2,71E-05	3,24E-04	1,37E-05	1,95768E-05	2,03043E-05	4,04E-04	7%	80%	3%	5%	5%	100%
3,50E+00	3,492952	3,50E+00	1,66E-05	2,31E-04	1,13E-05	1,88852E-05	2,2838E-05	3,00E-04	6%	77%	4%	6%	8%	100%
4,00E+00	3,988979	4,00E+00	1,07E-05	1,69E-04	9,46E-06	1,80262E-05	2,48949E-05	2,32E-04	5%	56%	3%	6%	8%	78%

Tabela 15A - Dados da Isoterma de McCabe-Thiele em pH 3,0 – Gd.

CYANEX 272		
Média [rafinado] Gd	Média [extrato] Gd	rel A/O
5,67	175,11	Cyanex 272 (1:3)
11,37	259,82	Cyanex 272 (1:2)
25,47	505,53	Cyanex 272 (1:1)
87,17	887,67	Cyanex 272 (2:1)
140,00	1173,00	Cyanex 272 (3:1)

Tabela 16A - Dados da Isoterma de McCabe-Thiele em pH 3,0- Gd.

P507		
Média [rafinado] Gd	Média [extrato] Gd	rel A/O
4,00	175,67	P507 (1:3)
7,45	261,78	P507 (1:2)
21,90	509,10	P507 (1:1)
59,63	942,73	P507 (2:1)
104,90	1278,30	P507 (3:1)

Tabela 17A - Dados da Isoterma de McCabe-Thiele em pH 3,0 - Eu.

CYANEX 272		
Média [rafinado] Eu	Média [extrato] Eu	rel A/O
0,44	8,32	Cyanex 272 (1:3)
0,67	12,36	Cyanex 272 (1:2)
1,15	24,25	Cyanex 272 (1:1)
3,83	43,13	Cyanex 272 (2:1)

6,07	58,00	Cyanex 272 (3:1)

Tabela 18A - Dados da Isoterma de McCabe-Thiele em pH 3,0-Eu.

P507

Média [rafinado] Eu	Média [extrato] Eu	rel A/O
0,36	8,35	P507 (1:3)
0,48	12,46	P507 (1:2)
0,99	24,41	P507 (1:1)
2,63	45,53	P507 (2:1)
4,67	62,20	P507 (3:1)

Tabela 19A - Dados da Isoterma de McCabe-Thiele em pH 2,5 – Eu

CYANEX 272

Média [rafinado] Eu	Média [extrato] Eu	rel A/O
3,53	22,27	Cyanex 272 (1:3)
7,03	18,77	Cyanex 272 (1:2)
9,23	16,57	Cyanex 272 (1:1)
1,50	24,30	Cyanex 272 (2:1)
0,90	24,90	Cyanex 272 (3:1)

Tabela 20A - Dados da Isoterma de McCabe-Thiele em pH 2,5-Eu.

P507

Média [rafinado] Eu	Média [extrato] Eu	rel A/O
2,63	23,57	P507 (1:3)
5,80	20,40	P507 (1:2)
8,50	17,70	P507 (1:1)
0,82	22,92	P507 (2:1)
0,66	25,54	P507 (3:1)

Tabela 21A - Dados da Isoterma de McCabe-Thiele em pH 2,5-Gd.

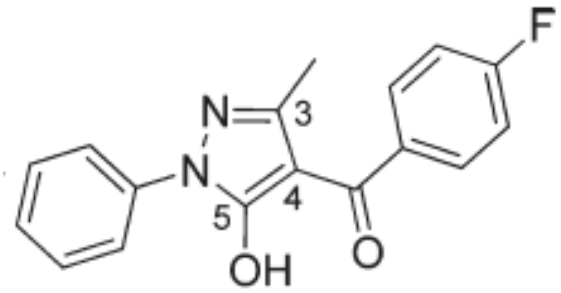
CYANEX 272

Média [rafinado] Gd	Média [extrato] Gd	rel A/O
15,60	163,80	Cyanex 272 (1:3)
33,40	236,80	Cyanex 272 (1:2)

82,97	424,03	Cyanex 272 (1:1)
160,67	692,67	Cyanex 272 (2:1)
217,00	870,00	Cyanex 272 (3:1)

Tabela 22A - Dados da Isoterma de McCabe-Thiele em pH 2,5-Gd.

P507		
Média [rafinado] Gd	Média [extrato] Gd	rel A/O
12,17	170,28	P507 (1:3)
17,05	252,98	P507 (1:2)
57,23	465,77	P507 (1:1)
132,33	648,67	P507 (2:1)
198,67	973,00	P507 (3:1)



HL

Figura 1A- Estrutura da -(4-fluorbenzoil)3-metil-1-fenil-5-pirazolona (HL).

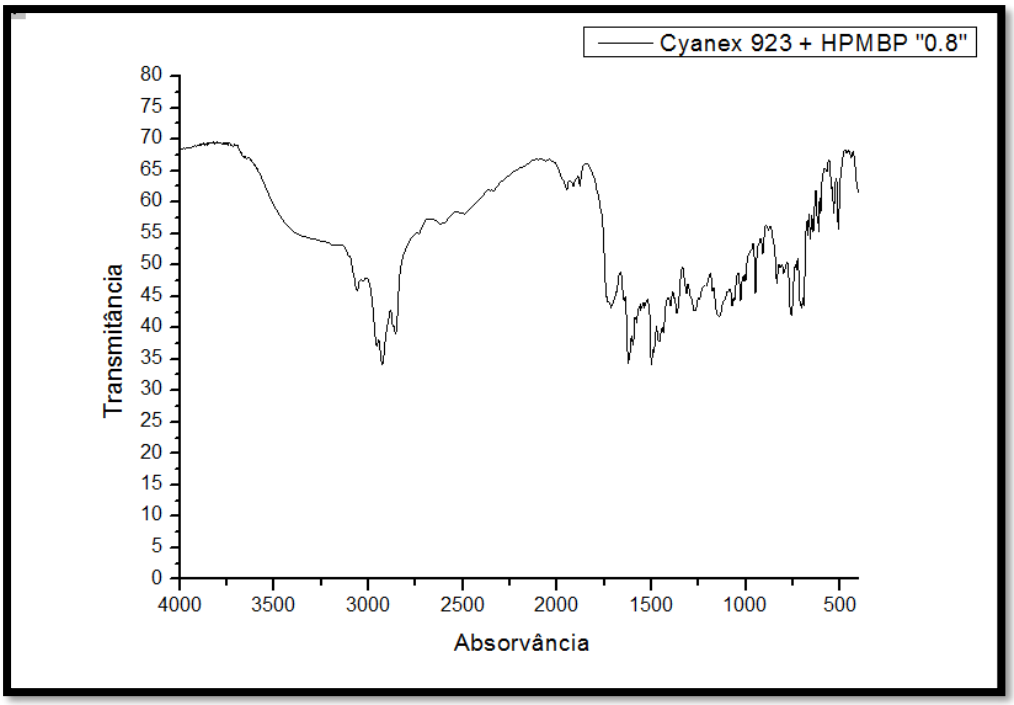


Figura 2A- Espectro no IV do sistema Cyanex 923 + HPMPP 0,1M com X=0,8.

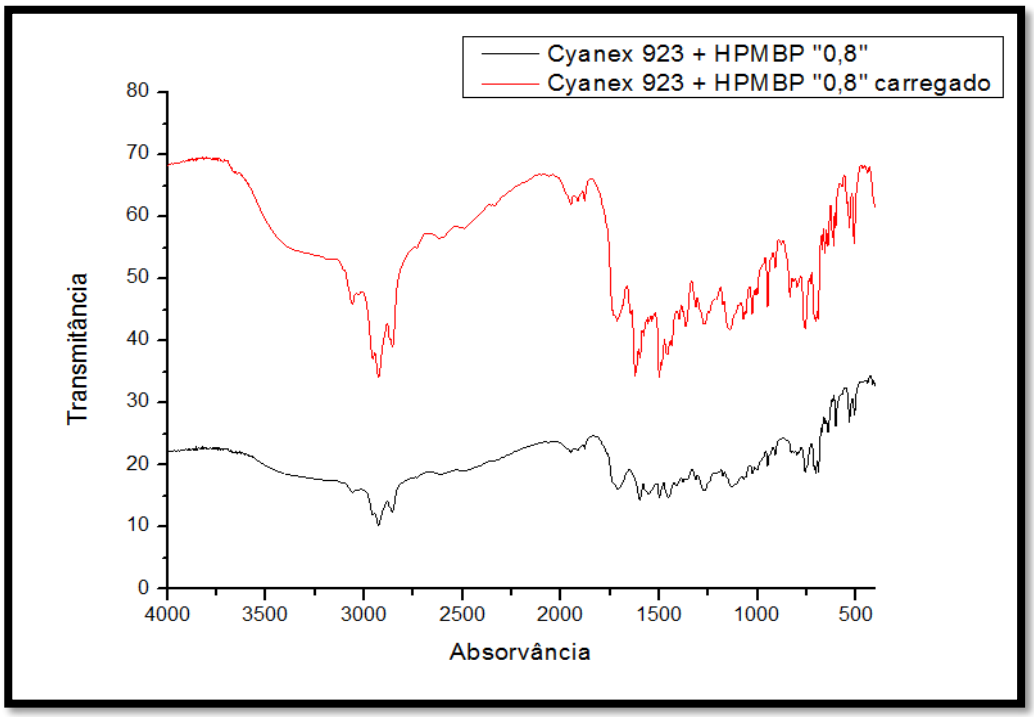


Figura 3A - Espectro no IV do sistema Cyanex 923 + HPMPP 0,1M com X=0,8 antes e após a extração (carregado).

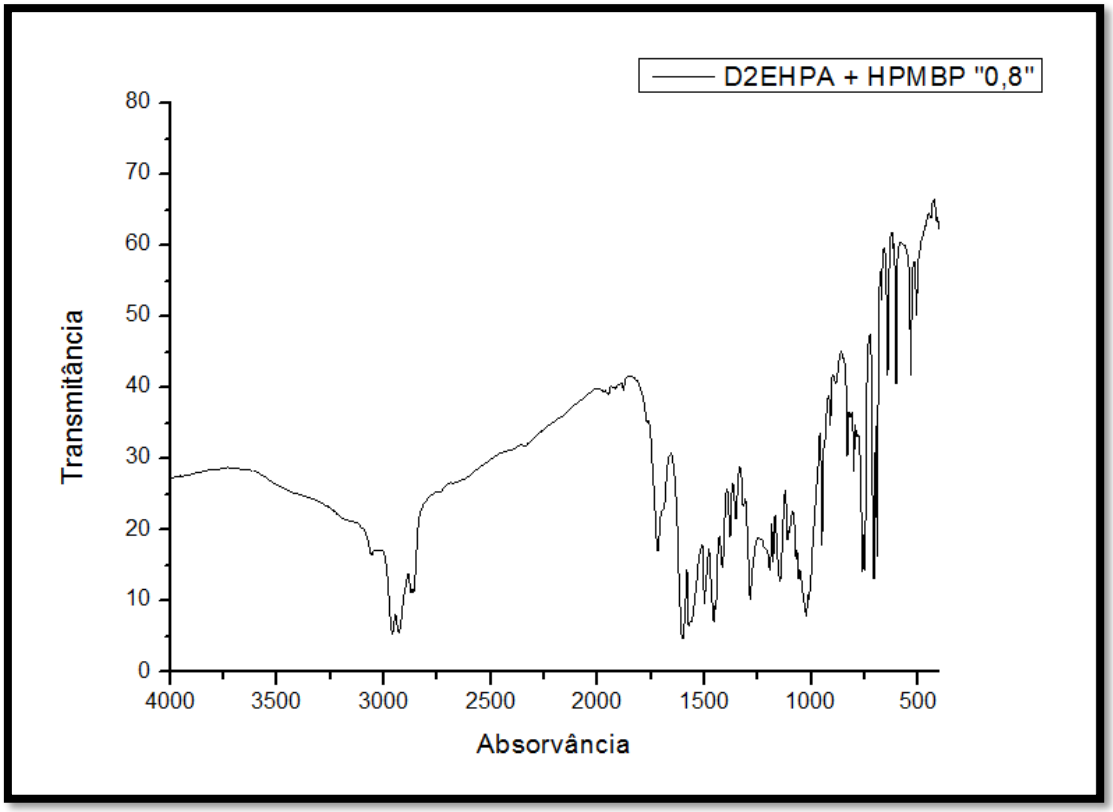


Figura 4A - Espectro no IV do sistema D2EHPA + HPMPP 0,1M com X=0,8.

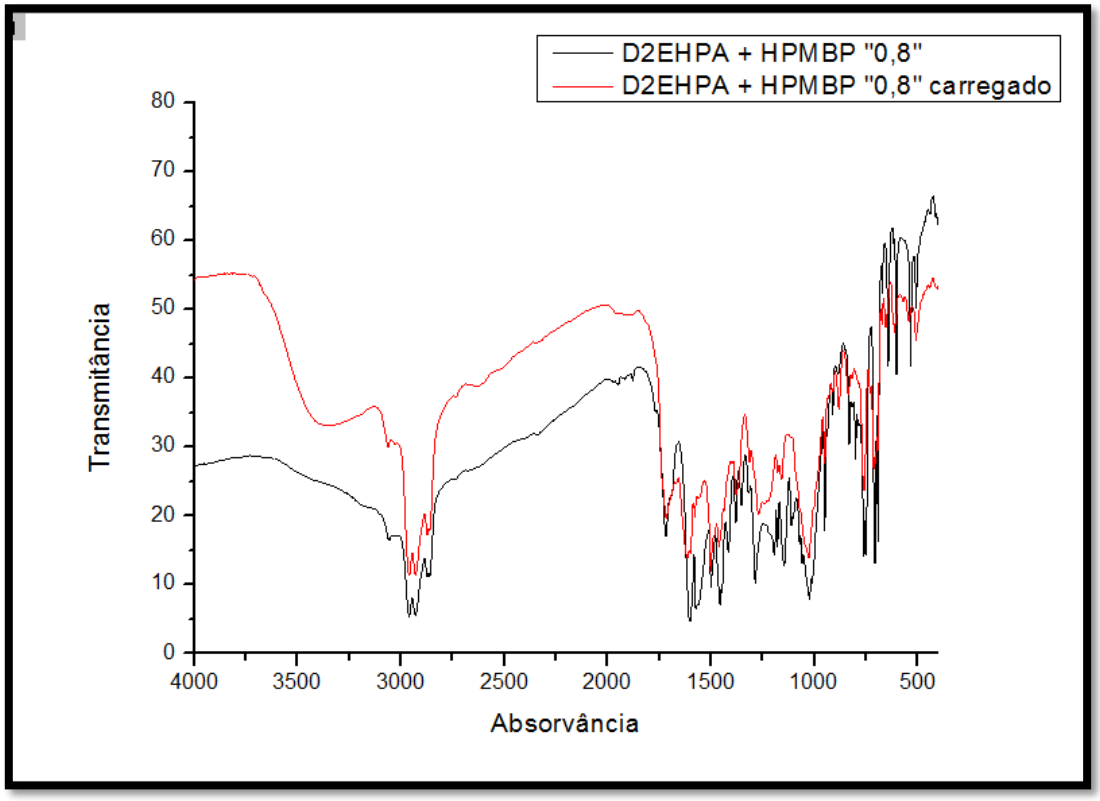


Figura 5A - Espectro no IV do sistema D2EHPA + HPMPP 0,1M com X=0,8 antes e após a extração (carregado).

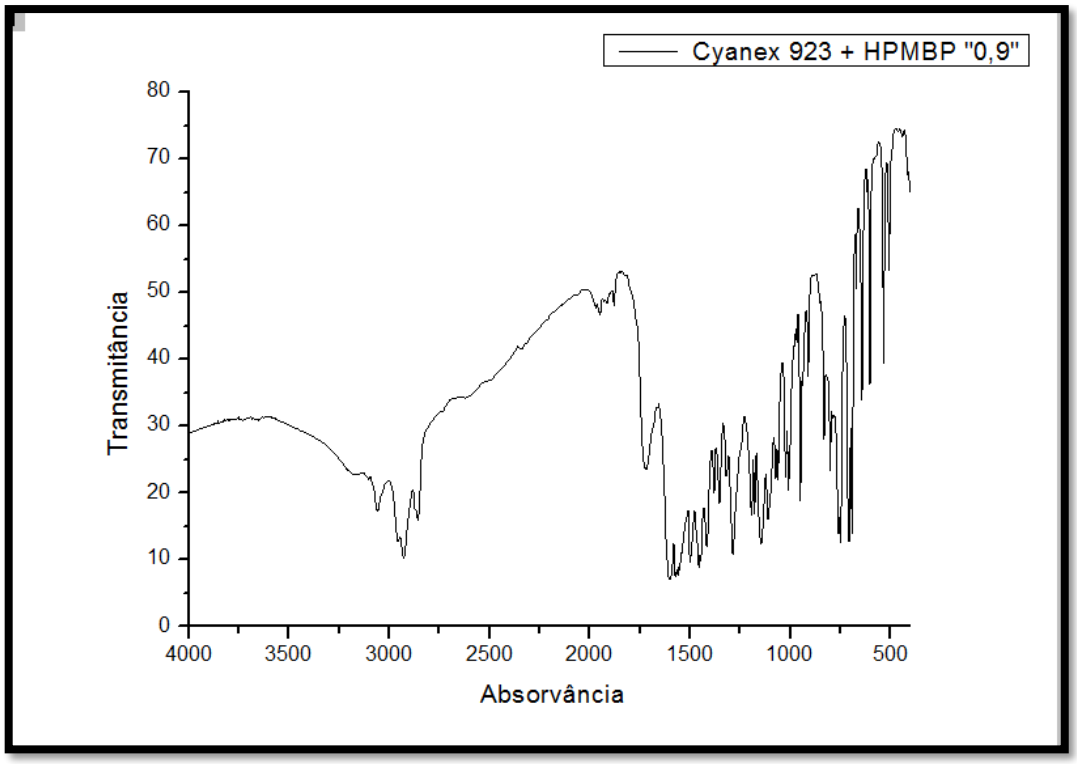


Figura 6A - Espectro no IV do sistema Cyanex 923 + HPMPP 0,1M com X=0,9.

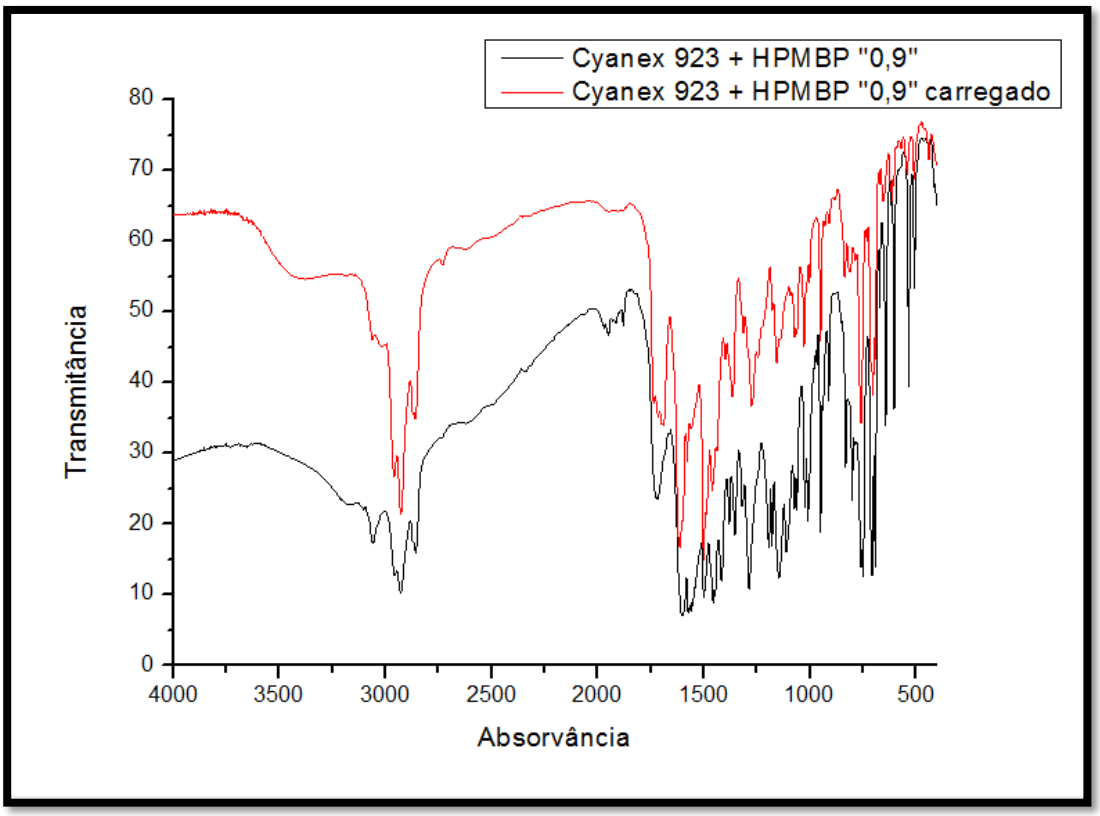


Figura 7A- Espectro no IV do sistema Cyanex 923 + HPMPP 0,1M com X=0,9 antes e após a extração (carregado).

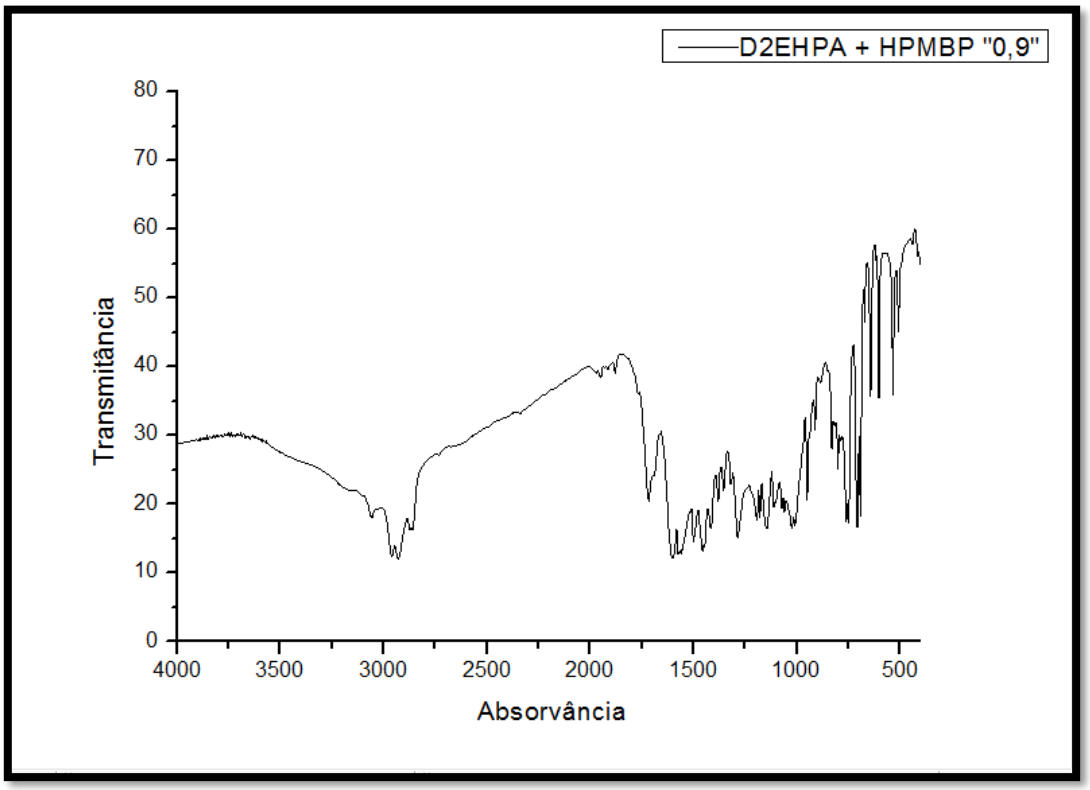


Figura 8A- Espectro no IV do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,9.

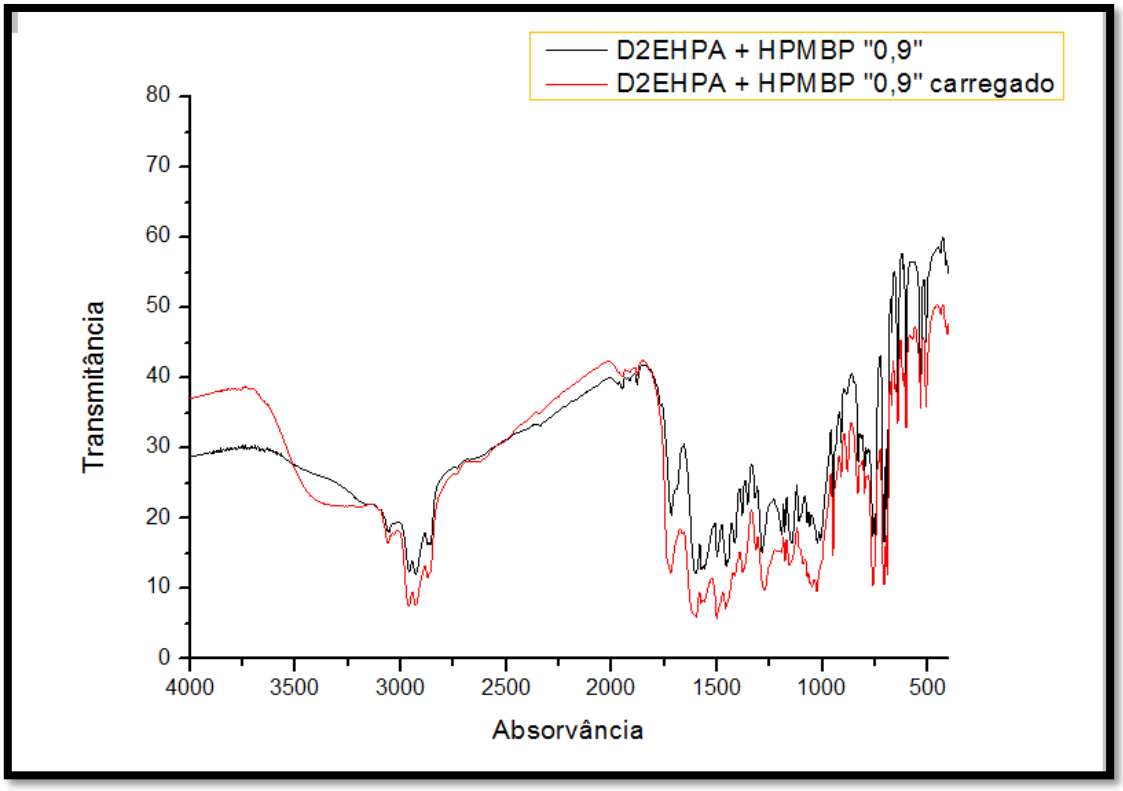


Figura 9A -Espectro no IV do sistema D2EHPA + HPMBP 0,1M com X=0,9 antes e após a extração (carregado).