



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

USO DA DIÁLISE NO FRACIONAMENTO DAS  
TERRAS RARAS

JOÃO COUTINHO FERREIRA

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear-Materiais.

Orientador:  
Dr. Alcídio Abrão

São Paulo  
2004



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

# **USO DA DIÁLISE NO FRACIONAMENTO DAS TERRAS RARAS**

**JOÃO COUTINHO FERREIRA**



**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:**

**Dr. Alcídio Abrão**

**SÃO PAULO**

**2004**

Revisado pelo autor

À minha esposa Vera, pelo incentivo, apoio, compreensão e amor.

Aos meus filhos, Kelvin e Nayara, pois são eles os motivadores da minha luta.

Ao meu pai e minha mãe, que se orgulham dos meus atos e a quem devo minha educação.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão, pela orientação no desenvolvimento desta Dissertação, pelo apoio, ensinamentos e, sobretudo pela calorosa manifestação de humildade e paciência.

Ao Prof. Dr. Paulo Miranda, mestre na Faculdade pelo apoio, a minha gratidão.

A Dra. Fátima Maria Sequeira, pelas lições e orientações oferecidas para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Pesquisadores e amigos Fernando Fornarolo, Francisco Felix, Hélio Fernando, Amélia Yamazaki, Antonio Freitas pela colaboração e incentivo a formação universitária.

Aos colegas Ruth Camilo, Elaine Arantes, José Antonio Seneda, Ricardo Cavalleiro, Renato Giordano, Vera Lúcia Salvador, Marcos Scarpin, João Batista, Edson Takeshi, Marycel Contrim, José da Silva Sousa, Maria Aparecida Alves pela confiança, apoio e auxílio na realização da parte experimental deste trabalho.

Aos Amigos Jorge Santana, Janete, Diógenes Coutinho, Valter Pereira, pelo fundamental apoio, amizade respeito e confiança, o meu profundo reconhecimento e carinho.

Ao representante do Centro de Química e Meio Ambiente Eng<sup>o</sup> Ademar Lugão e Chefe da Divisão Paulo Ernesto Oliveira Lainetti pelo apoio, meus agradecimentos.

Expresso ainda meus agradecimentos aos colegas do CQMA – IPEN – CNEN / SP, pelo companheirismo, estímulo e colaboração direta e indiretamente no sucesso deste trabalho tecnicamente ou com incentivo.

# USO DA DIÁLISE NO FRACIONAMENTO DAS TERRAS RARAS

João Coutinho Ferreira

## RESUMO

Apresenta-se neste trabalho de dissertação uma revisão geral do fenômeno de diálise incluindo-se histórico, tipos de celas, membranas e seus usos, aplicações de diálise e tecnologias delas derivadas. Inclue-se aqui uma revisão na literatura da química das terras raras, tipos de separações e aplicações.

O processo de diálise poderá ser um método alternativo para o fracionamento das terras raras. A realização deste estudo envolveu métodos analíticos de extrema importância no controle das operações de diálise. Usou-se uma cela com um compartimento dialisador constituída de um cilindro de vidro pyrex, transparente, com a membrana fixada num dos extremos e outro compartimento de vidro para a solução receptora.

Usaram-se para estes estudos as membranas catiônicas Nafion 324 da Dupont e Ionac MC-3470XL da Sybon Chemicals. De forma exploratória realizaram-se também alguns experimentos com o Celofane comercial, por ser um material de fácil aquisição, fabricado no país, de boa resistência mecânica e química aos ácidos e hidróxidos.

Os experimentos preliminares permitiram identificar as diferenças de comportamento da diálise das terras raras nas formas de nitrato, sulfato e cloreto para as várias membranas dialisadoras. Os resultados dos experimentos foram satisfatórios, o que permite concluir que o método proposto tem perspectiva para o fracionamento das terras raras.

# APPLICATION OF THE DIALYSIS FOR THE FRACTIONATION OF RARE EARTH ELEMENTS

João Coutinho Ferreira

## ABSTRACT

In this work is presented a general review for the dialysis phenomenon including a short historical note, the types of cells, membrane types and its main applications.

The dialysis process could be an alternate method for the fractionation of rare earth elements. In this work the analytical methods were emphasized as of extremely importance in the follow-up of the experiments. The used cell was set up with a transparent Pyrex glass cylinder with the membrane set in one extreme and using another glass chamber for the collect of the dialyzed solute.

For the experiments the cationic Nafion 324 manufactured by Dupont and Ionac MC-3470XL from Sybron Chemicals were used. As an *ab initio* experiments the commercial Cellophane was tried for the abovementioned fractionation, considering that this membrane is manufactured in the country, is of ease purchase, has excellent mechanical and chemical resistance toward acids and hydroxides.

A series of exploratory experiments allowed to conclude that there is some different behavior as function of the nature of the rare earth solutions, that is, whether the solutions are nitrate, sulfate or chloride.

In summary, the results lead to a satisfactory fractionation and we can conclude that the procedure here described has nice perspective for the separation of the rare earth elements.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FIGURAS.....	xiii

### CAPÍTULO I – Introdução e Objetivos

1.1	Considerações Gerais.....	01
1.2	Terras Raras.....	03
1.3	Aspectos Gerais dos Processos de Separação de Terras Raras.....	04
1.4	Objetivo.....	06

### CAPÍTULO II – Revisão da Literatura

2.1	Generalidades.....	08
2.1.1	Principais Minerais de Terras Raras.....	09

2.1.2 Reservas Brasileiras e Aspectos Mineralógicos.....	10
2.1.3 Propriedades Físicas e Químicas das Terras Raras.....	13
2.1.4 Hidrólise.....	15
2.1.5 Principais Produtos Comercializados.....	15
2.1.6 Aplicações.....	16
2.2 Diálise.....	19
2.3 Tratamento matemático simplificado.....	20
2.4 Diálise Donnan, íons permitidos e íons proibidos.....	24
2.5 Osmose e Diálise.....	25
2.6 Estado coloidal.....	25
2.6.1 Soluções verdadeiras e soluções coloidais.....	26
2.6.2 Propriedades das soluções coloidais.....	27
2.7 Equilíbrio de Donnan.....	29
2.8 Membranas semipermeáveis e pressão osmótica.....	30
2.9 Equilíbrio na diálise.....	32
2.9.1 Enriquecimento de íons por diálise Donnan.....	34

2.9.2 Membranas iônicas para enriquecimento de elementos traços.....	35
2.9.3 Curva de fuga em diálise.....	35
2.9.4 Diálise Donnan x Rejeitos Industriais.....	35
2.9.5 Efeito da temperatura.....	37

### **CAPÍTULO III – Membranas**

3.1 Membrana Nafion.....	39
3.1.1 Propriedades Estruturais da Membrana ®Nafion.....	40
3.1.2 Propriedades Físico-Químicas.....	42
3.1.3 Aplicações.....	43
3.2 Membranas Ionac.....	44
3.2.1 Propriedades Físico-Químicas da Membrana Ionac.....	44
3.3 . Celofane (acetato ou nitrato de celulose).....	46
3.4.1 Histórico.....	48

**CAPÍTULO IV – Metodologia**

4.1 A escolha da membrana.....	52
4.1.1 A cela.....	52
4.2 Parte experimental.....	54
4.2.1 Materiais e Reagentes.....	54
4.2.2 Equipamentos para Controle Analítico.....	55
4.3 Tratamento do Carbonato de Terras Raras.....	56
4.4 Cloretos Mistos de Terras raras.....	56
4.5 Fracionamento.....	56
4.6 Estudos Preliminares.....	57
4.7 Estudo do Fracionamento das Terras Raras.....	58

**CAPÍTULO V – Resultados e Discussão**

5.1 Comportamento da Diálise Usando a Membrana Ionac MC - 3470XL.....	60
5.1.1 Experimentos Exploratórios.....	60
5.1.2 Resultados do fracionamento usando-se a membrana Ionac MC 3470XL. Experimento realizado sem agitação na cela A.....	63
5.1.3 Experimento com Agitação na Cela C - Membrana Ionac MC – 3470XL.....	67
5.1.4 Experimento sem agitação na Cela C usando-se a membrana Ionac MC 3470XL. Efeito do pH.....	69
5.2 Comportamento da Diálise Usando a Membrana Nafion.....	72
5.2.1 Experimentos Exploratórios.....	72
5.2.2 Resultados do Fracionamento Usando a Membrana Nafion – 324. Experimentos sem agitação.....	74
5.2.3 Experimentos realizados sem agitação na cela E usando a membrana Nafion-324.....	78
5.2.4 Experimento com agitação na cela F - Membrana Nafion - 324.....	81

5.2.5 Fracionamento das terras raras na cela F sem agitação usando-se a membrana Nafion – 324.....	83
5.3 Comportamento da Diálise Usando a Membrana Celofane.....	85
5.3.1 Experimentos Exploratórios.....	85
5.3.2 Resultados do fracionamento na Cela G usando a membrana Celofane.....	87
5.3.3 Fracionamento das terras raras na cela H com solução dialisadora a pH 4 usando a membrana Celofane – PT.....	89
<b>CAPITULO VI CONCLUSÃO</b>	
6.1 Conclusão e Comentários Finais.....	93
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>

**LISTAS DAS TABELAS**

<b>Tabela 1:</b>	Abundância de terras raras na crosta terrestre.....	08
<b>Tabela 2:</b>	Algumas Membranas Nafion.....	39
<b>Tabela 3:</b>	Algumas Características das Membranas Ionac.....	45
<b>Tabela 4:</b>	Gramaturas.....	49
<b>Tabela 5:</b>	Alguns tipos de celofane comerciais.....	50
<b>Tabela 6:</b>	Montagem das celas para a diálise.....	53
<b>Tabela 7:</b>	Identificação das Terras Raras Usando Pérola de Bórax.....	57
<b>Tabela 8:</b>	Estudo Preliminar da Diálise Usando a Membrana Ionac.....	60
<b>Tabela 9:</b>	Fracionamento das Terras Raras na cela A – Membrana Ionac.....	63
<b>Tabela 10:</b>	Análise elementar para o experimento feito com a membrana Ionac MC – 3470XL (Tabela 9). Espectrometria de Emissão c/ fonte de plasma induzido.....	66
<b>Tabela 11:</b>	Resultados de Análise Elementar por Fluorescência Raios-X, na cela C, Membrana Ionac MC 3470XL em meio clorídrico, pH 1.....	67
<b>Tabela 12:</b>	Resultados de Análise Elementar por Fluorescência Raios-X na cela C. Membrana Ionac MC-3470XL. Efeito do pH.....	70

<b>Tabela 13:</b> Estudo Preliminar da Diálise Usando a Membrana Nafion – 324.....	72
<b>Tabela 14:</b> Fracionamento das Terras Raras na Cella D – Membrana Nafion - 324.....	74
<b>Tabela 15:</b> Análise elementar para o experimento feito com a membrana Nafion-324 (Tabela 14) por espectrometria de emissão c/ fonte de plasma induzido.....	77
<b>Tabela 16:</b> Fracionamento das Terras Raras na cela E Usando Membrana Nafion – 324.....	78
<b>Tabela 17:</b> Análise elementar por espectrometria de emissão (plasma) das frações dialisadas com membrana Nafion – 324 na cela E.....	80
<b>Tabela 18:</b> Resultados das frações dialisadas sob agitação. Análise por Fluorescência de Raios-X. Membrana Nafion – 324 na cela F.....	81
<b>Tabela 19:</b> Resultados de Análise elementar por Fluorescência de Raios-X na Cella F. Nafion – 324.....	83
<b>Tabela 20:</b> Estudo Preliminar da Diálise Usando Membrana Celofane.....	85
<b>Tabela 21:</b> Resultados de Análise Elementar por Fluorescência de Raios-X na Cella G. Membrana Celofane.....	87
<b>Tabela 22:</b> Resultados de Análise Elementar por Fluorescência Raios-X na Cella H. Membrana Celofane.....	89

## LISTA DAS FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Localização da área de estudo.....	10
<b>Figura 2:</b>	Mapa litológico.....	11
<b>Figura 3:</b>	Mapa estrutural.....	12
<b>Figura 4:</b>	Mapa de intensidade radioativa total do planalto de Poços de Caldas (fonte: Nuclebrás, 1975).....	13
<b>Figura 5:</b>	Cela para diálise Donnan com membrana aniônica.....	24
<b>Figura 6:</b>	Esquema da diálise Donnan.....	29
<b>Figura 7:</b>	Cela para diálise Donnan com Membrana Catiônica.....	36
<b>Figura 8:</b>	Estrutura Química da Nafion.....	40
<b>Figura 9:</b>	Modelo das Três Fases de Yeager do ®Nafion.....	41
<b>Figura 10:</b>	Vista Estilizada da Micro-Fase de Polar/Apolar.....	42
<b>Figura 11:</b>	Esquema das celas de diálise sob agitação.....	53
<b>Figura 12:</b>	Esquema de uma Cella para Diálise.....	54
<b>Figura 13:</b>	Frações dos óxidos de terras raras retirados na diálise das terras raras em meio clorídrico pH 1.....	61

<b>Figura 14:</b> Comportamento de algumas frações das terras raras pela membrana Ionac em relação à diálise nos meios clorídrico e sulfúrico.....	62
<b>Figura 15:</b> Frações dos óxidos de terras raras obtidas na diálise usando-se a membrana Ionac.....	64
<b>Figura 16:</b> Comportamento da diálise das terras raras sem agitação usando a membrana Ionac MC – 3470XL. Frações em cada 48 h de diálise.....	65
<b>Figura 17:</b> Fracionamento das terras raras em pH 1 usando-se membrana Ionac MC 3470XL.....	68
<b>Figura 18:</b> Fracionamento das terras raras em pH 4 usando membrana Ionac MC 3470XL.....	71
<b>Figura 19:</b> Comportamento da diálise das terras raras pela membrana Nafion nos meios clorídrico e sulfúrico.....	73
<b>Figura 20:</b> Fracionamento das terras raras por diálise sem agitação usando a membrana Nafion – 324 a pH 1 na cela B. Frações em cada 48 h de diálise.....	75
<b>Figura 21:</b> Frações dos óxidos de terras raras obtidas na diálise usando-se a membrana Nafion – 324.....	76
<b>Figura 22:</b> Fracionamento das terras por diálise sem agitação usando membrana Nafion – 324, na cela E. Frações em cada 48 h de diálise.....	79

- Figura 23:** Fracionamento das terras raras em pH 1 usando membrana Nafion – 324 – Resultados por Fluorescência de Raio – X..... 82
- Figura 24:** Fracionamento das terras raras usando a membrana Nafion – 324. Solução de diálise a pH 4 e sem agitação..... 84
- Figura 25:** Comportamento de algumas frações das terras raras pela membrana Celofane com relação à diálise em meio clorídrico e sulfúrico..... 86
- Figura 26:** Fracionamento das terras raras usando a membrana Celofane – PT, sem agitação e pH 1. Frações em cada 240 h de diálise..... 88
- Figura 27:** Fracionamento das terras raras usando a membrana Celofane – PT em pH 4 sem agitação. Frações em cada 120 h de diálise..... 90

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## 1.1 Considerações Gerais

As tecnologias de separação por membranas já atingiram nível de aplicação industrial e têm-se tornado importantes em diversos ramos da atividade econômica. Estes processos de separação alcançaram um estágio de otimização técnico-econômica que permite, por um lado, uma concorrência favorável com as técnicas clássicas de separação e, por outro, a abertura de novos campos de utilização, viabilizando processos que não seriam possíveis pelos métodos tradicionais.

Hoje, a avançada tecnologia de fabricação de membranas e o desenvolvimento de processos de separação como osmose inversa, ultrafiltração, microfiltração, diálise, eletrodialise, permeação de gases e pervaporação, possibilitam vantagens econômicas que envolvem menor gasto de energia, custos operacionais e de manutenção e, em muitos casos, melhor qualidade do produto final com um efetivo controle do meio ambiente ou pela purificação de diferentes rejeitos <sup>[1]</sup>.

Dentre as técnicas de processamento que visam o fracionamento dos elementos das terras raras em grupos e sua separação e purificação na forma individualizada, procura-se conhecer neste trabalho a diálise. As características intrínsecas do processo de diálise proporcionam eficiência e flexibilidade operacional.

A diálise é um processo de migração diferencial no qual uma membrana semipermeável separa duas fases líquidas permitindo a migração do soluto da solução mais concentrada para a solução menos concentrada. Deste modo a diálise é conhecida pela sua importância e praticidade, ao lado dos processos de cromatografia, adsorção, cromatografia de troca iônica, extração por solventes, flotação, cristalização fracionada e destilação <sup>[2]</sup>.

Em geral, o estudo da diálise exige o conhecimento de alguns aspectos necessários para o fracionamento eficiente das terras raras, tais como:

- Tipo da membrana empregada para a difusão das terras raras: existem no comércio membranas com poros de vários diâmetros e grupamento iônico específico. Pode-se correlacionar devidamente tamanhos de íons e de poros. A permeabilidade da membrana também é afetada por outros fatores, como repulsão elétrica, quando a membrana e íons apresentam cargas idênticas e a adsorção das partículas sobre a membrana, que pode provocar sua obstrução.
- Natureza, concentração, temperatura e o pH da solução de terras raras.
- Velocidade de difusão dos solutos através da membrana e as propriedades da membrana: a velocidade de difusão depende da natureza do dialisado e da temperatura e pelo menos em parte, do gradiente de concentração. O gradiente de concentração proporciona a força que guia a diálise, enquanto a natureza da membrana determina quais solutos podem vencer sua barreira.
- Técnicas e procedimentos analíticos para determinação dos elementos de interesse na solução dialisada e na solução receptora.

Para estudar a difusão das terras raras é necessário conhecer inicialmente o comportamento de separação, entre a solução e o solvente, numa cela adequada. A escolha da membrana é fundamental para se obter a separação do íon escolhido. As membranas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foram Nafion, Ionac e Celofane.

Nos estudos aqui realizados sobre o sistema de diálise empregaram-se soluções com concentrações conhecidas de terras raras, determinadas por análise gravimétrica, espectrometria de emissão e por fluorescência de raios-x.

Os materiais de partida foram o carbonato de terras raras empobrecido em cério, conhecido como LCC (low cerium carbonate) e solução de cloretos mistos de terras raras, ambos produzidos em São Paulo pela então Nuclemon, usando-se monazita nacional.

## 1.2 Terras Raras

O termo "terras raras", aqui usado, segue a recomendação da IUPAC e inclui os elementos lantanídeos (La a Lu), Y e Sc. Embora o escândio seja significativamente diferente em seu comportamento quando comparado às terras raras, sua inclusão na série é, num certo sentido, justificado com base na suas propriedades químicas [3].

Os elementos lantanídeos diferem entre si no número de elétrons do orbital 4 f, no número de prótons do núcleo e no tamanho do raio iônico cristalino; este último decresce com aumento do número atômico em consequência da contração lantanídica, característica principal destes elementos. A separação individual dos lantanídeos é muito difícil, em virtude da semelhança do seu comportamento químico e por apresentarem o mesmo número de elétrons nas camadas externas [3].

O fracionamento das terras raras em grupos e individualmente vem sendo estudado por vários autores, por diferentes métodos: precipitação fracionada [4,5], formação de complexos e precipitação seletiva [5], extração com solventes [6], troca iônica [7,8], associações das técnicas de precipitação homogênea e troca iônicas [9,10,11].

Os elementos das terras raras dividem-se em dois subgrupos: La a Sm, as chamadas terras raras leves (ETRL) e de Gd a Lu, denominados terras raras pesadas (ETRP). Ocasionalmente o termo terras raras intermediárias (ETRI) é empregado para os elementos Pm a Ho [3].

### 1.3 Aspectos Gerais dos Processos de Separação de Terras Raras

Em escala industrial os métodos de separação dos elementos de terras raras podem ser resumidos nas seguintes técnicas: precipitação ou dissolução fracionada, troca iônica e extração por solvente.

- **Precipitação Fracionada**

A técnica de precipitação ou dissolução fracionada baseia-se na diferença de solubilidade dos compostos de terras raras, a qual decresce com o aumento de temperatura e cresce com o número atômico, do lantânio ao lutécio<sup>[10]</sup>. Neste caso a técnica de precipitação homogênea, com uréia na presença de água oxigenada é mais eficiente e econômica, evitando-se o inconveniente da concentração local dos reagentes, conseguindo-se a separação de CeO<sub>2</sub>, com pureza acima de 97%<sup>[11]</sup>.

Este método clássico de separação explora as diferenças de solubilidade entre os mais variados compostos. Vasconcelos<sup>[12]</sup>, propõe a separação do tório e dos elementos das terras raras em soluções ácidas e tratadas com um agente neutralizante de maneira que a acidez seja gradativamente diminuída até que o tório seja precipitado seletivamente, mas a maioria dos elementos das terras raras permaneça em solução.

- **Troca Iônica**

A técnica de troca iônica aplicada à separação baseia-se na afinidade dos íons de terras raras pelas resinas catiônicas fortes e na sua eluição seletiva com auxílio de agentes complexantes<sup>[13]</sup>.

O método consiste na fixação dos cátions na resina, devido à ação eletrostática da parte negativa da resina. A intensidade da atração depende do raio iônico hidratado e quanto menor o seu tamanho, mais forte será a fixação.

Para os íons de terras raras trivalentes o tamanho do raio iônico hidratado cresce com o número atômico. Após a fixação dos cátions, faz-se um deslocamento diferencial dos mesmos por meio de um eluente.

Entre os principais fatores que influenciam a separação de terras raras por cromatografia iônica estão: atração seletiva das terras raras pela resina, diferenças entre as constantes de estabilidade dos complexos e condições de eluição como a vazão, tamanho da partícula da resina, concentração e pH da solução de carga e temperatura.

- **Extração por Solvente**

A técnica de extração por solvente orgânico é muito eficiente na separação de terras raras em grupo. Baseia-se nas diferenças de solubilidade entre os constituintes da mistura de terras raras e na transferência seletiva, preferencial, das terras raras de uma fase aquosa para uma fase orgânica. Em geral o sistema é constituído por duas fases imiscíveis, uma orgânica contendo o agente extrator num diluente inerte e a outra aquosa com as espécies a serem extraídas <sup>[13]</sup>.

O método é muito eficiente na separação das terras raras em grupos, na purificação do Eu, Ce e Y. Esta técnica não é competitiva com a troca iônica, pelo fato de necessitar grande número de estágios de equilíbrio, para se obter um produto final de alta pureza.

- **Diálise - um processo de migração diferencial**

Como os métodos de extração por solventes, cromatografia e troca iônica, a diálise é também um método de separação por migração diferencial dos componentes de uma solução. Deve-se pensar que nestes métodos a separação se faz pela migração dos componentes com velocidades e características individuais diferentes. Contribuem também as diferenças dos meios nos quais a migração se faz e as características das partículas que migram, como tamanho, massa, carga, caráter iônico e não-iônico.

Levantamento bibliográfico para conhecer trabalhos de separação e fracionamento das terras raras por meio da diálise revelou que inexistem publicações sobre o tema

#### **1.4 Objetivo**

O objetivo principal é o fracionamento de terras raras para obtenção de concentrados de boa pureza, por meio da aplicação da técnica de diálise, usando-se membranas previamente conhecidas. Deu-se ênfase ao uso da membrana Celofane, sobre a qual não se encontrou pesquisa sobre o fracionamento das terras raras. Dispendeu-se também bom esforço para o controle analítico das diversas frações.

O processo estudado é uma alternativa para outros métodos já conhecidos. Consome pouca energia e têm menores custos operacionais e de manutenção. Permite obter concentrados de terras raras de boa qualidade sem prejudicar o meio ambiente.

A crescente importância dos elementos de terras raras como viabilizadores de novas tecnologias foi a motivação fundamental para realização deste trabalho. A diálise vem acrescentar sua importância e praticidade como mais uma tecnologia para o fracionamento de terras raras.

## **CAPITULO II**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

## 2.1 – Generalidades

A abundância de cério, neodímio e lantânio na crosta terrestre é superior à de chumbo, estanho e cobalto. Os elementos das terras raras são constituintes de diversos minerais de rochas ígneas, xisto e silicatos; entretanto, as duas maiores fontes de produção comercial são monazita (fosfato) e bastnaesita (fluorcarbonato). As reservas mundiais dos elementos das terras raras são abundantes e certamente irão durar além do próximo século. Entretanto, eles não estão igualmente distribuídos nos minerais, o que pode reduzir sua disponibilidade, devido aos problemas de extração destes elementos <sup>[14]</sup>.

Na Tabela 1 apresenta-se a abundância das chamadas terras raras, na crosta terrestre, em gramas por tonelada de rocha.

**Tabela 1- Abundância de terras raras na crosta terrestre**

Terras Raras	g / tonelada de rocha	Terras Raras	g / tonelada de rocha
Cério	44,0	Disprósio	4,3
Ítrio	31,0	Itérbio	2,6
Neodímio	24,0	Érbio	2,4
Lantânio	19,0	Hólmio	1,2
Samário	6,5	Lutécio	0,7
Gadolínio	6,3	Túlio	0,3
Praseodímio	5,6	Európio	0,1

A designação de "terras raras" decorre do fato de estes elementos raramente ocorrerem em grandes concentrações. Por serem extremamente difíceis de separar tornam-se produtos de preço elevados.

### 2.1.1 Principais Minerais das Terras Raras

Dos 160 minerais conhecidos que contém terras raras a bastnaesita, monazita, alanita, xenotima e apatita são os mais conhecidos e possuem teores mais elevados. A bastnaesita e monazita dão origem aos elementos lantanídeos leves e são os minerais utilizados para extração de terras raras.

Bastnaesita: ocorre em massas pseudo-amorfas de cor amarelo castanho, apresentando os cristais puros de densidade 4,9 a 5,2 e dureza de 4 a 4,5. No Brasil é encontrado no Morro do Ferro em Poços de Caldas. As reservas representam 6.000.000 toneladas de minérios, contendo 5,1 % de bastnaesita, sendo equivalente a 300.000 toneladas de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  <sup>[16]</sup>.

Aproximadamente 43% das terras raras usadas são derivadas da bastnaesita ( $\text{CeFCO}_3$ ) cujos maiores depósitos se encontram na China (Baotou) e nos Estados Unidos da América (EUA), no jazigo de Mountain Pass <sup>[16]</sup>.

Monazita é um mineral de cor amarela, translúcido e de brilho resinoso, cristaliza no sistema monoclinico, densidade de 4,9 a 5,3 e dureza de 5 a 5,5. Quimicamente é um fosfato de lantanídeos,  $\text{LnPO}_4$ , com predominância das chamadas terras-céricas e de tório e contendo pequena quantidade de urânio <sup>[16]</sup>.

Da monazita  $[(\text{Ce}, \text{Y})\text{PO}_4]$  são derivadas 52% das terras raras usadas no mundo. Os cinco produtores principais deste mineral são Austrália (32% em 1986), Brasil (18%), Malásia (18%), República da China (12%) e Índia (12%). Outros produtores incluem EUA, Rússia, Tailândia, Sri Lanka e a República da África do Sul <sup>[16]</sup>.

Xenotima: é um fosfato de ítrio e TR pesadas, fisicamente muito semelhante à monazita. Xenotima ( $\text{YPO}_4$ ) é a principal fonte de ítrio e de terras raras pesadas e é explorado em depósitos aluvionares em maiores quantidades na Malásia, China, Indonésia, Tailândia e Austrália <sup>[16]</sup>.

## 2.1.2 Reservas Brasileiras e aspectos mineralógicos

- **Complexo Alcalino de Peixe**

Alanita e monazitas foram, até recentemente, objeto de lavra no Complexo Alcalino de Peixe, por serem minerais ricos em terras raras, além de a monazita ser fonte de Th e P. São ainda recursos potenciais (a exploração destes minerais foi algo restrita), mas a presença de tório nestes minerais pode causar problemas ambientais e legais (o tório é propriedade do Estado). Além disto a infra-estrutura (estradas e energia elétrica) é precária e a região é distante dos centros consumidores <sup>[15]</sup>.

- **Poços de Caldas**

O Platô de Poços de Caldas localiza-se na divisa dos estados de Minas Gerais e São Paulo, aproximadamente 300 km da cidade de São Paulo (Figura 1). O maciço de formato aproximado circular possui uma área de 750 km<sup>2</sup>, com diâmetro maior de cerca de 35 km de comprimento. A altitude média do platô é de 1300 m, bordejado por diques anelares de 1500 a 1650 m de altitude <sup>[16]</sup>.

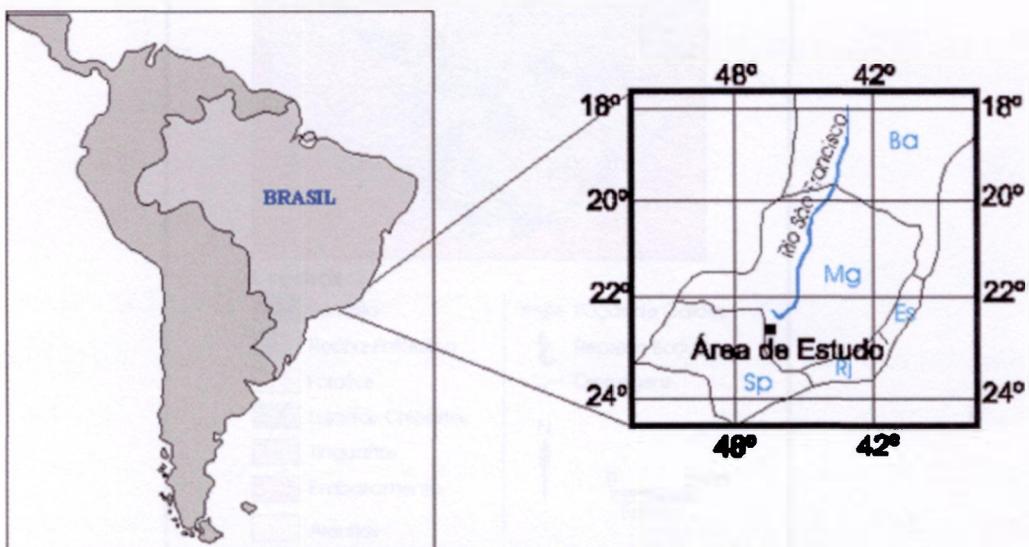


Figura 1 - Localização da área de estudo <sup>[16]</sup>.

As rochas constituintes são de filiação alcalina com idade Mesozóica-Cenozóica. O maciço de natureza intrusivo tem como embasamento cristalino, rochas Arqueanas, constituídas na maioria por gnaisses, migmatitos e granulitos. As rochas mais abundantes são as nefelinas-sienitos (tinguaítos, fonólitos, foiaítos) conforme mapa litológico da Figura 2 <sup>[16]</sup>.

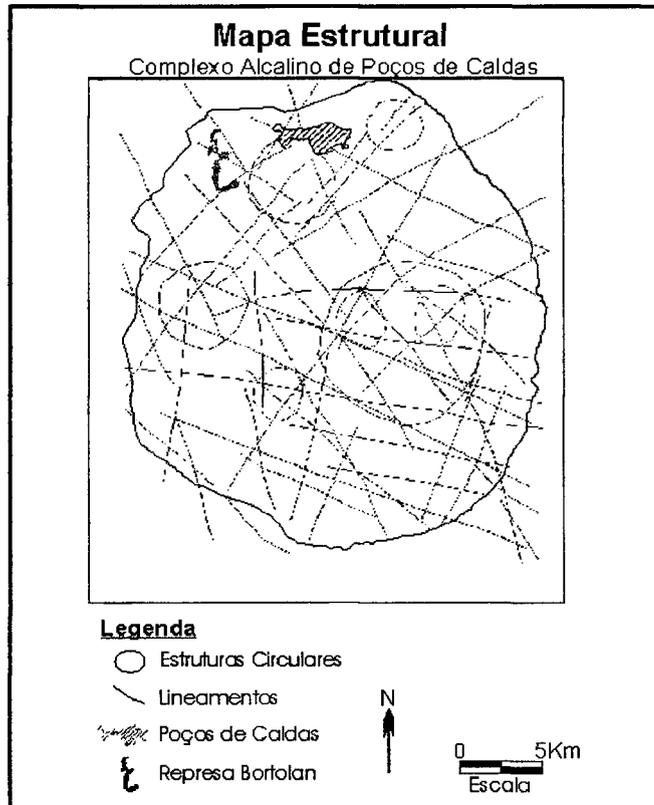
O complexo alcalino de Poços de Caldas trata-se de uma estrutura vulcânica circular que teve as primeiras manifestações no cretáceo superior (87 milhões de anos) e evoluiu através de fases sucessivas até 60 milhões de anos. Estudos realizados por Ellert (1959) <sup>[17]</sup> reconhecem a existência de 6 fases na formação do complexo alcalino: 1) soergimento do embasamento; 2) atividades vulcânicas; 3) formação de caldeiras; 4) atividade magmática alcalina; 5) formação dos diques anelares; 6) intrusões de foiaítos, chibinitos e luaritos <sup>[16]</sup>.



**Figura 2 - Mapa litológico** <sup>[16]</sup>

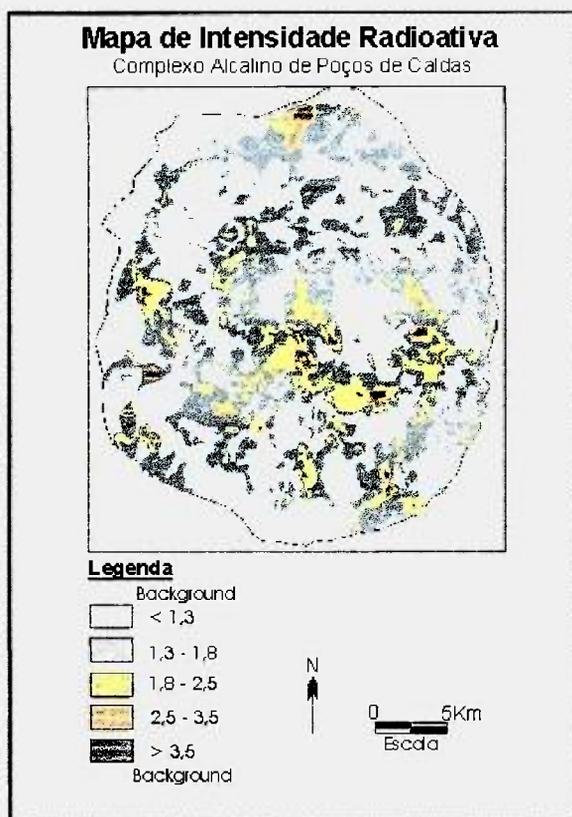
- **Mineralizações**

As mineralizações radioativas do maciço alcalino, conforme mostra a Figura 3, podem ser agrupadas em três associações: urânio-zircônio, tório-terras raras e urânio-molibdênio (Tolbert, 1966 <sup>[18]</sup>; Fraenkel et al. 1985 <sup>[19]</sup>; Almeida Filho, 1995 <sup>[20]</sup>).



**Figura 3 – Mapa estrutural <sup>[16]</sup>**

**Dados radiométricos:** Os dados radiométricos foram coletados pela Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN, através de aerolevantamento com helicóptero e levantamento com caminhamento a pé. Nos levantamentos com helicóptero os dados foram coletados em malhas de 250 x 250 m, enquanto os dados coletados pelo caminhamento a pé por malha de 75 x 250 m. Estes dados de radioatividade total, apresentados na Figura 4, encontravam-se integrados no "mapa radiométricos do planalto de Poços de Caldas" (NUCLEBRAS, 1975), subdividido em fatias (1,3-1,8; 1,8-2,5; 2,5-3,5; >3,5) <sup>[21]</sup>.



**Figura 4 - Mapa de intensidade radioativa total do planalto de Poços de Caldas fonte: Nuclebrás, 1975) [21].**

### 2.1.3 Propriedades Físicas e Químicas das Terras Raras

Dadas suas estruturas eletrônicas, as terras raras formam uma classe única entre os elementos naturais. Na construção progressiva do sexto período dos elementos, após o nível quântico  $6s$  ser ocupado por dois elétrons ( $Ba$ ), os orbitais  $5d$  e  $4f$  se tornam mais estáveis. A série das terras raras resulta do preenchimento dos orbitais  $4f$  até sua capacidade de 14 elétrons, enquanto a configuração externa permanece sensivelmente inalterada nos  $6s^2$  ou  $5d^1, 6s^2$ . Uma vez que este orbital está dois níveis abaixo da mais externa, a designação de "série interna de transição" é usada para os elementos das terras raras [3].

Uma consequência do preenchimento dos orbitais blindados 4f enquanto a carga nuclear vai aumentando gradativamente é um decréscimo regular do tamanho atômico dos membros da série, do mais leve (La) ao mais pesado (Lu). É a chamada contração lantanídica. Este efeito se reflete nas propriedades dos átomos e íons de acordo com as conhecidas leis químicas e é tipificado por um decréscimo gradual na atividade dos metais, um decréscimo na basicidade dos íons trivalentes e um aumento na estabilidade dos complexos. As diferenças em propriedades de um extremo ao outro da série (La - Lu) é quase substancial. Assim o comportamento analítico do La não é necessariamente o mesmo que o do lutécio [3].

As terras mais leves, como aquelas que ocorrem na mistura proveniente da monazita, são quantitativamente precipitadas por oxalato de amônio em solução levemente ácida; contudo, os elementos mais pesados mostram tendência cada vez maior de complexos solúveis, de modo que a precipitação do Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu se tornam progressivamente menos completa. Recomenda-se fazer a precipitação a quente, em meio levemente ácido, com excesso controlado de ácido oxálico, deixar esfriar em repouso e filtrar a frio após várias horas [3].

Os pHs nos quais a precipitação dos hidróxidos é virtualmente completa diferem de mais de duas unidades. Assim, para se precipitar completamente o La de uma solução tamponada com cloreto de amônio, é necessário um grande excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , enquanto um pequeno excesso é suficiente para precipitar o Lu. Nesta linha de raciocínio, explorando-se o pH de precipitação, faz-se a separação, por basicidade, do Th/TR pelo uso de hexamina, funcionando para as terras raras mais leves. Os elementos menos básicos e as terras raras mais pesadas têm, contudo, considerável tendência de co-precipitar [3].

Das propriedades físicas das terras raras, a susceptibilidade magnética e os espectros de absorção dos íons trivalentes são de particular interesse. A susceptibilidade magnética das terras raras deve-se aos elétrons desemparelhados nos orbitais 4f. O número de elétrons desemparelhados cresce de 0 (La) a 7(Gd), e decresce outra vez a 0 (Lu) quando se tem a introdução sucessiva de elétrons na formação do par eletrônico. Devido às interações dos orbitais, o momento magnético efetivo não é proporcional ao número de elétrons desemparelhados <sup>[3]</sup>.

#### 2.1.4 Hidrólise

Este método é muito usado para a separação do cério e na precipitação de sais básicos separando-o de outras terras raras trivalentes. Um controle muito conveniente do pH de hidrólise é conseguido pela técnica de precipitação homogênea, usando-se uréia, por exemplo. O pH vai subindo lentamente e o precipitado resultante é, muitas vezes, extremamente fino e menos suscetível de adsorver outras espécies da solução <sup>[3]</sup>.

#### 2.1.5 Principais Produtos Comercializados

**Cloretos de terras raras** - Massa colorida, higroscópica, de cor rosada. Usada na produção de "Mischmetal", para ligas pirofóricas e outras ligas e também como componente de eletrodo de carvão de lâmpadas de arco, fabricação de pós para polimento fino de lentes, composição de vidros ópticos e obtenção de terras raras individuais ou em grupos.

Os cloretos das terras raras trivalentes são muito solúveis em água. Os cloretos mais leves, mais básicos, se hidratam com apenas uma leve hidrólise, porém os das terras raras mais pesadas são hidrolisados mais intensamente. Os cloretos anidros são obtidos por aquecimento dos cloretos hidratados com cloreto de amônio, ou pela reação dos óxidos com carvão e cloro ou, ainda com o tratamento de vapor  $\text{CCl}_4$  em temperaturas elevadas <sup>[14]</sup>.

**Carbonatos de Terras Raras** - Sólidos geralmente amarelados. Aplicados como matéria prima para a obtenção de óxidos de terras raras e na composição de vidros ópticos.

A química dos carbonatos na tecnologia das terras raras é importante, tanto para precipitá-las como para solubilizá-las. Os carbonatos das terras raras formam com os carbonatos alcalinos sais complexos mais solúveis que os carbonatos normais <sup>[14]</sup>.

**Óxidos de Terras-Raras** – Aplicados no polimento de lentes e para uso em tubos de televisão. Também usados na fabricação de eletrodos para arco voltaico.

Os óxidos de terras raras são obtidos por calcinação dos oxalatos, nitratos, hidróxidos e sulfatos acima de 800 °C <sup>[14]</sup>.

### 2.1.6 Aplicações

**"Michimetal"**: Liga obtida fazendo-se a eletrólise do cloreto da mistura de TR fundidas que não excede 98 % de metais de TR. As propriedades pirofóricas do "Michimetal" são exploradas na produção de ligas especiais para: <sup>[14]</sup>

**a) Pedras de Isqueiro:** São feitas adicionando - se 3% de ferro ao "Michimetal", o que fornece um produto resistente à oxidação do ar. Fragmentos removidos da superfície serão suficientemente aquecidos para incendiar o combustível.

**b) Aplicação Metalúrgica:** Ao adicionar "Michimetal" às ligas de magnésio, estas apresentam alto poder de tensão e boa resistência às altas pressões. São então usadas em componentes aeronáuticos, nos motores de avião a jato e em componentes de cápsulas espaciais e satélites, operando à temperatura acima de 200 °C. Misturadas com Ferro fundido são aplicadas na fabricação de tubos de pressão e componentes automobilísticos.

**c) Metalurgia de aço de alta qualidade:** As terras raras são adicionadas ao aço, na forma de "Mischmetal" ou de silicatos, com a finalidade de remover o oxigênio e enxofre presentes. O maior uso deste aço é na fabricação de chapas e em encanamentos.

**Arco Voltaico:** Uso importante na fabricação de eletrodos para lâmpadas de arco voltaico.

**Catalisadores e Controle de Poluição:** Óxidos de TR são usados como catalisadores nos processos de "Craking" do petróleo. Um outro uso potencial está baseado no controle de poluição dos gases emitidos pelos automóveis <sup>[14]</sup>.

**"Fósforos":** São usados como substâncias fluorescentes nos televisores coloridos. Dois dos principais "fósforos" de terras raras em uso são: orto-vanadato de ítrio e oxissulfeto de ítrio. Cristais de sulfetos de cálcio ativados por cério ou cério em combinação com európio trivalente podem oferecer respectivamente as cores vermelha e verde, enquanto que o composto fosfatado  $Sr_5(PO_4)_3Cl$  ativado por európio bivalente emite cor azul. Os "Fósforos" também são usados em revestimentos incolores que fluorescem na luz ultravioleta e são empregados em tintas, vernizes e ceras para lápis de cor <sup>[14]</sup>.

**Granadas e Lasers:** Alguns cristais são dopados com TR, como granadas com o composto de ítrio ou a granada de alumínio e ítrio do tipo  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG ). No caso do YAG substituído por átomos de neodímio durante o crescimento do cristal, este ao ser excitado, pode emitir raios laser de comprimento de onda pequeno. Os lantanídeos também são usados como matérias para lasers. Os computadores que possuem um sistema de memória empregam YAG dopado com Nd ou Sm e Eu ativado por laser nos sistemas de memória <sup>[14]</sup>.

**Indústria de Vidro:** Óxidos de terras raras usadas no polimento de vidros. O óxido de cério é utilizado na fabricação de lentes oftálmicas especiais para uso contra a luz solar, na fabricação de vidros que absorvem a radiação ultravioleta para serem usados, por exemplo, para proteger alimentos que são afetados pela luz. São usados na obtenção de chanfros polidos em espelho e vidros decorativos, na coloração de vidros e fabricação de óculos de proteção em soldagem, pois absorvem a luz amarela do sódio [14].

**Aplicações em Cerâmicas:** Algumas terras raras são usadas como refratários em alta temperatura como, por exemplo, o sulfeto de cério.

**Aplicações Nucleares:** A alta secção de choque para nêutrons térmicos que certos elementos como Eu, Dy ou mistura de Gd-Er possuem é usada para controle de reatores. Outra aplicação se baseia na radiação  $\gamma$  emitida pelo túlio quando este é irradiado por nêutrons, sendo utilizada em radiografias para determinação de estruturas e para radiografias de modo geral e medicinal. Uma terceira aplicação explora as propriedades semicondutoras que convertem energia radiativa em energia elétrica aplicadas em transmissores miniaturizados e receptores em estações meteorológicas, cabos submarinos, investigações espaciais e satélites [14].

**Aplicações Clínicas:** Pesquisadores utilizaram pastilhas de  $^{30}\text{Y}$  implantadas na hipófise para tratamento de carcinoma metastático. Outros mostraram a utilidade de  $^{166}\text{Ho}$  e  $^{177}\text{Lu}$  na radioterapia intersticial, na terapia de perfusão de tumores no cérebro com  $^{49}\text{Sc}$  e  $^{165}\text{Dy}$  [14].

**Outras aplicações:** Fibras acrílicas para tecidos, vaporizadas com cloreto, nitrato ou sulfeto de cério tornam-se resistentes ao fogo. Ímãs permanentes são usados como motores de aparelhos com bateria, tais como barbeadores, filmadoras e gravadoras [14].

## 2.2 Diálise

Aplicações utilizando técnicas de diálise em processos de separação são muito usadas tanto em laboratório como na indústria. Geralmente a diálise é usada como método preparatório no processamento de amostras e é indispensável na recuperação e purificação de substâncias em vários campos da química como materiais, alimentos e em biologia, farmácia e energia nuclear. Neste trabalho propõe-se o uso da diálise para o fracionamento de misturas de terras raras.

Desde sua divulgação, em meados do século XIX, a diálise tornou-se um meio prático de separar sais de suspensões coloidais. De um modo geral pode-se afirmar que os íons menores difundem rapidamente através da membrana de tal modo que impedem a difusão das partículas coloidais, estas maiores que os íons verdadeiros.

O conceito do processo de diálise se deve a T. Graham <sup>[22]</sup> em 1861, que estudou o fenômeno de difusão líquida. Pela diálise pode-se fazer o fracionamento de solutos por suas diferenças de velocidades de difusão através de membranas porosas. Graham observou que uma solução salina separada de água pura por meio de uma membrana como pergaminho, tripa de porco e outros tecidos animais, permitia a separação de sal, o qual se difundia através dos poros da membrana, até que a concentração nos dois lados da membrana fosse a mesma. Também observou que certas substâncias como amido e goma arábica não difundiam através da membrana. Este comportamento permitiu, então, separações de sais/goma arábica e sais/açúcares. Estabeleceu-se assim, nessa época, a introdução da *química dos colóides*, distinguindo-se substâncias classificadas como *cristalóides* e *colóides*. As substâncias coloidais se caracterizam por vencerem a barreira da membrana com muita dificuldade e velocidade muito pequena, ao contrário das soluções classificadas como cristalóides. Os *colóides* se diferenciam também pela tendência de formarem suspensões gelatinosas.

Atualmente os colóides representam um estado da matéria, não havendo uma diferença nítida entre colóides e cristalóides ou entre os estados coloidais e cristalóides. O que existe é apenas uma transição gradual em tamanho das partículas dispersas, indo das soluções verdadeiras às suspensões coloidais. O limite de uma partícula coloidal é de  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  cm (1 a 100 nm). O que ocorre então é que a membrana permite separar por filtração os componentes da dispersão, permitindo certos componentes passarem pela membrana enquanto outros são barrados, ou passam muito lentamente. Porém, não é lícito imaginar que este processo de separação se dê apenas pelo *efeito peneira*, cuja seletividade depende apenas do tamanho dos poros da membrana. São reconhecidos outros fatores que tomam parte no processo de diálise.

### 2.3 Tratamento matemático simplificado

A velocidade com a qual a substância difunde através da solução está relacionada com o gradiente de concentração através do caminho de difusão pela lei geral de difusão de Fick, que pode ser expressa como:  $D_s = - Dq (dc/dx) dt$  (1).  $S$  representa a quantidade de substância que difunde através do plano de difusão de espessura  $x$  e área  $q$  num tempo  $t$  sob o gradiente de concentração  $dc/dx$ .  $D$  é o *coeficiente específico de difusão* definido pela quantidade de substância que difunde através da unidade de área pela unidade de tempo sob a unidade de gradiente de concentração. O sinal negativo significa que a substância difunde na direção da diminuição da concentração.

A lei de Fick fornece uma explicação para os dois fenômenos: diálise e osmose. Por exemplo, quando a solução é separada do solvente por uma membrana permeável ou separada de uma solução menos concentrada do mesmo soluto, a lei prevê que o soluto tende a difundir da solução mais concentrada para a menos concentrada. Do ponto de vista do solvente, a lei prevê que o solvente moverá da região de mais alta concentração para a de mais baixa concentração. Obviamente, se a membrana é permeável a ambos soluto e solvente, diálise e osmose ocorrerão simultaneamente. Por outro lado, se a membrana é permeável ao solvente, mas não ao soluto, apenas ocorre osmose e a condição de equilíbrio é diferente.

Se uma solução aquosa é separada de água pura (ou uma solução mais diluída do mesmo soluto) por uma membrana de poros pequenos, e se os dois líquidos de ambos os lados da membrana são agitados, apenas o único processo de difusão de alguma importância ocorre inteiramente dentro da membrana. A velocidade na qual as concentrações são igualadas será então proporcional ao coeficiente de difusão desde que não haja influência perturbadora estabelecida na própria membrana.

Nesta suposição a força que guia a equalização das concentrações será o gradiente de concentração através da membrana. Para uma membrana fina de espessura uniforme a equação pode ser re-escrita assim:  $Ds = k_1A(C_1 - C_2)dt$  (2) onde  $A$  é a área da membrana,  $C_1$  e  $C_2$  são as concentrações de cada lado da membrana e  $k_1$  é uma constante. Integrada com relação a  $t$  esta equação fica:  $S = kA(C_1 - C_2)t$  (3) e que pode ser re-arranjada assim  $k = S / At(C_1 - C_2)$  (4),  $k$  é o *coeficiente de permeabilidade* e é considerada uma constante para uma dada combinação membrana/soluto, embora muitas vezes varie com a concentração do soluto.

O coeficiente de permeabilidade é razoavelmente constante para muitos solutos não-eletrólitos, enquanto é geralmente variável para os eletrólitos e, como esperado para um processo de difusão, aumenta com o aumento da temperatura. A equação para a dependência da temperatura é:  $k_{T_2} = k_{T_1} [1 + B(T_2 - T_1)]^2$  (5), sendo  $T_1$  e  $T_2$  as duas temperaturas e  $B$  uma constante. O coeficiente de temperatura  $B$  é aparentemente uma função do coeficiente de difusão, uma vez que ele decresce com o aumento da mobilidade do soluto.

Pode-se, aparentemente, supor da discussão acima que uma substância capaz de difundir através da membrana poderia se distribuir igualmente nos dois lados da membrana independentemente de outras substâncias presentes. Mas isto não ocorre. A lei de difusão de Fick funciona razoavelmente bem para moléculas neutras pequenas, mas não para eletrólitos. Com sais dissociados em solução o problema é mais complexo. Difusão independente de ânions e cátions através da membrana não ocorre, embora possa ser esperada por causa de suas diferentes mobilidades.

Uma separação de íons baseada nesta hipótese criaria potenciais eletrostáticos nas faces da membrana, os quais poderiam retardar os íons mais rápidos e acelerar a velocidade dos íons mais lentos. As forças opostas da difusão e da atração eletrostática garantiriam que a difusão do ânion e do cátion ocorresse com velocidades iguais.

Mais complicações resultam num sistema onde o eletrólito pode se dissociar num íon difusível e num íon não-difusível. Num sistema assim, outro eletrólito cujos íons permeiam a membrana se distribui desigualmente nos dois lados da membrana após se estabelecer o equilíbrio. Considere-se, por exemplo, o caso de um eletrólito NaR dissolvido em água e separado de uma solução aquosa de cloreto de sódio por uma membrana impermeável ao íon R<sup>-</sup> mas permeável aos outros íons. Os íons de sódio não podem se difundir da solução de R<sup>-</sup> por causa da afinidade eletrostática pelo íon R<sup>-</sup>. Nada existe, contudo, para evitar a migração de ambos, sódio e cloreto para a solução de NaR. A teoria da membrana de Donnan dá uma interpretação quantitativa do equilíbrio de distribuição dos íons num tal sistema. Sejam C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> as concentrações iniciais de cloreto de sódio e de NaR, respectivamente, e x a quantidade de cloreto de sódio que difunde para o lado da solução NaR para estabelecer o equilíbrio. Seguindo-se o tratamento dado pela teoria de Donnan, tem-se, no equilíbrio:

$$[\text{Na}^+]_{\text{solução 1}}[\text{Cl}^-]_{\text{solução 1}} = [\text{Na}^+]_{\text{solução 2}}[\text{Cl}^-]_{\text{solução 2}}, \text{ pode-se escrever:}$$

$$(C_{1-x})(C_{1-x}) = (C_{2+x}) = (C_{2+x})x \quad (6) \text{ e re-arrumando: } x/C_1 = C_1/(C_2 + 2C_1) \quad (7)$$

$x/C_1$  é a quantidade fracional do soluto difusível para a solução NaR quando o equilíbrio é estabelecido. A quantidade de soluto que difunde através da membrana variará de cinquenta por cento da quantidade original quando a concentração do eletrólito não-difusível é desprezível e apenas um por cento da concentração do eletrólito difusível é 1/100 daquela do eletrólito não-difusível.

Ficou aparente que a presença de um eletrólito com um íon não-permeável pode drasticamente reduzir a permeabilidade do eletrólito difusível e pode, se presente em quantidade suficiente, evitar a difusão normal da segunda substância. As mesmas condições de equilíbrio resultam, claro, independentemente das concentrações iniciais relativas das espécies difusíveis nos lados opostos da membrana.

O efeito que se acaba de descrever não é limitado a casos onde há um íon comum entre o eletrólito e a substância não - dialisável. A presença de NaR, p.ex., faz com que a membrana mostre uma permeabilidade extraordinariamente alta ao cátion do eletrólito difusível, enquanto os ânions são efetivamente repelidos.

As conclusões deste tratamento teórico é que, claramente, a velocidade na qual o soluto é transportado através da membrana é diretamente proporcional à área da membrana, ao gradiente de concentração do dialisado através da membrana e à temperatura. Cada um destes fatores deverá ser ajustado para se ter uma otimização do processo consistente com a operação mecânica e outros requisitos.

Na prática costumam-se usar membranas de superfícies grandes e manter o mais elevado possível o gradiente de concentração do difusível trocando-se continuamente ou periodicamente a solução receptora com o solvente puro, ou então coletando o difusível num volume de solução que é bastante grande com relação ao do dialisado.

Diálises feitas a 80 - 100 °C são freqüentemente mais rápidas que aquelas feitas à temperatura ambiente. Por exemplo, tem-se observado que a velocidade de difusão de eletrólitos aumenta de 2,5% por grau de temperatura. É claro que também a velocidade da diálise aumenta com o aumento da porosidade da membrana. As situações extremas são aquelas em que a porosidade da membrana não exhibe qualquer seletividade com relação aos solutos, passando todos, e aquelas membranas as quais excluem completamente a passagem de um soluto devido às suas características e dimensões dos poros. Contudo, estes casos extremos abrangendo porosidade são raramente encontrados na prática.

## 2.4 Diálise Donnan, íons permitidos e íons proibidos.

O sucesso do processo de troca iônica usando membranas iônicas depende da eficiência com a qual se faz a troca. Este processo pode ser cineticamente limitado, ou pela velocidade de transporte do íon a ser trocado pela membrana, ou pela velocidade de transporte através da própria membrana. A velocidade de transporte do íon até atingir a membrana é determinada pela hidrodinâmica da velocidade do fluido que carrega o íon a ser trocado. A velocidade do transporte através da membrana é determinada pela natureza da membrana e por sua espessura. Então, é necessário examinar o tipo de membrana que se quer usar e determinar sua permeabilidade com relação aos *íons permitidos*.

Íons que têm cargas opostas aos da matriz da membrana, ou seja, cátions para as membranas catiônicas (estas têm, p.ex., grupamentos sulfônicos negativamente carregados) são trocados pela membrana e são chamados como *íons permitidos*.

Ao contrário, íons de mesma carga que aqueles da matriz da membrana, como p.ex. ânions para os trocadores catiônicos são retardados e estes íons são chamados *íons proibidos* de Donnan. Na figura 5 tem-se a representação do processo de diálise Donnan, ou seja, diálise por troca iônica. M é uma membrana aniônica.  $R^-$  é um ânion grande, que não passa pela membrana.

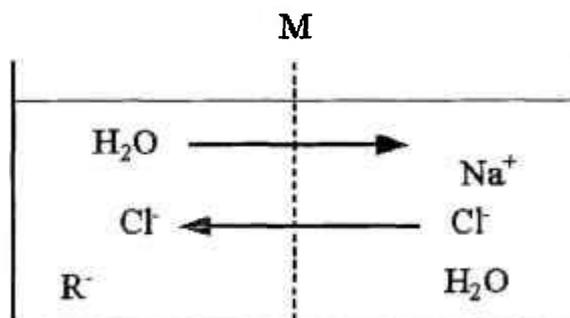


Figura 5 – Cella para diálise Donnan com membrana aniônica

## 2.5 Osmose e Diálise

*Osmose* é um dos mais familiares processos de separação por difusão. O termo *osmose* descreve o fluxo espontâneo de um solvente através de uma membrana, de uma solução diluída ou solvente puro (água, p.ex.) para outra concentrada. Os primeiros experimentos relatando este fenômeno datam da metade do século dezoito. Idealmente, o sistema seria constituído por uma membrana que permite somente a passagem das partículas do solvente e impede a migração das partículas de soluto de uma solução para a outra. São conhecidos muitos processos biológicos relacionados com a *osmose*.

*Diálise* e *osmose* são dois processos dependentes da migração diferencial, de soluções separadas por membranas. A *diálise* difere da *osmose*, sendo que a membrana que separa as duas fases líquidas é semipermeável às partículas do soluto. Estas migram através da membrana para a solução de menor concentração. Os dois processos, *osmose* e *diálise*, geralmente ocorrem simultaneamente no mesmo sistema.

## 2.6 Estado coloidal

Thomas Graham <sup>[22]</sup>, em 1861, apresentou uma classificação das substâncias em cristalóides e colóides, considerando que os colóides se distinguem dos cristalóides por sua baixa velocidade de difusão através de membranas quando em solução e por apresentarem tendência de formar massa gelatinosa de aspecto não-cristalino. Já os cristalóides se difundem rapidamente, quando em solução, através da membrana. Atualmente se refere ao estado coloidal como sendo um estado da matéria e não uma espécie de matéria como proposto por Graham <sup>[22]</sup>. Não há uma distinção nítida entre os dois estados de matéria, mas apenas uma transição gradual em tamanho das partículas dispersas, passando de soluções verdadeiras às suspensões coloidais.

Geralmente aceitam-se como limites das partículas coloidais diâmetros de  $10^{-7}$  a  $10^{-5}$  cm. Assim, a membrana dialisadora pode separar ou filtrar as dispersões permitindo aos componentes das soluções verdadeiras passarem através da membrana enquanto as substâncias coloidais têm elevada resistência para passar pela membrana. Na verdade, os colóides difundem através das membranas, mas muito lentamente. As forças que atuam na difusão da solução são essencialmente as mesmas que contribuem para a *pressão osmótica*.

Quando uma substância é dissolvida em outra, o solvente na solução tem um potencial químico diferente daquele do solvente puro. A tendência de equalização desta diferença quando os dois líquidos são separados por uma membrana permeável ao solvente se manifesta como osmose.

O número de colisões feitas pelas moléculas do solvente por unidade de tempo numa dada área da membrana será menor no lado da solução do que no lado do solvente. Haverá um fluxo de solvente para a solução até que o número de colisões nos dois lados da membrana seja igual ou até que o fluxo de solvente através da membrana seja o mesmo nas duas direções. De um modo análogo, se o soluto pode permear a membrana, haverá uma migração espontânea das partículas do soluto da solução para o solvente puro. Este, como já se viu, é o fenômeno da diálise.

### **2.6.1 Soluções verdadeiras e soluções coloidais**

Viu-se, então, que de acordo com Thomas Graham as substâncias seriam cristalóides e colóides, dependendo de sua propriedade de difusão através de membranas. Mas hoje se reconhece que colóides, como certas proteínas, são cristalizáveis, enquanto praticamente todos os cristalóides podem, sob condições apropriadas, serem levados ao estado coloidal.

O moderno conceito de solução coloidal admite que, em vez de ser uma solução de um tipo particular de matéria, tem a solução um tipo de estrutura característica. Substâncias como glicose (molécula) e cloreto de sódio (sal), os quais formam em água soluções verdadeiras, se desintegram quando dissolvidas, em moléculas (glicose) e íons (sal) de tamanhos menores que 1 nm (1 milionésimo de mm) de diâmetro. A menor partícula que pode ser vista com um microscópio poderoso tem um diâmetro de cerca de 200 nm. Quando as partículas do soluto são maiores que 200 nm diz-se que estão em suspensão. Deixada a solução em repouso as partículas gradativamente se separam. Contudo, quando o soluto é disperso em partículas cujos tamanhos são intermediários entre moléculas comuns como as existentes em soluções verdadeiras e as partículas maiores encontradas nas suspensões, diz-se que estão em *estado coloidal*; soluções contendo partículas como estas são consideradas soluções coloidais ou *sols*. Quando estes *sols* adquirem aspecto de geléia são chamados *géis*. Atualmente são conhecidos e preparados vários sistemas *sol-gel*, de enorme importância industrial.

Assim, as soluções coloidais, as soluções verdadeiras e as suspensões diferem entre si fundamentalmente somente pelo tamanho das partículas do soluto (*fase dispersa*) dispersas no solvente (o meio de dispersão).

Resumindo: *soluções verdadeiras* (moléculas e íons) têm diâmetro  $< 1$  nm; *soluções coloidais* (agregados moleculares) têm diâmetro de 1 a 200 nm; e *suspensões* (agregados moleculares) têm diâmetro  $> 200$  nm.

### 2.6.2 Propriedades das soluções coloidais

Mencionou-se aqui então que a diferença principal entre soluções coloidais e soluções verdadeiras está no tamanho das partículas do soluto dispersas num solvente. Embora as partículas numa solução coloidal sejam muito pequenas para serem retidas num papel de filtro comum, elas são muito grandes para passarem através de uma membrana de celofane, colódio ou pergaminho, as quais são permeáveis às soluções verdadeiras<sup>[23]</sup>.

No processo de diálise se explora esta propriedade, pela qual se pode separar, por exemplo, íons ou moléculas consideradas impurezas um sistema coloidal. Numa cela de diálise a mistura, separada por uma membrana, é colocada num compartimento contendo grande volume de água destilada, a qual deve ser trocada periodicamente até que o líquido (dialisado) não mais dê teste positivo para a espécie que se quer separar (p.ex. cloreto). O processo de diálise vem sendo usado há anos para purificar proteínas, separando-as de sais. As proteínas fazem parte de importantes sistemas biológicos coloidais.

Já se mencionou também neste trabalho o processo de *ultrafiltração*. Quando a solução coloidal é forçada através da membrana por uma força como a pressão, a membrana se torna um *ultrafiltro* e o processo é dito *ultrafiltração*. Hoje já se pode preparar membranas com os mais variados tamanhos de poros e assim criar condições para purificar os mais diversos sistemas coloidais, de tamanhos também diversificados, livrando-se das partículas menores, como sais e ácidos inorgânicos.

Quando se sabe que o colóide é uma molécula única de substância, o tamanho da partícula torna-se a medida da massa molecular dessa substância. Esta idéia foi posta em aplicação para a separação de proteínas.

Como as partículas numa solução coloidal consistem ou em moléculas muito grandes ou em agregados de um número grande de moléculas individuais, conclue-se que a solução coloidal contém uma fração pequena do número de partículas presentes na solução verdadeira de mesma concentração. As propriedades físico-químicas das soluções como pressão de vapor e pressão osmótica dependem muito do número de partículas na solução. Soluções coloidais, com seus números de partículas comparativamente menores, apresentam, portanto, pequena pressão osmótica, enquanto suas pressões de vapor, os pontos de ebulição e de fusão, são praticamente os mesmos que para as dispersões num meio puro.

As soluções coloidais exibem ainda o *efeito Tyndall*, pelo qual as partículas em solução refletem e espalham a luz. Assim, quando um feixe intenso de luz é direcionado numa solução coloidal, visto em ângulo reto na solução, esta se apresenta com turbidez leitosa. As soluções verdadeiras se apresentam límpidas quando vistas sob o feixe de luz.

Partículas coloidais, especialmente do tipo suspensóide, adquirem cargas elétricas, as quais são consideradas distribuídas sobre a superfície total da partícula. Assim as partículas em solução coloidal migram em direção aos pólos num campo elétrico. Este processo é conhecido como *eletroforese*.

## 2.7 Equilíbrio de Donnan

Neste trabalho não se poderia deixar de mencionar, pelo menos brevemente, o chamado *equilíbrio Donnan*. Este pesquisador inglês deixou importante contribuição no campo da fisiologia esclarecendo a influência dos íons nos sistemas coloidais. Imagine-se uma membrana, no esquema abaixo representada por uma linha vertical pontilhada, na Figura 6, que seja impermeável ao ânion R (um ânion grande) do sal sódico NaR em solução num lado da cela e separado de uma solução de NaCl puro pela membrana. O cloreto de sódio difundirá do compartimento 2 para o compartimento 1 até que as condições de equilíbrio sejam atingidas.

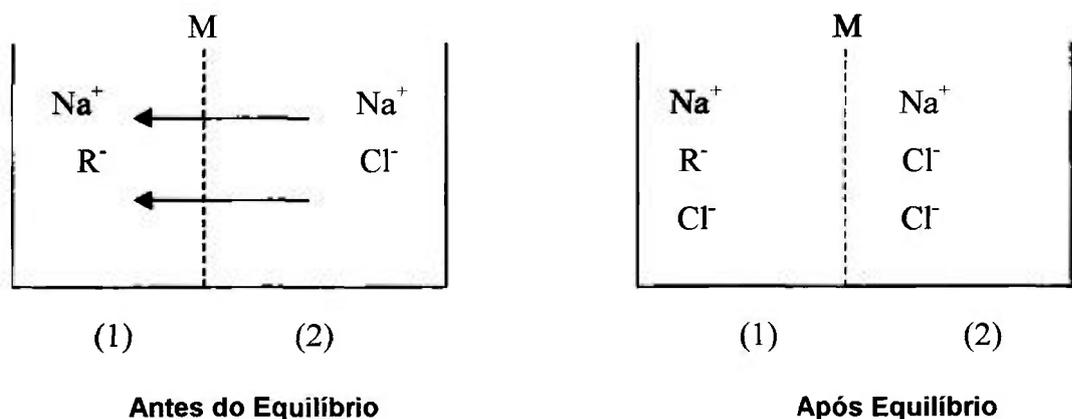


Figura 6 – Esquema da diálise Donnan

Pode-se, por considerações termodinâmicas e também por análise química, mostrar que no equilíbrio o produto das concentrações dos íons difusíveis, ou seja,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , num lado da membrana será o mesmo que o produto das concentrações desses mesmos íons no outro lado da membrana. Ou seja:

$$[\text{Na}^+]_1[\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2[\text{Cl}^-]_2$$

A concentração de  $\text{Na}^+$  após o equilíbrio deve ser igual à soma dos ânions  $[\text{R}^+ \text{Cl}^-]$  para que seja mantida a eletroneutralidade, enquanto no outro lado a concentração de  $\text{Na}^+$  é a mesma que a do  $\text{Cl}^-$ . Conclui-se então que, para que os produtos mencionados sejam iguais, a concentração  $[\text{Na}^+]$  no lado esquerdo é maior que no lado direito e o inverso é verdadeiro para os íons  $\text{Cl}^-$ . Então:

$$[\text{Na}^+]_1 > [\text{Na}^+]_2 \text{ e } [\text{Cl}^-]_1 < [\text{Cl}^-]_2 .$$

Observa-se então a existência de diferenças de concentrações para os íons que se difundem nos dois lados da membrana semipermeável, sendo que a condição essencial é a presença de um íon que não se difunde, enquanto a membrana é permeável aos demais íons.

Esta diferença na concentração dos íons difusíveis conduz a uma diferença de potencial (medida em volts) nos dois lados da membrana. No raciocínio acima se usou *concentração* em lugar de *atividade*, mas para um tratamento termodinâmico deve-se usar os valores das *atividades* dos íons.

## 2.8 Membranas semipermeáveis e pressão osmótica

Membranas as quais permitem a passagem de moléculas do solvente, mas não as moléculas ou íons de substâncias em solução verdadeira é conhecido como *membranas semipermeáveis*. Uma membrana deste tipo já foi mencionada neste trabalho; trata-se de um filme de ferrocianeto de Cu (II) depositado nas paredes de um tubo ou cápsula porosos de porcelana.

Colocando-se uma solução de açúcar na cápsula e mergulhando-se a mesma em água, as moléculas do açúcar não podem difundir através da membrana. Mas as moléculas de água (o solvente puro), contudo, passarão pela membrana facilmente e o nível da solução na cápsula ou tubo subirá. A pressão que deve ser aplicada sobre a solução no tubo para evitar que o volume aumente é a medida da *pressão osmótica* da solução. Para se ter uma idéia da grandeza da pressão osmótica menciona-se que uma solução de 100 g L<sup>-1</sup> de açúcar de cana a 25 °C tem uma pressão de 7,6 atmosferas.

A pressão osmótica das soluções é análoga à pressão osmótica dos gases. Então a massa equivalente a uma molécula-grama de um gás ideal a 0 °C e num volume de um litro exerce uma pressão de 22,4 atmosferas. A massa de uma molécula-grama de um não-eletrólito ideal em solução sob as mesmas condições tem uma pressão osmótica de 22,4 atmosferas. Em condições ideais, a pressão osmótica, como a pressão dos gases, é diretamente proporcional à temperatura absoluta e à concentração, e independente da natureza química do material dissolvido. Então, soluções equimolares de não-eletrólitos têm a mesma pressão osmótica, ou seja, são *isoosmóticas*. Pode-se então determinar a massa molecular das substâncias dissolvidas medindo-se a pressão osmótica.

A pressão osmótica dos eletrólitos é consideravelmente maior que a das soluções equimolares de não-eletrólitos, uma vez que um íon é tão efetivo como uma molécula. Por exemplo, uma solução de NaCl tem dois íons, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> e apresenta pressão osmótica praticamente o dobro da pressão de uma solução equimolar de não-eletrólitos como glicose ou uréia. Assim, para o tratamento da pressão osmótica, uma partícula coloidal equivale a uma molécula ou um íon das soluções puras.

## 2.9 Equilíbrio na diálise

Nos experimentos de diálise a diferença nas concentrações dos solutos que difundem livremente nos dois lados da membrana diminui de seu valor inicial até zero. Se este soluto é colocado no lado *a* da cela e o solvente puro no lado *b*, a diferença de concentração diminui de acordo com a equação:  $(C_a - C_b) = C_o e^{-kt}$  (1) na qual  $C_a$  e  $C_b$  são as concentrações do soluto nos lados *a* e *b*,  $C_o$  é a concentração inicial do soluto no lado *a*,  $k$  é a constante de velocidade em unidade recíproca do tempo, e  $t$  é o tempo. Para uma membrana de celulose (Visking, 44 mm) e uma droga de MM 317,  $k$  foi determinado experimentalmente e tinha o valor de  $0,87 \text{ hora}^{-1}$ . Cálculos baseados nestes valores de  $k$  indicaram que as concentrações nos dois lados não diferem mais do que 0,1% dentro de 8 horas.

A equação (1) descreve a aproximação do sistema no equilíbrio se a droga é adsorvida pela membrana ou não. No caso de não adsorção pela membrana, no equilíbrio,  $C_a = C_b = C_o V_a / (V_a + V_b)$  (2), onde  $V_a$  e  $V_b$  são os volumes nos lados *a* e *b*. Se a membrana não adsorve a droga, no equilíbrio a quantidade de droga adsorvida é  $C_o V_a - C_o (V_a + V_b)$  (3). No caso de uma macromolécula para a qual a membrana é semipermeável, colocada no lado *b* numa concentração suficientemente baixa para que o equilíbrio Donnan seja desprezível, a quantidade de droga ligada à macromolécula é achada subtraindo-se de  $C_o V_a$  a quantidade livre no equilíbrio, i.e.,  $C_o (V_a + V_b)$ ; a quantidade de droga adsorvida pela membrana na concentração de equilíbrio no lado *a*. Em baixas concentrações da macromolécula suficientes para tornar o efeito Donnan desprezível no equilíbrio, o fluxo de volume devido a diferença de pressão osmótica entre os lados *a* e *b* também pode ser desprezível.

A velocidade de transferência na interface membrana/receptor é muito importante na diálise tipo Donnan. Esta serve para se obter o enriquecimento envolvendo separação da solução num receptor de força iônica relativamente alta e usando uma membrana de troca iônica [24,25].

O equilíbrio Donnan resulta na transferência de íons de sinal de carga apropriada indo da amostra para o receptor. Assim, se o volume do receptor é pequeno, o enriquecimento destes íons é conseguido.

A velocidade de transferência independe do tempo e é proporcional à concentração do íon escolhido na amostra num largo intervalo de condições.

Na diálise Donnan os ânions de ácidos fracos apresentam problema especial uma vez que a carga dos mencionados íons é função do pH. Como exemplo, cita-se o trabalho de Cox e Cheng <sup>[26]</sup>, na separação e enriquecimento de ânions dos ácidos fosfórico e arsênico,  $H_3PO_4$  e  $H_3AsO_4$ . Estes autores estudaram o enriquecimento, através de uma membrana aniônica, dos íons fosfato e arsenato, usando nitrato de potássio como receptor.

A diálise Donnan possibilita a separação de íons dos componentes de uma matriz de tamanho grande independentemente do sinal de suas cargas. Cox <sup>[27]</sup> usa este processo para separar ânions com uma membrana aniônica com um eletrólito receptor de força iônica relativamente alta. Mantendo-se o volume do receptor muito menor que o da amostra, conseguem-se altos fatores de enriquecimento <sup>[28,29]</sup>.

Escolhendo-se adequadamente o eletrólito receptor e a membrana iônica, os fatores de enriquecimento são independentes da composição da amostra num largo intervalo de condições <sup>[30]</sup>.

Para os experimentos a membrana é mergulhada durante 20 a 60 minutos numa solução de mesma composição que o eletrólito receptor e depois lavado com água durante duas horas.

- **Fator de enriquecimento**

O *fator de enriquecimento* é calculado como a razão da concentração do analito no dialisado, dividido pela concentração inicial do analito na amostra. Na prática há exemplos de fatores de enriquecimento de 20 a 30.

- **Eletrólito receptor**

Para se usar adequadamente o processo de diálise Donnan é conveniente escolher bem o eletrólito receptor. A diálise Donnan possibilita a pré-concentração de íons de uma solução aquosa através de uma membrana iônica para o eletrólito concentrado (solução receptora). Dependendo do sinal da carga dos sítios iônicos na membrana, pode-se pré-concentrar cátions ou ânions. Procura-se conseguir altos fatores de enriquecimento com tempos de diálise relativamente curtos. O tipo e o volume da solução receptora devem ser escolhidos de modo a facilitar a posterior determinação dos íons separados. Também o fator de enriquecimento para um dado íon não deve ser afetado significativamente pela composição das amostras.

A diálise Donnan tem papel importante nas separações, especialmente em química analítica. Separação e enriquecimento de cátions como Cu (II), Cd (II), Pb (II) e Zn (II) são feitos pelo processo de diálise de Donnan <sup>[31]</sup>.

### **2.9.1 Enriquecimento de íons por diálise Donnan**

Vimos que quando uma solução eletrolítica relativamente concentrada é separada por uma membrana iônica, resulta na transferência de íons de carga de sinal apropriado da amostra para o eletrólito <sup>[24]</sup>.

Se o volume de eletrólito é pequeno, a concentração das espécies que se transferem da amostra se concentram no eletrólito. Este enriquecimento, o qual é denominada diálise Donnan, também acontece porque a composição do eletrólito é inalterada quando a força iônica da amostra é baixa. A possibilidade de interferência numa determinação subsequente é diminuída uma vez que a membrana tende a excluir compostos neutros de alta massa molecular e de sinal de carga inapropriado.

### 2.9.2 Membranas iônicas para enriquecimento de elementos traços

Membranas iônicas se prestam para concentrar elementos traços previamente à análise. As membranas iônicas podem ser usadas para concentrar os elementos traços de um grande volume de solução (*solução doadora*) para um pequeno volume de solução concentrada (*solução receptora*). Facilita-se assim a análise de elementos traços que são previamente enriquecidos no receptor. Uma vantagem particular é que tanto a amostragem como o enriquecimento dos elementos traços dependem apenas do tipo de carga dos íons e são independentes das outras propriedades físicas e químicas dos íons ou da membrana [32].

### 2.9.3 Curva de fuga em diálise

Num processo de diálise, graficando-se a porcentagem do soluto restante no compartimento de diálise versus o tempo, numa escala semi-logarítmica, obtém-se uma curva chamada *curva de fuga* [33]. Diferentes formas podem ser observadas para diferentes solutos, solventes e tipos de membrana. Sistemas que apresentam retas como curvas de fuga são descritas como “*ideais*”, enquanto a falta de linearidade nas curvas de fugas é explicada em termos de impurezas, associação ou agregação dos solutos.

### 2.9.4 Diálise Donnan x Rejeitos Industriais

A diálise Donnan é hoje um auxiliar importante na descontaminação do meio ambiente e no reaproveitamento de valores nas soluções residuais. Já se mencionou que a diálise Donnan emprega uma troca de íons entre duas soluções separadas por uma membrana iônica semipermeável, permitindo a diminuição da concentração de íons metálicos em soluções aquosas residuárias até torná-las aceitáveis dentro dos limites estipulados pelas agências que cuidam do meio ambiente.

O processo de separação com membranas semipermeáveis depende da permeação de certas espécies químicas, mas não todas, quando em contato com a membrana.

Na Figura 7 tem-se a representação do processo de diálise Donnan, ou seja, diálise de troca iônica. A cela tem dois compartimentos, separados por uma membrana catiônica, estando no compartimento da esquerda (E) uma solução aquosa de nitrato de sódio e no compartimento da direita (D) uma solução aquosa de ácido nítrico. Admitindo-se a solução de ácido mais concentrada, os cátions  $H^+$  são forçados a permearem a membrana, indo para o compartimento da esquerda. Para manter a eletroneutralidade, cátions  $Na^+$  difundem do compartimento da esquerda para o da direita. Assim, a concentração dos cátions  $Na^+$  na esquerda vai diminuindo até que se estabelece a razão:  $[Na^+]_D / [Na^+]_E = [H^+]_D / [H^+]_E$ . Por princípio, não há passagem dos ânions através da membrana, de modo que  $[NO_3^-]_D / [NO_3^-]_E$  é grande e constante. Mas como já se viu antes, a água difunde da esquerda para a direita, isto é, do compartimento de menor concentração para o de maior concentração (osmose). Situação semelhante ter-se-ia quando a membrana fosse aniônica.

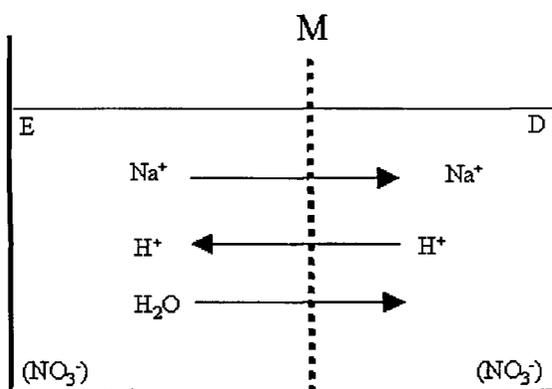


Figura 7 – Cella para diálise Donnan com membrana catiônica

A diálise de troca iônica reduz então concentrações pequenas de íons metálicos a níveis extremamente baixos na solução tratada (alimentação ou dialisado), enquanto concentra estes íons na solução receptora.

As principais vantagens desse processo são: continuidade, simplicidade, é factível usado-se unidades pequenas sendo que estas podem ser aumentadas até o tamanho desejado; não requer uso de energia elétrica. A força que move o processo é função da diferença de concentrações (atividades) dos íons nas duas soluções.

A presença de um ânion complexante no compartimento do dialisado melhora a retirada dos cátions. Exemplo: se o dialisado contém ácido sulfúrico remove-se o íon urânio do receptor mais completamente que o dialisado contendo ácido nítrico, porque o íon sulfato forma complexos com o cátion urânio. O uso da diálise Donnan no campo da energia nuclear inclui, além do urânio, a retirada de céscio - 137 e mercúrio de soluções de radiorejeitos, bem como estrôncio - 90 de soluções diluídas de radiorejeitos.

A moderna fabricação de hidróxido de sódio usa uma cela contendo uma membrana catiônica permeável aos cátions ( $\text{Na}^+$ ) e outra aniônica, permeável aos ânions ( $\text{Cl}^-$ ). No compartimento central coloca-se salmoura. O processo eletrolítico usa um anodo, no qual os ânions  $\text{Cl}^-$  que permearam a membrana aniônica são oxidados a cloro elementar, que é separado e aproveitado; no outro compartimento, os cátions  $\text{Na}^+$  que permearam a membrana catiônica vão ao catodo, onde são reduzidos a Na elementar, que reage com a água formando hidróxido de sódio e liberando hidrogênio, ambos aproveitados industrialmente.

### **2.9.5 Efeito da temperatura**

A temperatura aumenta a velocidade da diálise. Para cada 25 °C de aumento na temperatura a velocidade de diálise praticamente dobra. Mas o processo requer a escolha de membranas que resistam a temperaturas mais altas, especialmente na presença de ácido nítrico. Membranas fabricadas à base de PTFE (teflon) resistem a temperaturas mais elevadas.

## **CAPITULO III**

## **MEMBRANAS**

### 3.1 Membrana Nafion

O objetivo deste enfoque é descrever as propriedades físico-químicas, estruturas, tipos, estudos poliméricos e aplicações da membrana Nafion. De um modo geral, as membranas Nafion apresentam variadas aplicações técnicas e são destinadas a diversos processos industriais.

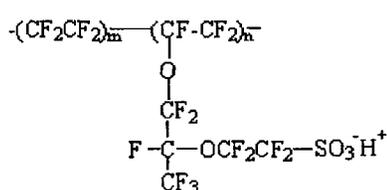
A membrana Nafion, da Dupont, comercialmente disponível como trocadora de próton geralmente usada como um separador seletivo em eletrolise e como eletrólito em pilhas termelétricas de polímeros sólidos com tamanho padrão é 30 x 30 cm. Este uso surge por causa de sua estabilidade mecânica, térmica e química junto com sua condutividade alta e seletividade iônica. Na Tabela 2 estão alguns tipos de Nafion.

**Tabela 2 – Algumas Membranas Nafion**

Membrana Catiônica
Nafion® - 112
Nafion® - 115
Nafion® - 117
Nafion® - 324
Nafion® - 350
Nafion® - 450
Nafion® - 417

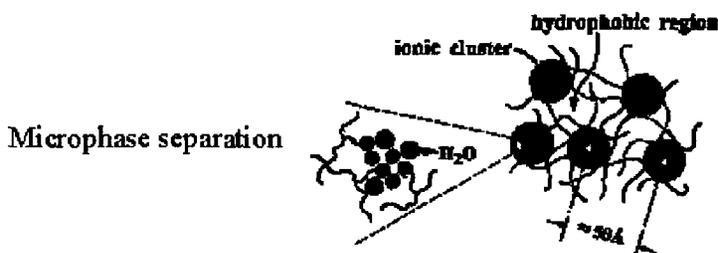
Estruturalmente, a Nafion consiste em um tetrafluoroetileno hidrofóbico em colunas com correntes laterais <sup>[34]</sup> dependentes do perfluoronato, éteres de vinil terminados por grupos de troca iônica. A estrutura química de Nafion é mostrada na Figura 8.

## Nafion<sup>®</sup> Perfluorinated Ionomer



### Structure of Nafion<sup>®</sup>

5-15% Sulfonic Acid Groups



Mavritz, K.A. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1988, C28, 65.

**Figura 8 - Estrutura Química da Nafion**

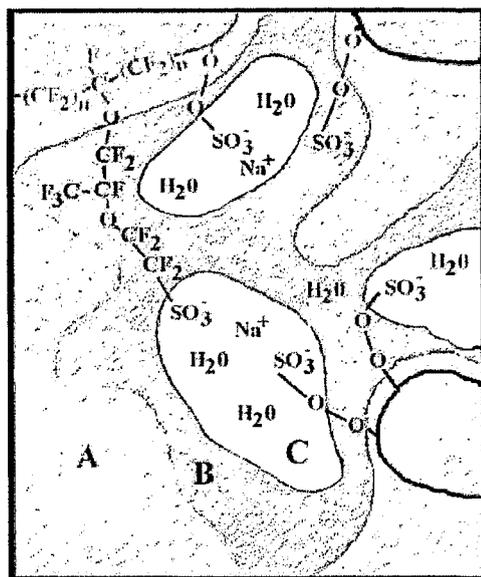
A condutividade iônica da membrana Nafion é fortemente influenciada pelo conteúdo da água. Vários fatores afetam o conteúdo de água inclusive o cátion, a capacidade de troca do íon na membrana e o peso equivalente (EW).

### 3.1.1 Propriedades Estruturais da Membrana<sup>®</sup>Nafion

Nos últimos quinze anos houve uma explosão de informações na literatura sobre membranas. A maioria dos esforços da pesquisa destes ionômeros foi destinada a um número pequeno de materiais, notavelmente do tipo etileno, estireno, borrachas, e àquelas baseadas no poli-(tetrafluoroetileno). O seu desenvolvimento pela Dupont na década de 60 permitiu aplicações em separações líquido - gás e em células a combustível<sup>[34]</sup>.

A estrutura do<sup>®</sup>Nafion é complexa. Embora a estrutura exata não seja bem conhecida, diversos modelos foram propostos desde a década de 1970 e descritas nas formas em que os grupos iônicos se agregam dentro do polímero.

Recentemente Robertson <sup>[35]</sup> publicou alguns modelos, incluindo os de Mauritz das três fases de Yeager, apresentado na Figura 9, o de Heisenberg composto por ionômeros de hidrocarboneto e o modelo da rede do conjunto de Gierke.



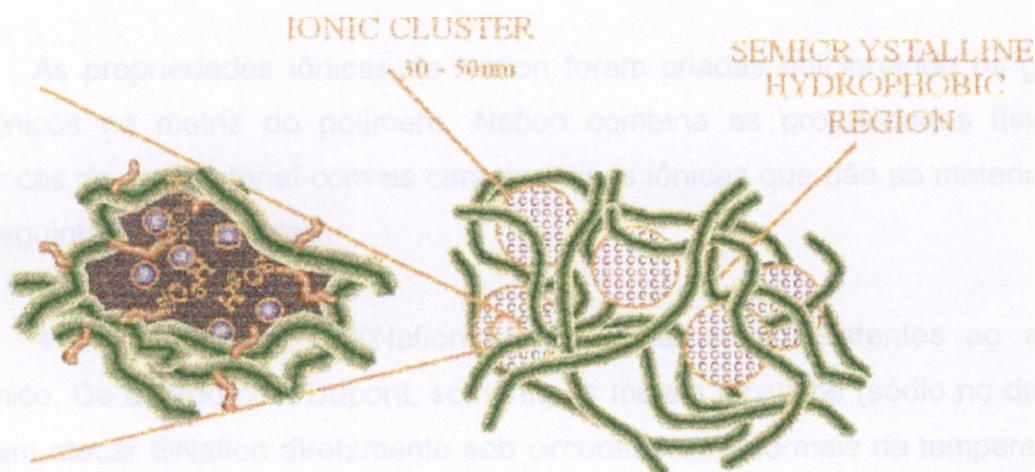
**Figura – 9 Modelo das Três Fases de Yeager do ®Nafion**

O objetivo em comum destes modelos foi prever a característica fundamental de seletividade iônica no equilíbrio original, assim como as propriedades iônicas de transporte nas membranas perfluoradas.

Em conseqüência das interações eletrostáticas, estes grupos iônicos tendem a agregar para dar forma às regiões firmemente compactadas aos conjuntos. A presença destas interações eletrostáticas entre os íons realça as forças intermoleculares e exerce desse modo um efeito significativo nas propriedades do polímero mestre.

Embora estes modelos sejam encontrados para fornecer uma explanação completa das propriedades e da seletividade <sup>[36]</sup>, elas se baseiam na micro-fase extensiva em uma morfologia separada <sup>[37, 38, 39]</sup>, uma idéia moderna, semi-empírica de uma separação da micro-fase polar/apolar em um ionômero hidratado.

Na Figura 10 apresenta a morfologia separada por regiões hidrofóbicas e hidrofílicas discretas <sup>[40]</sup>. A região hidrofóbica é composta da espinha dorsal do fluorocarbono do polímero. Inversamente, as regiões hidrofílicas contêm os grupos iônicos e seus contra-íons.



**Figura - 10 Vista Estilizada da Micro-Fase de Polar/Apolar.**

A morfologia da fase-separada está na ordem de afastamento de 30-50 Å Bragg. Entretanto, em cima da hidratação, o <sup>®</sup>Nafion, com sua propriedade original de adsorver quantidades relativamente grandes de água, pode aumentar seu peso perto de 50 % dependendo do peso equivalente, do contra-íons e da temperatura <sup>[41]</sup>.

RUBATAT, L; ROLLET, O; DIAT et GEBEL, G; publicaram <sup>[42]</sup> que as membranas perfluoradas do ionômero <sup>®</sup>Nafion são caracterizadas por uma separação da micro-fase. Devido ao interesse industrial destes materiais em aplicações eletroquímicas, as propriedades de transporte destas membranas foram estudadas intensamente <sup>[40,43]</sup> a fim de conhecer suas propriedades estruturais.

Entretanto, modelos como de Gierke <sup>[44]</sup> com domínios iônicos inchados e esféricos (diâmetro 40 Å) e conectados por canaletas cilíndricas pequenas são ainda considerados satisfatórios.

### 3.1.2 Propriedades Físico-Químicas

O **®Nafion** foi desenvolvido por Walther Grot pela Dupont <sup>[45]</sup> na década de 1960 modificando o **®Teflon**. **®Nafion** foi o primeiro polímero sintético desenvolvido com propriedades iônicas. Com ele começou uma classe inteiramente nova dos polímeros chamados ionômeros.

As propriedades iônicas de Nafion foram criadas adicionando os grupos sulfônicos na matriz do polímero. Nafion combina as propriedades físicas e químicas de seu material com as características iônicas que dão ao material final as seguintes propriedades:

- ◆ O **®Teflon** e **®Nafion** são extremamente resistentes ao ataque químico. De acordo com Dupont, somente os metais alcalinos (sódio no detalhe) podem atacar **®Nafion** diretamente sob circunstâncias normais da temperatura e pressão. Isto significa que **®Nafion** não libera fragmentos ou produtos da degradação no meio circunvizinho.

- ◆ O **®Teflon** e **®Nafion** têm as temperaturas de trabalho relativamente altas comparadas a muitos polímeros. **®Nafion** é usado em algumas aplicações em temperaturas até 190 °C.

- ◆ Ao contrário do **®Teflon**, **®Nafion** é altamente condutor iônico. Funciona como um polímero da troca iônica.

- ◆ **®Nafion** é um catalisador. Os grupos do ácido sulfônico unidos ao **®Teflon** dentro da **®Nafion** funcionam como um doador extremamente forte do próton devido ao efeito estabilizador da matriz do polímero.

- ◆ **®Nafion** é altamente permeável e muito seletivo. Os grupos sulfônicos no Nafion têm elevado valor de água-de-hidratação. A interconexão entre os grupos sulfônicos conduz à transferência muito rápida da água ao **®Nafion**.

### 3.1.3 Aplicações

As quatro aplicações <sup>[46]</sup> principais usando-se a membrana Nafion hoje são:

- ◆ Na fabricação de membranas de troca iônica para produzir gás cloro e hidróxido de sódio por eletrólise.
- ◆ Para secar ou umidificar gases seletivamente.
- ◆ Como membranas de troca de próton em celas a combustível.
- ◆ Catalisador de ácidos na produção de produtos químicos p.a.

### 3.2 Membranas Ionac

A membrana Ionac da Sybron é altamente seletiva. Entre suas aplicações citam-se:

- Produção de ácidos inorgânicos e orgânicos
- Recuperação de metais
- Eletropintura para sistema aniônico e catiônico de pintura

São conhecidas as membranas aniônicas MA-3475 e MA-7500 e as membranas catiônicas MC-3470.

#### 3.2.1 Propriedade Físico-Química da Membrana Ionac

As membranas Ionac são caracterizadas pela sua funcionalidade fortemente ionizada devido à combinação de uma base de tecido quimicamente estável que resulta alta permeabilidade. A seletividade é a propriedade fundamental desta membrana de troca iônica.

Idealmente, a característica que define a membrana catiônica é sua permeabilidade a cátions. Para isto a membrana de troca iônica IONAC dispõe de uma estrutura química com um grupo funcional sulfônico ( $R-SO_3^-$ ), sendo sua estrutura macromolecular (copolímero de estireno-divinilbenzeno). A membrana aniônica tem estrutura com grupos funcional tipo amônio quaternário, grupos de  $-CH_3$  e  $R^+$  (estireno divinilbenzeno) <sup>[47]</sup>. Algumas características são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3 – Algumas Características das Membranas Ionac®**

Propriedades	MC - 3470	MA - 3475
Tipo de membrana	Catiônica	Aniônica
Amplitude (Lamina plana)		
Metro	Até 1,65	Até 1,65
Longitude		
Metro	Até 10,0	Até 10,0
Espessura (mm)	1500	1600
Capacidade de troca iônica meq / ml	1,4	0,9
Resistência elétrica (Ohm - cm <sup>2</sup> )		
0,1 N NaCl	25	50
1,0 N NaCl	18	25
Seletividade (0.5 N NaCl / 1.0 N NaCl)	96	99
Permeabilidade (ml / hr / ft <sup>2</sup> / 5psi)	15	20
Estabilidade máx. °C	80	80
Estabilidade química, pH.	1 -10	1 -10
Densidade da corrente, máx. Amps / ft <sup>2</sup>	50	50
Forma iônica	Sódio	Cloreto

### 3.3 Celofane (acetato ou nitrato de celulose)

É uma membrana que contém muitos poros relativamente grandes e se aproxima das peneiras moleculares, mas se distingue de uma peneira convencional por sua heteroposoridade. Seus poros são considerados canais irregulares com conexões entrelaçadas, de diâmetros e seções de tamanhos variáveis. Justamente devido a esta heteroposoridade é possível separar solutos quantitativamente, somente se os componentes diferirem bastante em seus tamanhos. Não resta dúvida de que a permeabilidade é um produto de outros fatores além do tamanho dos poros, pois já se demonstrou que membranas com diâmetros de poros muitas vezes maiores que o soluto de menor dimensão, podem evitar a passagem do soluto [2].

Membranas com pronunciadas características físico-químicas se comportam diferentemente das peneiras moleculares. Um ou mais fatores combinados podem limitar a permeabilidade: a natureza diferenciada e a estrutura física da membrana, sua afinidade pelo solvente e pelo soluto, o grau de inchamento e de hidratação da membrana, o surgimento de cargas nas superfícies por adsorção e a solubilidade do soluto no material da membrana.

Pode-se afirmar, por exemplo, que se as moléculas do solvente são adsorvidas nas paredes dos capilares das membranas, um fluxo contínuo de solvente é estabelecido, o qual permite o pronto movimento do solvente através da membrana. Mas a adsorção preferencial do solvente efetivamente reduz o diâmetro do capilar e evita a passagem das moléculas do soluto.

O fator mais importante na diálise de eletrólitos é o comportamento eletroquímico da membrana. Membranas de nitrato de celulose, por exemplo, têm sido estudadas intensamente; estabeleceu-se que os grupos acídicos situados no esqueleto da membrana impõem uma carga negativa na mesma, a qual então repele os ânion.

Uma vez que a manutenção da neutralidade elétrica demanda igual número de íons positivos e negativos em cada lado da membrana, a restrição sobre a permeabilidade do ânion impede diretamente a difusão de cátions para o solvente puro.

A mesma perda de permeabilidade do eletrólito resulta se a membrana se torna positivamente carregada devido à adsorção de grupos fortemente positivos tais como proteínas e corantes. Colódio, pergaminho e membranas de celulose sempre são negativas, mas membranas de gelatina e proteínas são positivas ou negativas dependendo das condições.

Efeitos eletroquímicos são principalmente responsáveis pela diferença entre a velocidade de difusão livre dos íons e da velocidade de difusão através de membranas. As duas velocidades de difusão são geralmente semelhantes para íons monovalentes, mas diferem muito para os íons polivalentes.

A complicação das forças químicas que surgem nas membranas é bem demonstrada nas chamadas *membranas de precipitados*. Estas são preparadas por precipitação direta de uma substância dentro dos poros grandes de um filme ou pela deposição cuidadosa do precipitado para formar um filme. Estas membranas são impermeáveis aos íons em solução, os quais são comuns ao precipitado ou formam um composto insolúvel com um íon do precipitado. Exemplo bem conhecido é o da membrana de *ferrocianeto de cobre*, a qual é impermeável a ambos componentes: cobre e ferrocianeto, mas deixam passar vários íons pequenos e várias moléculas pequenas de solventes.

A simplicidade do processo de diálise entusiasmou as investigações diretamente direcionadas para a preparação de membranas sintéticas com maior seletividade que as conhecidas membranas naturais. A necessidade de melhoria era premente. Diálise com pergaminhos e membranas animais é usualmente muito eficiente para certas separações, mas lhe faltam versatilidade e controle da permeabilidade.

◆ Membranas naturais não podem ser usadas nas dimensões e formatos desejados, nem sempre têm resistência mecânica para resistir pressões hidrostáticas. Estas dificuldades foram vencidas com êxito pela preparação de membranas sintéticas de porosidade e permeabilidade variadas, mas ainda continuam sendo aperfeiçoadas.

### 3.3.1 Histórico

No decorrer dos últimos anos, uma série de filmes plásticos apareceu no mercado visando substituir o celofane, dentre os quais se destacaram o polietileno, polipropileno e o poliéster. O celofane constitui-se numa embalagem ímpar, atendendo de forma inigualável as exigências do mercado quanto à qualidade e confiabilidade. Dentre as vantagens que o filme do celofane apresenta destacam-se as seguintes:

◆ Permite ampla faixa de uso quanto à temperatura, não se deteriorando antes de 100 °C;

◆ Possui baixa absorção de eletricidade estática, característica de suma importância na diminuição da atração e fixação de poeira, principalmente nas embalagens de produtos alimentícios. (Propriedade não encontrada nos outros filmes);

◆ Possui baixo coeficiente de atrito, proporcionando excelente rendimento no empacotamento;

◆ Possui dureza natural ajustável. Pode ser aquecido até 110 °C e mantido essa temperatura por mais de uma hora, sem qualquer mudança em sua cor, mantendo a qualidade do produto;

◆ Permite excelente qualidade de impressão;

◆ Possui alta transparência, brilho, resistência, durabilidade e estabilidade, fatores ideais para a embalagem de um produto com alto apelo de vendas;

- ◆ Facilita a laminação e extrusão com outros filmes, permitindo a obtenção de uma barreira;
- ◆ Não é afetado por solventes orgânicos, ácidos e hidróxidos;
- ◆ Transparência cristalina e brilhante. É inodoro e incolor;
- ◆ Devido à sua estrutura o celofane é impermeável às graxas, óleos, pós, gases, bactérias e germes. Por ser impermeável aos gases, é utilizado para preservar alimentos.

O celofane utilizado neste trabalho foi da Celosul – Cooperativa dos Trabalhadores da Indústria Matarazzo de Embalagens. Na tabela 4 estão as gramaturas do celofane e na Tabela 5 os tipos com suas respectivas características e aplicações.

**Tabela 4 – Gramaturas**

g/ m <sup>2</sup>	Rendimento m <sup>2</sup> / kg	Espessura (μ)	Obs:
30	33,3	21	-
35	28,6	24	-
40	25,0	27	-
45	22,2	30	-
50	20,0	33	-
55	18,2	37	-
60	16,7	42	Folha dupla 30 x 30 cm
70	14,3	48	Ou 35 x 35 cm

**Tabela 5 – Alguns tipos de celofane comerciais**

TIPOS	CARACTERÍSTICAS	EMPREGOS
PT	Permeável à umidade, excelente barreira para gases, óleos, gorduras e poeira.	Todos usos de embalagens simples que não necessitam proteção contra umidade Diálise
MSAT	Impermeável à umidade. Termosoldável em ambas as faces	Todos usos que necessitam uma boa proteção contra umidade
MSATL	Semi-impermeável. Termosoldável somente em uma face.	Complementação com outro filme de celofane ou outro material – polietileno e alumínio.
MATL	Impermeável à umidade não termosoldável	Mesmo uso acima, porém em embalagens que não necessitam selabilidade na película de celulose.
PTPEG	Mesmas características do PT, porém com formulação especial.	Fabricação de fitas auto-adesivas.
PTC	Mesma característica do PT, porém colorido.	Embalagens decorativas.

**CAPITULO IV**  
**METODOLOGIA**

#### 4.1 A escolha da Membrana

Membranas semipermeáveis são barreiras finas as quais permitem a passagem de um ou mais constituintes, mas oferecem alta resistência à passagem de outros componentes da solução. Considerações práticas aconselham que as membranas sejam as mais finas possíveis, tenham grande área superficial e sejam seletivas quanto à passagem de solutos<sup>[2]</sup>.

Decidiu-se assim selecionar as membranas catiônicas Nafion 324, da Dupont, e Ionac MC-3470XL, da Sybron Chemicals Inc. Também de forma exploratória realizaram-se alguns experimentos com acetato de celulose (*celofane*), por ser um material de fabricação no país, de fácil aquisição, baixo custo e já muito conhecido, com ótimas propriedades como resistência mecânica e tolerância excepcional aos ácidos e aos hidróxidos. O papel celofane usado foi o tipo PT, da Coopercel.

##### 4.1.2 A cela

A cela usada neste trabalho constitui-se de um cilindro de vidro pyrex, transparente, com a membrana fixada num dos extremos por meio de adesivo e com reforço de um anel plástico. Para conter a solução receptora usou-se um copo de vidro, comumente encontrado na vidraria dos laboratórios de química.

Foram montadas oito celas para diálise, cujo esquema apresenta-se na Figura 11. Na Tabela 6 encontram-se as membranas usadas e as respectivas dimensões. As celas permitem agitação mecânica no dialisador e magnética no receptor.

Tabela 6 - Montagem das Celas para a Diálise

Cela	Diâmetro (cm)	Altura (cm)	Membrana	Área (cm <sup>2</sup> )	Massa (mg)	Área Específica (mg / cm <sup>2</sup> )
A, B, C	5,4	10,4	Ionac MC-3470XL	22,90	1840	80,35
D, E, F	7,5	10	Nafion - 324	44,00	1890	42,79
G, H	4,5	17	Celofane	15,90	67,5	4,24

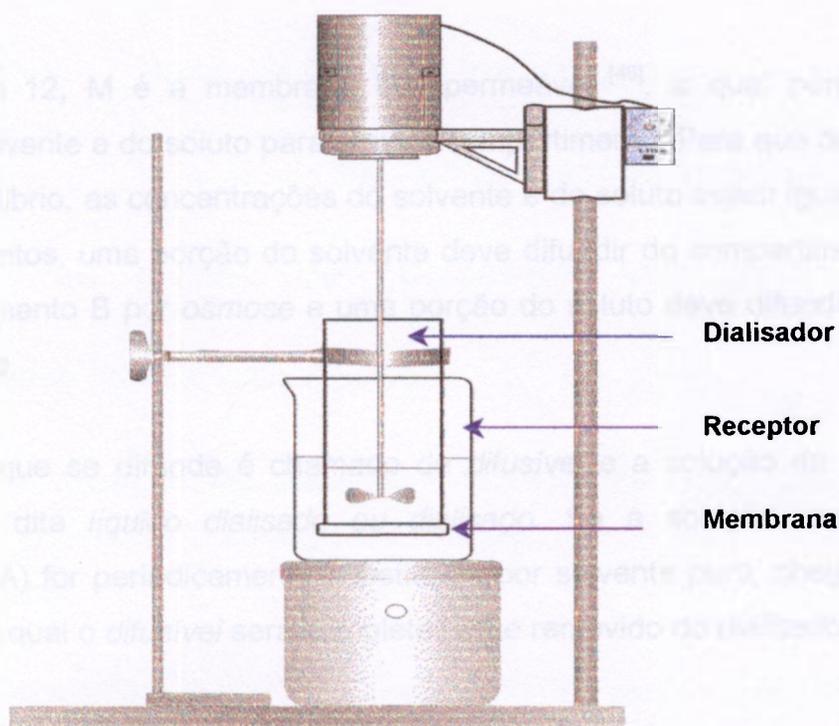


Figura 11 - Esquema das celas de diálise sob agitação

Imaginando-se uma cela na qual dois compartimentos são separados por uma membrana, como mostrado na Figura 12, colocando-se no compartimento A solventes puros (água, p.ex.) e no compartimento B um soluto, a tendência é que os íons e moléculas do soluto vençam a barreira da membrana (M), migrando para o solvente puro (água). Em contrapartida, o solvente puro também migra para o compartimento B (soluto).

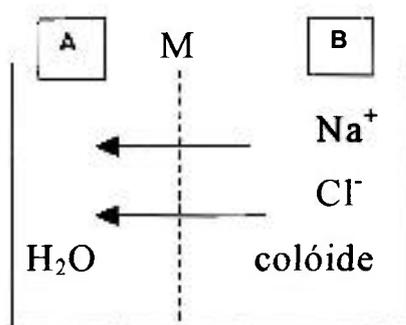


Figura 12 - Esquema de uma Cella para Diálise

Na Figura 12, M é a membrana semipermeável <sup>[48]</sup>, a qual permite a passagem do solvente e do soluto para o outro compartimento. Para que no final, ao atingir o equilíbrio, as concentrações do solvente e do soluto sejam iguais nos dois compartimentos, uma porção do solvente deve difundir do compartimento A para o compartimento B por *osmose* e uma porção do soluto deve difundir de B para A por *diálise*.

O soluto que se difunde é chamado de *difusível* e a solução da qual o soluto migra é dita *líquido dialisado ou dialisado*. Se a solução receptora (compartimento A) for periodicamente substituída por solvente puro, chega-se a uma situação na qual o *difusível* será completamente removido do *dialisado* <sup>[2]</sup>.

## 4.2 Parte Experimental

Para o desenvolvimento deste trabalho necessitou-se adaptar as metodologias analíticas na determinação de concentração e grau de pureza das terras raras. No início realizaram-se vários experimentos exploratórios de diálise.

### 4.2.1 Materiais e Reagentes

- **Cloretos mistos de Terras Raras:** Mistura natural de todas as terras raras proveniente da industrialização da monazita brasileira. Origem NUCLEMON, São Paulo;

- **Carbonato de terras raras (LCC, low cerium carbonate):** Mistura de carbonatos de terras raras empobrecida em cério, produzida também pela Nuclemon. O IPEN dispõe de um estoque deste material;
- **Ácido oxálico**, p.a (Merck S. A);
- **Cela de vidro** : Cilindros de vidro pyrex, transparente, com a membrana fixada num dos extremos por meio de adesivo e com reforço de um anel plástico. Construídas com auxílio do setor de vidraria na Divisão de Infra-Estrutura e Oficina (IEO) do IPEN;
- **Membranas:** Nafion 324 da Dupont (catiônica)  
  
Ionac MC-3470XL Sybron Chemicals Inc (catiônica).  
  
Celofane Tipo PT Coopercel Ind. Matarazzo – Celosul.

#### 4.2.2 Equipamentos para Controle Analítico

- **Lâmpada Infra-vermelha:** marca PHILIPS DO BRASIL LTDA, 250 W, da Divisão de Tecnologia Química (MQT) do IPEN, para secagem dos compostos.
- **Mufla:** FONITEC, modelo 1913, para calcinação dos compostos de terras raras a óxidos (determinou-se a concentração de terras raras totais nas diversas frações por gravimetria, segundo o procedimento Ipen-QI-053).
- **Espectrômetro de Emissão c/ fonte de Plasma Induzido (ICRP-OES):** Espectrômetro com tocha axial, modelo Spectroflam M120 E , para análise das soluções de terras raras provenientes do fracionamento.
- **Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (WDXRF):** RIX3000 Rigaku, para análise de fluorescência de Raios-X dos óxidos de terras raras

### 4.3 Tratamento do Carbonato de Terras Raras

Fez-se a transformação do carbonato de terras raras (LCC) em cloretos, adicionando-se ácido clorídrico 6 M a quente, em pequenas porções, sob agitação. Filtrou-se a solução para separação de algum resíduo. Neutralizou-se o excesso de acidez com solução de hidróxido de amônio diluído. Precipitaram-se as terras raras com solução de ácido oxálico, a quente, filtrou-se e lavou-se o precipitado com solução de ácido oxálico 3%. Secou-se o precipitado e calcinou-se em mufla, a 900 °C por 2 horas, obtendo-se os óxidos. Estes foram dissolvidos com ácido clorídrico 3 M.

Prepararam-se também soluções de sulfato e nitrato de terras raras usando-se o LCC. As soluções estoque tinham 50 g L<sup>-1</sup> em terras raras totais.

### 4.4 Cloretos Mistos de Terras Raras

Usando-se a solução de estoque de cloretos de terras raras preparou-se, inicialmente, uma solução de concentração 17,2 g L<sup>-1</sup> em terras raras e ajustou-se para pH 1 com ácido clorídrico.

### 4.5 Fracionamento

Retira-se uma alíquota de 100 a 200 mL que é colocada no compartimento dialisador. No compartimento receptor coloca-se um volume conhecido de água desionizada. Quando realizados experimentos com agitação ligam-se os dois agitadores. Inicia-se a diálise e faz-se o controle da permeação dos íons para o compartimento receptor em função do tempo, qualitativamente, por precipitação com ácido oxálico, retirando-se frações do dialisado.

Otimizado o tempo de diálise, separa-se a solução receptora e coloca-se novo volume de água no compartimento receptor para obtenção de uma segunda fração. Precipita-se a solução dialisada com ácido oxálico 15%, filtra-se e seca-se a massa em lâmpada infra-vermelha. Calcina-se o oxalato, em mufla, a 900 °C por 2 horas para obtenção dos óxidos de terras raras.

#### 4.6 Estudos Preliminares

Inicialmente os estudos tinham como objetivo verificar o meio ácido adequado para a diálise e conhecer o comportamento da difusão das terras raras nos meios clorídrico, nítrico e sulfúrico em diferentes concentrações dos respectivos ácidos. Usando-se as celas já descritas (Tabela 6) fizeram-se os experimentos iniciais sem agitação, à temperatura ambiente. As frações coletadas foram transformadas em oxalatos e estes calcinados a óxidos de terras raras, como já descrito.

O tempo de diálise, a concentração das terras raras e acidez foram determinados a partir dos parâmetros estudados. Para cada fração dialisada a primeira observação foi a cor dos óxidos, a qual indica se houve fracionamento. Usou-se também o teste da fluorescência na pérola bórax para identificação de algumas terras raras, conforme apresentado na Tabela 7.

**Tabela 7 - Identificação das Terras Raras Usando Pérola de Bórax**

Elemento	Fluorescência
Ce	Azul
Sm	Amarelo – avermelhado
Eu	Vermelho forte
Gd	Amarelo – laranja
Dy	Amarelo intenso
Tm	Violeta – azulado
Ho	Amarelo fraco

\* La, Pr, Er, Tb, Lu não apresentaram fluorescência. O cério é o único elemento do seu grupo que fluoresce.

- **Diálise com a Membrana Ionac MC – 3470:** Montaram-se três celas de diálise (A, B e C). No compartimento dialisador colocou-se a solução de terras raras, enquanto no compartimento receptor adicionou-se água desionizada.
- **Diálise com a Membrana Nafion – 324:** Montaram-se três celas de diálise (D, E, e F).

- **Diálise com a Membrana Celofane – PT:** Neste experimento montaram-se duas celas de diálise (G e H).

#### **4.7 – Estudo do Fracionamento das Terras Raras**

Para um estudo mais detalhado do fracionamento das terras raras, optou-se por trabalhar inicialmente com cloretos de terras raras, pH 1, nas diferentes celas, pois esta solução, de acordo com os resultados dos estudos preliminares, apresentou condições para a diálise. Outras condições foram experimentadas como usar soluções de terras raras na forma de nítrica, sulfúrica a 1 M, clorídrica a 4 M e finalmente foi estudada a diálise com cloretos de terras raras a pH 4.

## **CAPITULO V**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 5.1 Comportamento da Diálise Usando a Membrana Ionac MC - 3470XL

### 5.1.1 Experimentos Exploratórios

Usando-se um sistema constituído por um compartimento dialisador e por um compartimento receptor separados por uma membrana semipermeável, estudou-se o comportamento de diálise das terras raras. Utilizaram-se as membranas celofane, Nafion e Ionac para o fracionamento.

Nestes experimentos preliminares estudou-se o comportamento de diálise das terras raras nos meios clorídrico, sulfúrico e nítrico. Cloretos de terras raras a pH 1 e em meio ácido clorídrico 4 M e sulfato de terras raras em meio sulfúrico até 1 M foram usados neste trabalho. Procurou-se observar o comportamento da difusão das terras raras para cada meio ácido, em função da concentração das terras raras, pH, tempo de diálise e da cor do óxido obtido, nas frações recolhidas.

Uma observação importante é que no meio nítrico as terras raras não foram passíveis de diálise. Realizaram-se vários experimentos neste meio, não se obtendo sucesso em dialisar as terras raras na forma de nitrato. Por esse motivo não consta na Tabela 8 qualquer dado referente à diálise neste meio ácido.

**Tabela 8 – Estudo Preliminar da Diálise Usando a Membrana Ionac**

Celas	Soluções de TR no dialisado	Tempo de Diálise (h)	Fração (N <sup>o</sup> )	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no dialisado (mg)	Cor do R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bege
A	HCl – 4 M	72	1	25	Escuro
A	HCl – 4 M	48	2	36	Claro
A	HCl – 4 M	48	3	41	Claro
A	HCl – 4 M	48	4	52	Claro
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	72	1	16	Claro
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	48	2	32	Claro
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	48	3	30	Claro
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	48	4	27	Claro
C	Cloreto – pH 1	72	1	22	Escuro
C	Cloreto – pH 1	48	2	35	Escuro
C	Cloreto – pH 1	48	3	49	Claro

Solução no compartimento dialisador: 150 mL, 50 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (para cada experimento).  
Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada para cada fração.

Neste experimento exploratório procurou-se observar a concentração ácida adequada para realização da diálise em relação ao tempo e a cor do óxido de cada fração, verificando-se a mudança de cor no decorrer dos experimentos com cada membrana.

Conforme se observa na Tabela 8 apenas a primeira fração foi recolhida com 72 horas de diálise seguido com outras frações retiradas em cada 48 horas.

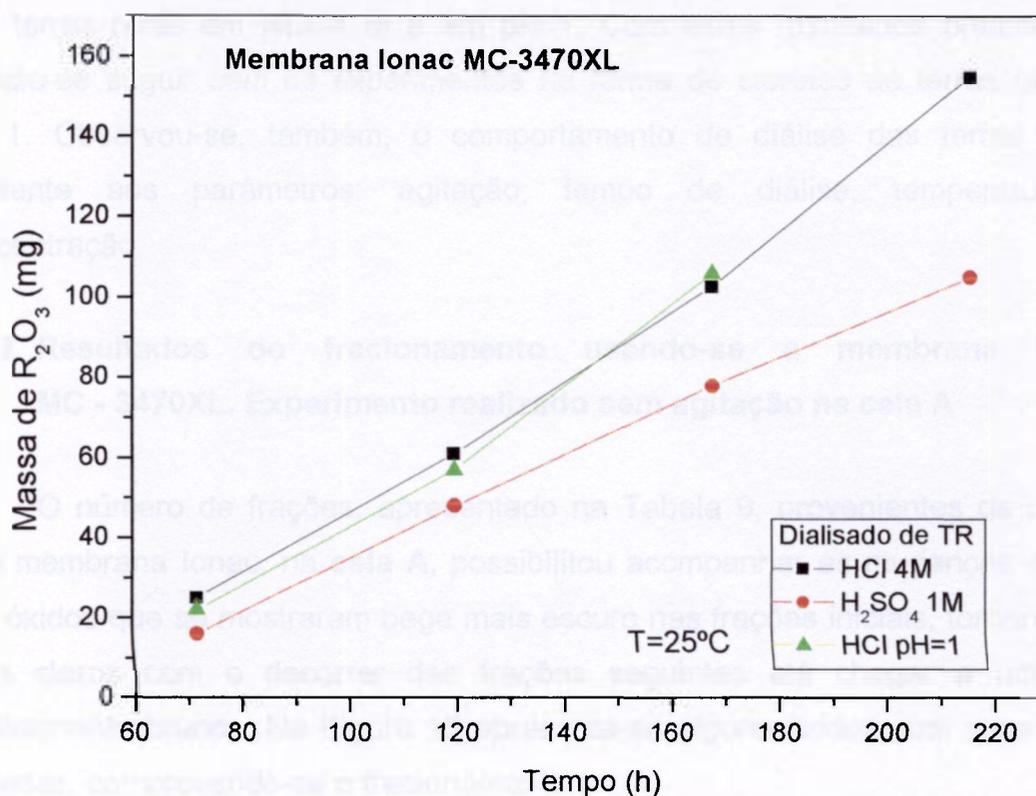
Na figura 13 verifica-se que nas primeiras frações os óxidos apresentaram uma cor bege escura e mudaram a cor para um bege cada vez mais claro à medida que se aumentava o número de frações recolhidas.



**Figura 13 - Frações dos óxidos de terras raras retirados na diálise das terras raras em meio clorídrico pH 1**

Pelos resultados obtidos até o momento, observaram-se os melhores resultados de diálise com solução de terras raras no meio HCl 4 M e solução clorídrica de pH 1. Na Figura 14 pode-se verificar com mais detalhes esta primeira observação.

Feito teste pela irradiação ultravioleta (lâmpada) na perla de bórax para identificação das terras raras nas frações retiradas na diálise, verificando apenas a fluorescência azul que identifica a presença do cério.



**Figura 14 – Comportamento de algumas frações das terras raras pela membrana Ionac em relação à diálise nos meios clorídrico e sulfúrico**

Observa-se na Figura 14 que em até 120 h a diálise ocorre de forma semelhante nas três concentrações ácidas, diminuindo o rendimento no decorrer do tempo para o meio sulfúrico. A diálise em HCl 4 M e em cloretos de terras raras em pH 1 mostrou um rendimento semelhante até 170 horas pela soma das massas de cada fração recolhida.

Aparentemente, a mudança na cor dos óxidos e o comportamento da diálise apresentada na Figura 14 no experimento usando a membrana Ionac indica a possibilidade de um fracionamento dos elementos de terras raras.

As condições apresentadas até o momento indicam a viabilidade de diálise das terras raras em HCl 4 M e em pH 1. Com estes resultados preliminares decidiu-se seguir com os experimentos na forma de cloretos de terras raras a pH 1. Observou-se, também, o comportamento de diálise das terras raras referente aos parâmetros: agitação, tempo de diálise, temperatura e concentração.

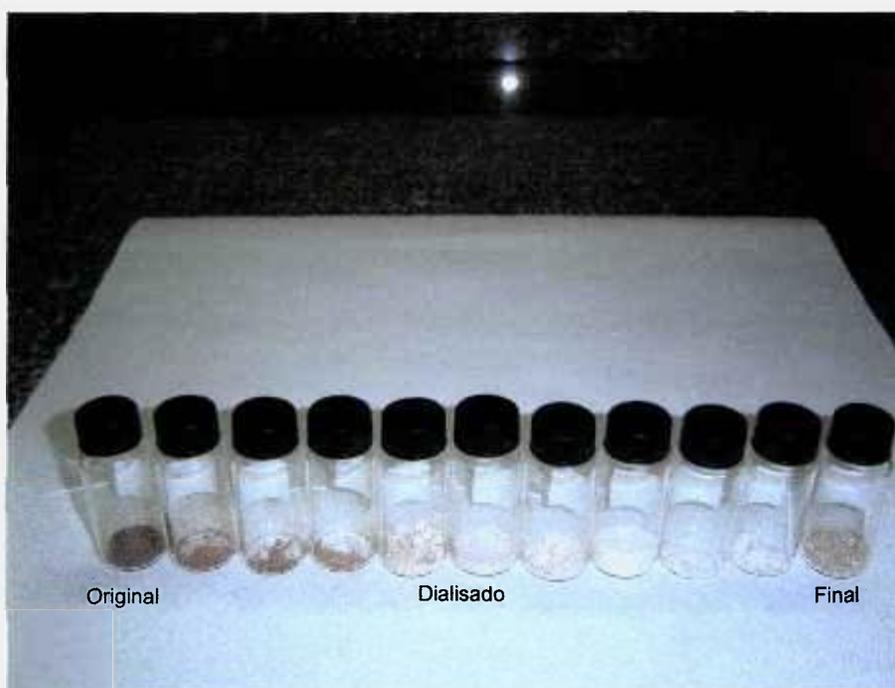
### 5.1.2 Resultados do fracionamento usando-se a membrana Ionac MC - 3470XL. Experimento realizado sem agitação na cela A

O número de frações, apresentado na Tabela 9, provenientes da diálise com membrana Ionac, na **cela A**, possibilitou acompanhar as mudanças de cor dos óxidos que se mostraram bege mais escuro nas frações iniciais, tornando-se mais claros com o decorrer das frações seguintes até chegar a uma cor praticamente branca. Na Figura 15 apresenta-se alguns óxidos com suas cores variadas, comprovando-se o fracionamento.

**Tabela 9 - Fracionamento das Terras Raras na cela A – Membrana Ionac**

Frações (Nº)	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dialisado (mg)	Frações (Nº)	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dialisado (mg)
1	22	11	117
2	35	12	242
3	92	13	500
4	199	14	122
5	208	15	52
6	183	16	60
7	225	17	20
8	172	18	20
9	286	19	27
10	114	20	62

Para cada experimento: Solução no compartimento dialisador: 150 mL e 50 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada para cada fração.  
Tempo de diálise para cada fração: 48 h.



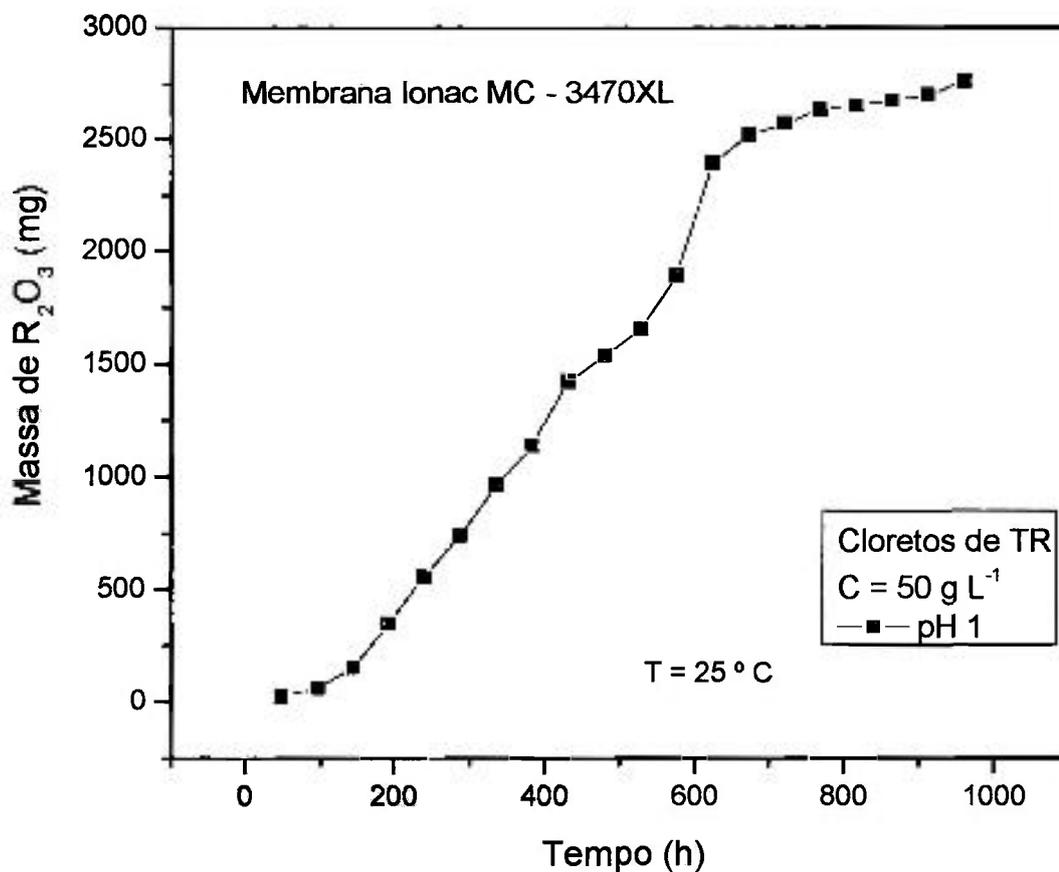
**Figura 15 – Frações dos óxidos de terras raras obtidas na diálise usando-se a membrana Ionac**

Tais resultados demonstram uma grande diferença nas massas dialisadas de cada fração em relação ao tempo de diálise que foi o mesmo (48 h), efeito já observado nos estudos exploratórios.

Observou-se também que o volume final do dialisado na cela teve um aumento de 30 mL em relação ao volume original. Em consequência, o pH da solução de terras raras no dialisador variou, tendo-se de acertar o valor do pH esporadicamente para que este se mantivesse em pH 1.

O efeito de mudança de pH, já mencionado na revisão da literatura, acontece devido ao fenômeno de osmose que ocorre juntamente com a diálise, fenômeno observado ao se verificar um aumento de volume da solução dialisadora.

Na Figura 16 apresenta-se o comportamento da diálise das terras raras usando-se membrana Ionac, em pH 1 e 25 °C. Dialisaram-se neste experimento 2759,54 mg de  $R_2O_3$ , com um rendimento de 36,8 %.



**Figura 16 – Comportamento da diálise das terras raras sem agitação usando a membrana Ionac MC – 3470XL. Frações em cada 48 h de diálise**

Na Figura 16 observa-se a diminuição do rendimento no final da diálise até que não ocorreu mais a difusão das terras raras pelas membranas. A duração do experimento foi de 960 h com frações retiradas em cada 48 h. No entanto, os pontos que indicam cada fração dialisada, mostram a possibilidade de fracionamento.

Por meio dos resultados analíticos por espectrometria de emissão (plasma), apresentados na Tabela 10, nota-se a diferença na massa de alguns dos elementos em cada fração.

**Tabela 10 - Análise elementar para o experimento feito com a membrana Ionac MC – 3470XL (Tabela 9). Espectrometria de emissão c/ fonte de plasma induzido.**

Fração nº	La (mg)	Ce (mg)	Nd (mg)	Ho (mg)	Pr* (mg)	Y* (mg)
<b>Original</b>	<b>780</b>	<b>351</b>	<b>540</b>	<b>2,4</b>	<b>178,5</b>	<b>43,8</b>
1	3,8	3,1	3,2	0,02	1,5	0,03
2	17,8	5,4	4,1	0,50	1,3	0,26
3	40,1	13,4	5,2	0,08	6,0	0,16
4	41,3	16,9	8,9	0,02	11,4	0,05
5	10,8	7,5	8,6	0,04	9,9	0,13
6	15,0	6,0	11,0	0,05	9,9	0,13
7	82,0	33,7	62,0	0,20	12,7	0,31
8	64,0	25,9	48,8	0,15	8,5	0,23
9	93,5	36,1	70,5	0,30	11,5	0,40
10	40,0	16,3	30,4	0,10	6,0	0,18
11	5,6	22,2	37,9	0,02	1,8	0,02
12	6,6	21,5	44,2	0,03	1,9	0,06
13	103,5	41,5	78,5	0,25	13,2	0,38
14	44,9	16,3	31,8	0,10	5,8	0,15
15	17,8	6,1	12,0	0,05	1,4	0,07
16	21,0	7,9	15,2	0,03	3,3	0,08
17	7,8	3,8	6,10	0,06	2,0	0,06
18	6,9	4,9	5,60	0,25	2,6	0,12
19	17,3	6,5	12,8	0,09	3,2	0,10
20	21,3	8,2	16,0	0,06	3,9	0,12
<b>M. Residual</b>	<b>119,0</b>	<b>47,8</b>	<b>27,2</b>	<b>-</b>	<b>60,7</b>	<b>40,76</b>

\* Resultado de análise do Praseodímio e Ítrio foram semiquantitativos.

A Tabela 10 mostra que o elemento hólmio de massa menor foi totalmente dialisado. O elemento neodímio teve um rendimento de 95%, enquanto lantânio e cério foram dialisados 85%. Entretanto, o praseodímio dialisou 65% e o ítrio apenas 10%.

Portanto, nestes primeiros experimentos, mostrou-se que é possível fracionar as terras raras pelo método de diálise.

### 5.1.3 Experimento com Agitação na Cella C - Membrana Ionac MC 3470XL

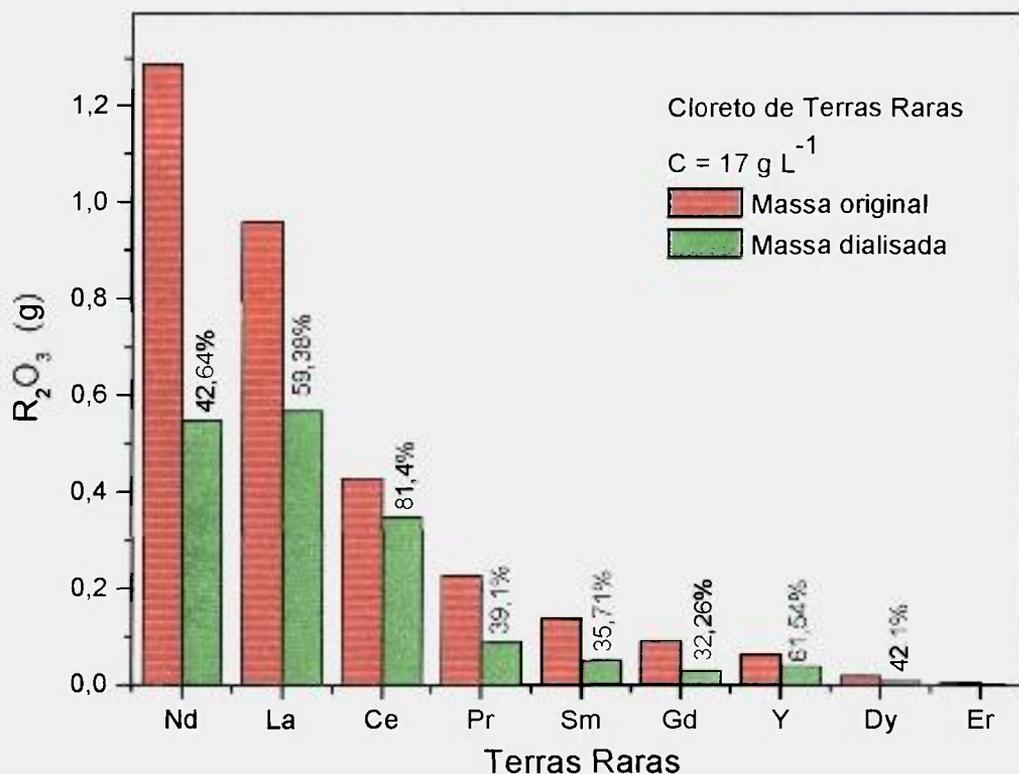
Na **cella C** adicionou-se solução de cloreto de terras raras, pH 1, de concentração de  $17,2 \text{ g L}^{-1}$ . Após 240 horas do experimento com agitação, observou-se que não mais ocorria diálise, embora ainda tenham sido encontradas terras raras no compartimento dialisador. Na Tabela 11 apresentam-se os resultados obtidos pela análise por fluorescência de raios-x nos óxidos obtidos das soluções recolhidas.

**Tabela 11 - Resultados de Análise Elementar por Fluorescência Raios-X, Cella C, Membrana Ionac MC 3470XL em meio clorídrico, pH 1**

Elemento	Massa de $\text{R}_2\text{O}_3$ (g)		
	Sol. Original Massa (g)	Dialisado Massa (g)	Não dialisada Massa (g)
Nd	1,29	0,55	0,74
La	0,96	0,57	0,39
Ce	0,43	0,35	0,08
Pr	0,23	0,09	0,14
Sm	0,14	0,05	0,09
Gd	0,093	0,03	0,063
Y	0,065	0,04	0,025
Dy	0,019	0,008	0,011
Er	0,004	0,004	-

Compartimento dialisador: 200 mL,  $17,2 \text{ g L}^{-1}$  em  $\text{R}_2\text{O}_3$   
 Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada em cada fração.  
 Massa do óxido obtido da solução dialisada = 1,7 g  
 Massa do óxido obtido da solução residual no dialisador = 1,54 g

Não se observou diferença entre as massas nos sistemas sob agitação e sem agitação. Cabe aqui ressaltar que o pH inicial da solução subiu para pH 4, ao término da diálise, notando-se um aumento do volume de 100 para 120 mL da solução de cloreto de terras raras na cella dialisadora. No gráfico da Figura 17 apresentam-se dados referentes ao fracionamento das terras raras na cella C.



**Figura 17 – Fracionamento das terras raras em pH 1, com agitação, na cela C, usando-se membrana Ionac MC 3470XL**

A partir dos dados obtidos por fluorescência de raios-x, apresentados na Tabela 11 e na Figura 17, pode-se verificar o fracionamento de algumas das terras raras. O elemento érbio, que tinha uma pequena quantidade em massa foi totalmente dialisado. Enquanto nota-se a passagem pela membrana de mais de 50% dos elementos como lantânio, ítrio e cério.

Da massa original, 3,44 g do  $R_2O_3$ , não foram consideradas as massas das impurezas encontradas no resultado de análise por fluorescência de raios-x na solução dialisadora. Por esse motivo, a massa total de terras raras na solução foi 3,231 g sendo dialisados 52,6 % desta massa pela membrana Ionac.

#### **5.1.4 Experimento sem agitação na Cella C usando-se a membrana Ionac MC 3470XL. Efeito do pH**

Sabe-se que o pH é um fator significativo para a disponibilidade de íons solúveis no fracionamento das terras raras. Entretanto, no que se refere à diálise pouco se conhece sobre as variáveis como as condições químicas da membrana (porosidade e características físico-químicas) que podem alterar a natureza e/ou mobilidade dos íons das terras raras.

Uma das dificuldades encontradas para comparação dos resultados é a escassez de trabalhos sobre este tema. No entanto, pela revisão bibliográfica sobre métodos de fracionamento das terras raras conheceu-se que um decréscimo no pH favorece a separação de alguns elementos das terras raras, e conseqüentemente seu transporte sob a forma de complexos ou "íons livres" <sup>[49]</sup>. Um aumento de pH pode resultar principalmente na precipitação das terras raras ou em hidrólise.

Algumas observações descritas em outros métodos de fracionamento das terras raras mostram a importância de se estudar, principalmente, a relação da formação de hidrólise de algumas das terras raras em pH 4, podendo-se fracionar outras que não hidrolisam. Por esse motivo escolheu-se este novo parâmetro para estudar o fracionamento das terras raras por diálise.

Desse modo, fez-se um novo experimento na **cella C**, adicionando-se solução de cloreto de terras raras, pH 4, de concentração de 17,2 g L<sup>-1</sup>. O experimento teve a duração de 280 horas até que não se observasse mais diálise. Na Tabela 12 apresentam-se os resultados obtidos pela análise por fluorescência de raios-x.

**Tabela 12 - Resultados de Análise elementar por Fluorescência Raios-X na cela C. Membrana Ionac MC-3470XL. Efeito do pH**

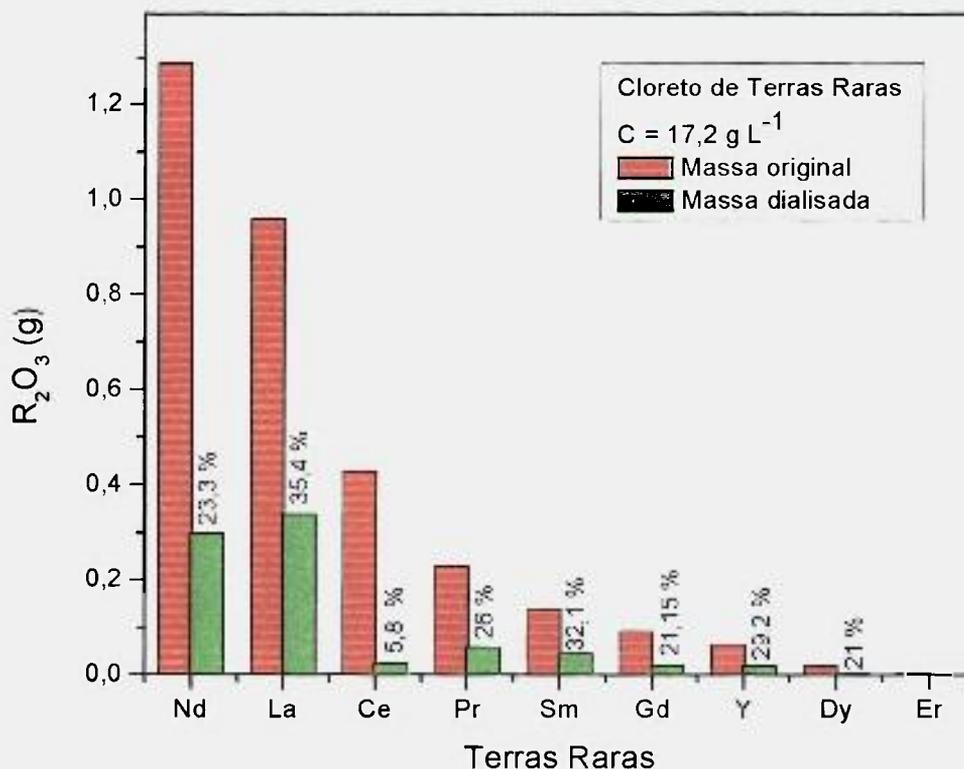
Elemento	Massa de R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)		
	Sol. Original Massa (g)	Dialisado Massa (g)	Não dialisada Massa (g)
Nd	1,29	0,30	0,99
La	0,96	0,34	0,62
Ce	0,43	0,025	0,405
Pr	0,23	0,06	0,17
Sm	0,14	0,045	0,095
Gd	0,093	0,02	0,073
Y	0,065	0,019	0,046
Dy	0,019	0,004	0,015
Er	0,004	-	0,004

Compartimento dialisador: 200 mL, 17,2 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada.  
 Tempo de diálise: 280 h  
 Massa do óxido obtido da solução dialisada = 0,81 g  
 Massa do óxido obtido da solução residual no dialisador = 2,42 g

Observou-se que a diálise das terras raras em pH 4 foi mais lenta. Durante a diálise manteve-se o pH acertando-se a acidez esporadicamente. Na solução original com 3,44 g foram reconhecidos por análise de fluorescência de raios-x 3,23 g de terras raras, sendo o restante, 0,21 g considerados como impurezas.

Dialisaram-se 0,81 g em óxidos de terras raras e 2,42 g dos óxidos não foram dialisados, obtendo-se 25 % de rendimento. Portanto com maior tempo de diálise, houve uma passagem bem mais lenta dos íons de terras raras em pH 4 do que em pH 1.

Na Figura 18 apresenta-se o comportamento da difusão das terras raras pela membrana Ionac, em pH 4. O gráfico representa, em porcentagem, a quantidade de terras raras dialisadas.



**Figura 18 – Fracionamento das terras raras em pH 4 usando membrana Ionac MC 3470XL**

Pelos resultados obtidos por fluorescência de raios-x, apresentados na Tabela 12, verifica-se que para a solução de terras raras em pH 4, o elemento érbio, cuja massa é irrisória, não dialisou. Os elementos neodímio e lantânio são facilmente dialisados pela membrana enquanto o cério dialisou apenas 5,8%. Em comparação com o experimento usando a solução de terras raras em pH 1 o elemento cério chegou a dialisar 86% do total contido na solução original.

Percebe-se pela Figura 18 que a quantidade de óxidos obtidos dos elementos de terras raras foi bem menor em relação ao experimento feito com cloretos de terras raras em pH 1, demonstrado na Tabela 11.

Os resultados mostram que quanto maior a concentração ácida da solução de terras raras mais rápida será a diálise e possivelmente ocorra a passagem total de alguns dos elementos como, por exemplo, o cério. Portanto, pode-se fracionar alguns elementos das terras raras usando a concentração ácida adequada com a membrana Ionac MC - 3470XL.

## 5.2 Comportamento da Diálise Usando a Membrana Nafion - 324

### 5.2.1 Experimentos Exploratórios

Neste experimento exploratório estudou-se o comportamento da diálise das terras raras nos meios HCl 4 M, em pH 1 e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M usando a membrana Nafion - 324. Também nestes experimentos não foi possível realizar a diálise na forma de nitrato de terras raras por não ocorrer a difusão das terras raras pela membrana neste meio ácido.

Na Tabela 13 apresentam-se os dados referentes à diálise das terras raras nos meios HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tabela 13 – Estudo Preliminar da Diálise Usando a Membrana Nafion - 324**

Celas	Soluções de TR no dialisado	Fração (N <sup>o</sup> )	Tempo de Diálise (h)	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no dialisado (mg)	Cor do R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bege
D	HCl – 4 M	1	72	15,3	Escuro
D	HCl – 4 M	2	48	30	Escuro
D	HCl – 4 M	3	48	23	Escuro
D	HCl – 4 M	4	48	44,4	Claro
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	1	72	12,5	Claro
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	2	48	18,8	Claro
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	3	48	18,8	Claro
E	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	4	48	24,3	Claro
F	Cloreto – pH 1	1	72	9,7	Escuro
F	Cloreto – pH 1	2	48	18,1	Escuro
F	Cloreto – pH 1	3	48	34	Escuro
F	Cloreto – pH 1	4	48	40,5	Claro

Solução no compartimento dialisador: 100 mL, 50 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (para cada experimento).  
Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada para cada fração.

Na Tabela 13 verifica-se que nas primeiras frações os óxidos de terras raras no meio HCl 4 M e cloreto pH 1 apresentaram uma cor bege escura e apenas na ultima fração obteve-se um óxido bege claro, enquanto em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M todas as frações têm cor bege clara.

Observa-se na Figura 19, usando a membrana Nafion - 324, que a diálise das terras raras em meio clorídrico é mais promissora. Vê-se pela figura que em até 120 h a solução das terras raras em meio HCl 4 M dialisou maior massa do que em pH 1.

No início, a diálise da solução de terras raras em meio sulfúrico ocorreu de forma semelhante ao meio clorídrico pH 1, porém no decorrer do experimento a diálise em meio sulfúrico decaiu e em meio clorídrico pH 1 teve um comportamento linearmente crescente acompanhando a diálise das terras raras em HCl 4 M.

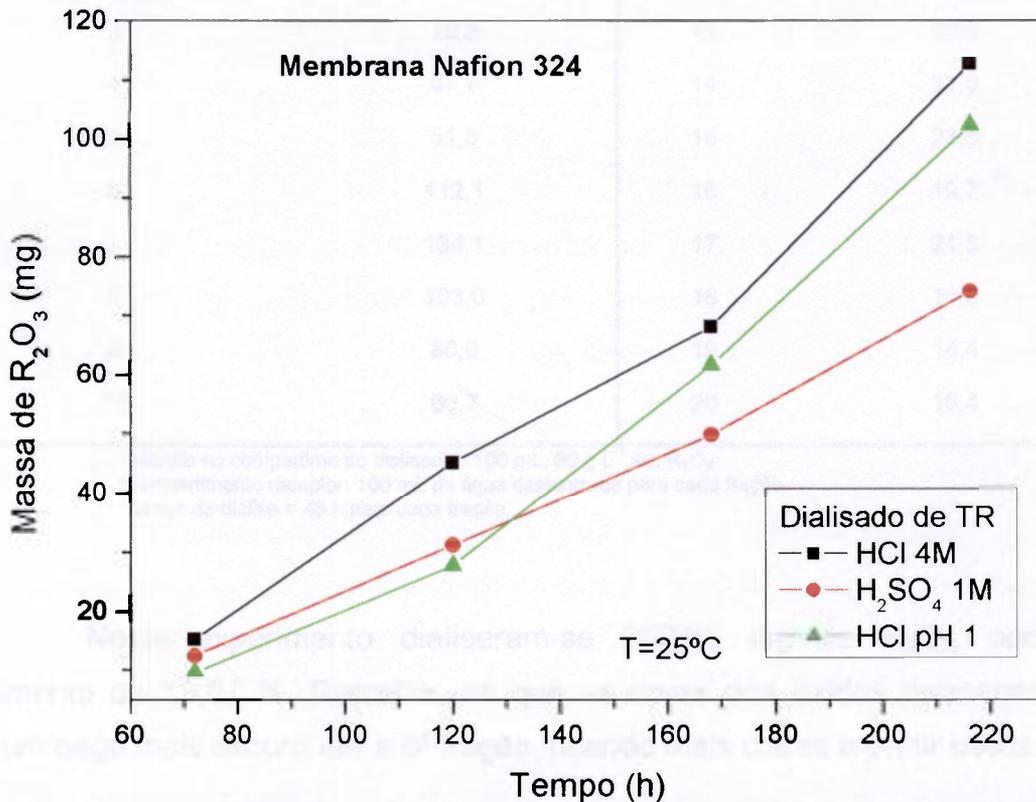


Figura 19 - Comportamento da diálise das terras raras pela membrana Nafion nos meios clorídrico e sulfúrico.

## 5.2.2 Resultados do Fracionamento Usando a Membrana Nafion – 324. Experimentos sem agitação

Depois de realizar os experimentos exploratórios optou-se por usar cloretos de terras raras nos estudos do fracionamento usando a membrana Nafion - 324.

Neste estudo foram observadas a variação do pH e a cor do óxido de terras raras. Manteve-se a solução de terras raras na temperatura ambiente.

Na tabela 14 apresentam-se os resultados usando-se a membrana Nafion, na cela D, à temperatura ambiente e sem agitação.

**Tabela 14 – Fracionamento das Terras Raras na Cella D – Membrana Nafion-324**

Fração (Nº)	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no dialisado (mg)	Fração (Nº)	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no dialisado (mg)
1	12,3	11	44,0
2	15,4	12	40,5
3	18,8	13	38,0
4	47,7	14	31,0
5	51,5	15	23,5
6	112,1	16	19,7
7	134,1	17	21,8
8	183,0	18	16,9
9	86,0	19	14,4
10	66,7	20	16,4

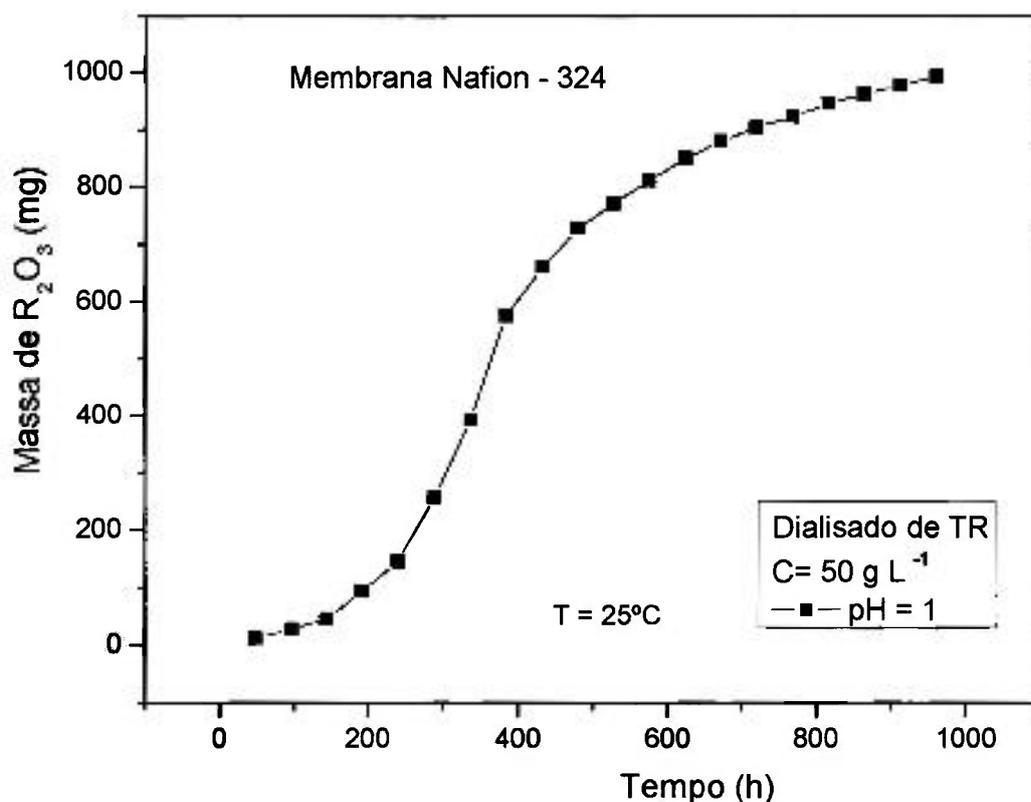
Solução no compartimento dialisador: 100 mL, 50 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada para cada fração.

Tempo de diálise = 48 h para cada fração.

Neste experimento dialisaram-se 982,65 mg de R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com um rendimento de 19,87 %. Percebeu-se que as cores dos óxidos permaneceram com um bege mais escuro até a 6ª fração, ficando mais claras a partir desta.

Observou-se que a diálise usando a Membrana Nafion, embora relativamente lenta, no entanto, mostrou eficiência no fracionamento das terras raras. Pela Figura 20 observa-se o comportamento da diálise das terras raras usando-se a membrana da Nafion 324.



**Figura 20– Fracionamento das terras raras por diálise sem agitação usando a membrana Nafion – 324 a pH 1 na cela B. Frações em cada 48 h de diálise**

Observa-se na Figura 20 que o comportamento da diálise usando a membrana Nafion – 324 é semelhante ao que foi obtido usando a membrana da Ionac MC - 3470XL.

Nas primeiras frações obteve-se um óxido bege escuro tornando-se cada vez mais claro, chegando a um óxido de terras raras branco com pontos castanhos. Realizou-se o teste da fluorescência da perola de bórax, nestas frações, apresentando apenas a cor azul identificando a presença do cério. A Figura 21 mostra as mudanças de cores das frações.



**Figura 21 - Frações dos óxidos de terras raras obtidas na diálise usando-se a membrana Nafion – 324**

A variação da cor dos óxidos de terras raras obtidas em cada fração indica a possibilidade de fracionamento. Entretanto, observa-se que a difusão das terras raras pela membrana Nafion – 324 é mais lenta em comparação com a membrana Ionac MC – 3470XL.

Observou-se que o volume final do dialisado teve um aumento de 10 mL em relação ao volume original. O pH da solução de terras raras no dialisador variou pouco, tendo-se de acertar o valor do pH apenas uma vez durante a diálise para manter o pH 1.

Na Tabela 15 apresentam-se os resultados de análise de cada elemento nas frações recolhidas como descritas na Tabela 14, por espectrometria de emissão (plasma).

**Tabela 15 - Análise elementar para o experimento feito com a membrana Nafion-324 (Tabela 14) por espectrometria de emissão c/ fonte de plasma induzido**

Fração	La (mg)	Ce (mg)	Nd (mg)	Ho (mg)	Pr * (mg)	Y * (mg)
<b>Original</b>	<b>520</b>	<b>234</b>	<b>360</b>	<b>1,57</b>	<b>119</b>	<b>28,6</b>
<b>1</b>	3,8	1,6	3,2	0,012	1,8	0,02
<b>2</b>	5,5	2,2	4,0	0,016	2,0	0,03
<b>3</b>	2,9	1,3	2,7	0,011	1,6	0,03
<b>4</b>	67,5	26,1	50,0	0,160	10,5	0,23
<b>5</b>	6,3	2,5	4,7	0,029	2,1	0,03
<b>6</b>	11,4	4,7	8,9	0,030	3,0	0,06
<b>7</b>	3,5	12,1	24,4	0,089	6,4	0,15
<b>8</b>	14,9	11,8	12,5	0,055	3,7	0,10
<b>9</b>	5,5	2,3	4,3	0,025	2,1	0,02
<b>10</b>	22,9	7,8	15,9	0,070	4,6	0,15
<b>11</b>	16,8	7,5	12,0	0,047	3,7	0,10
<b>12</b>	13,7	5,0	9,9	0,043	3,1	0,07
<b>13</b>	6,5	2,3	4,6	0,020	2,3	0,03
<b>14</b>	5,8	2,1	4,1	0,140	9,1	0,50
<b>15</b>	5,5	1,9	3,9	0,020	2,0	0,04
<b>16</b>	3,4	1,7	2,7	0,020	1,8	0,02
<b>17</b>	84,5	3,1	6,1	0,025	2,4	0,04
<b>18</b>	47,8	6,5	13,2	0,053	3,6	0,20
<b>19</b>	17,6	7,8	15,9	0,069	4,6	0,09
<b>20</b>	10,4	4,6	7,5	0,028	2,6	0,04
<b>M. Residual</b>	<b>163,8</b>	<b>119,1</b>	<b>141,5</b>	<b>0,608</b>	<b>46,0</b>	<b>26,65</b>

\* Resultado de análise do Praseodímio e Ítrio foram semiquantitativos.

Pode-se calcular pela Tabela 15 que os elementos lantânio, hólmio e neodímio dialisaram em torno de 60 % enquanto que 50% do elemento cério foram dialisados. O elemento ítrio dialisou apenas 7%.

Estes primeiros resultados com a membrana Nafion – 324 não indicam exatamente um fracionamento das terras raras como ocorreu nos experimentos com a membrana Ionac MC – 3470XL. Portanto fez-se com um outro experimento nas mesmas condições usando cloretos mistos de terras raras.

### 5.2.3 Experimentos realizados sem agitação na cela E usando a membrana Nafion-324

Os resultados na Tabela 16 indicam as massas de cada fração do experimento usando-se a membrana Nafion, na cela E, à temperatura ambiente e sem agitação. A solução dialisadora foi o cloreto misto de terras raras, 17 g L<sup>-1</sup> a pH 1.

**Tabela 16 – Fracionamento das Terras Raras na cela E Usando Membrana Nafion - 324**

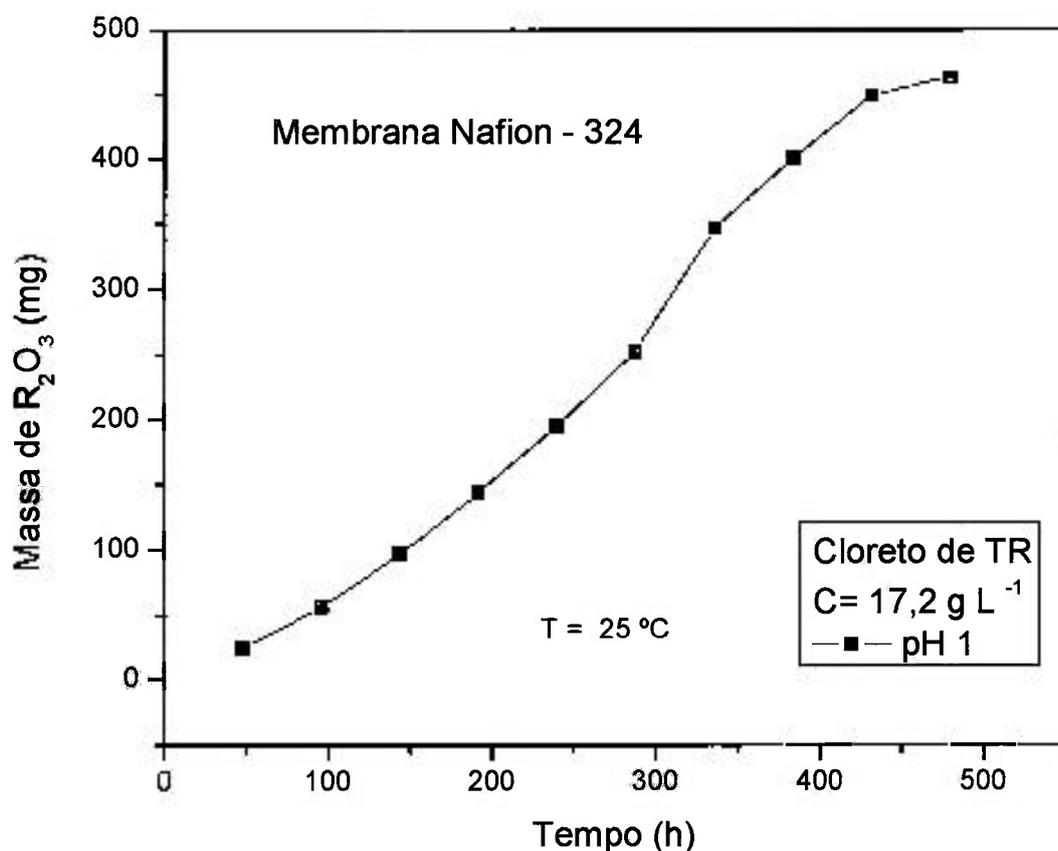
Fração N <sup>o</sup>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no dialisado (mg)	Fração N <sup>o</sup>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no dialisado (mg)
1	24,1	6	56,9
2	32,4	7	94,5
3	40,28	8	53,8
4	46,8	9	47,8
5	51,7	10	14,3

Solução no compartimento dialisador: 150 mL, 17,2 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada para cada fração.  
 Tempo de diálise = 48 h.

Neste experimento dialisaram-se 462,58 mg, com um rendimento de 17,92 %. O pH da solução no final da diálise passou para pH 4. O volume da solução na cela dialisadora aumentou de 150 para 170 mL devido ao fenômeno de osmose, já descrito anteriormente, sendo comprovado que isto também ocorre usando-se a membrana Nafion – 324.

Observou-se que ao aumentar o pH da solução, devido ao aumento do volume na cela dialisadora, vai diminuindo gradativamente a difusão dos elementos de terras raras em função do tempo de diálise, até não ocorrer mais a diálise. O comportamento da diálise sofre influência visível da variação do pH.

Na Figura 22 apresenta-se a curva de diálise das terras raras pela membrana Nafion – 324 com solução das terras raras variando de pH 1 a 4.



**Figura 22 – Fracionamento das terras por diálise sem agitação usando membrana Nafion – 324, na cela E. Frações em cada 48 h de diálise**

A Figura 22 mostra a diminuição da massa dialisada nos pontos que diferenciam cada fração em relação ao tempo de diálise. A Tabela 16 mostra a tendência da solução de terras raras não mais difundir pela membrana com o aumento do pH.

Na Tabela 17 apresentam-se os respectivos resultados de análises das frações obtidas como descrito na Tabela 16, por espectrometria de emissão (plasma).

**Tabela 17 - Análise elementar por espectrometria de emissão (plasma) das frações dialisadas com membrana Nafion – 324 na cela E**

Fração	La (mg)	Ce (mg)	Nd (mg)	Ho (mg)	Pr semi (mg)	Y semi (mg)
<b>Original</b>	<b>158,4</b>	<b>76,3</b>	<b>140</b>	<b>0,35</b>	<b>56,2</b>	<b>8,7</b>
<b>1</b>	6,5	4,8	4,7	0,028	2,3	0,05
<b>2</b>	8,5	5,6	6,0	0,038	2,6	0,07
<b>3</b>	9,1	6,1	7,5	0,034	2,6	0,08
<b>4</b>	11,8	7,8	8,5	0,036	2,6	0,10
<b>5</b>	13,2	8,9	9,8	0,035	2,8	0,09
<b>6</b>	16,2	0,6	12,0	0,049	3,5	0,09
<b>7</b>	24,5	16,0	17,9	0,060	8,3	0,16
<b>8</b>	13,6	0,9	10,0	0,030	2,8	0,09
<b>9</b>	12,5	7,8	8,6	0,030	2,8	0,10
<b>10</b>	4,6	1,5	3,1	0,012	1,6	0,02
<b>M. Residual</b>	<b>27,9</b>	<b>16,3</b>	<b>48,2</b>	-	<b>24,1</b>	<b>7,85</b>

O resultado de análise por espectrometria de emissão apresentada na Tabela 17 mostra que 82% do elemento lantânio dialisou, enquanto o cério dialisou 78,6% da massa do elemento. O neodímio 65,5% e o praseodímio 57% dialisaram-se. O hólmio foi totalmente dialisado, como aconteceu no experimento usando a membrana Ionac e o ítrio dialisou apenas 10% do total da massa do elemento.

Os valores na Tabela 17 indicam que as distribuições da massa do elemento em cada fração variam, devido ao aumento do pH da solução dialisadora que diminuiu a difusão das terras raras pela membrana. Confirma-se aqui, a influência do pH na diálise.

Neste estudo verifica-se a possibilidade do fracionamento de algumas das terras raras como o lantânio, hólmio e neodímio podendo-se separar de outros elementos como o ítrio.

#### 5.2.4 Experimento com agitação na cela F - Membrana Nafion-324

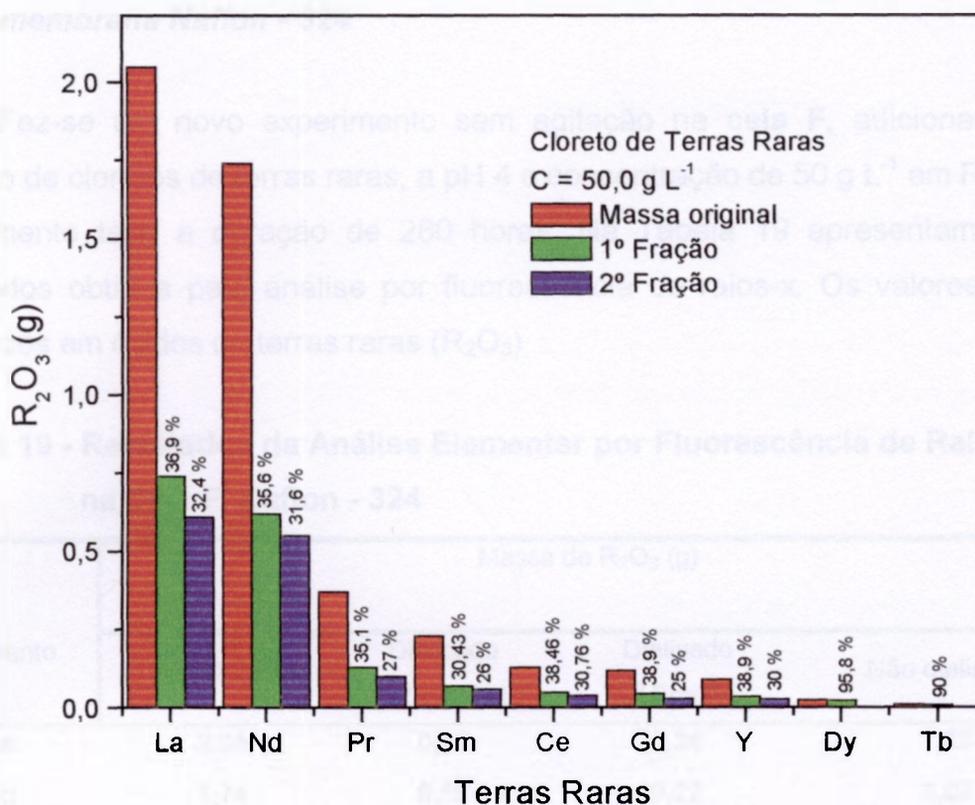
Os resultados da diálise apresentados na Tabela 18 referem-se aos experimentos realizados sob agitação com a membrana Nafion - 324, na **cela F**. Retiraram-se apenas duas frações, com intervalos de 360 horas cada fração, analisadas por fluorescência de raios-x.

**Tabela 18 - Resultados das frações dialisadas sob agitação. Análise por Fluorescência de Raios-X. Membrana Nafion – 324 na cela F**

Elemento	Massa de R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)			
	Sol. Original Massa (g)	Dialisado (1 <sup>o</sup> Fração)	Dialisado (2 <sup>o</sup> Fração)	Não dialisada Massa (g)
La	2,05	0,74	0,61	0,7
Nd	1,74	0,62	0,55	0,57
Pr	0,37	0,13	0,10	0,14
Sm	0,23	0,07	0,06	0,1
Ce	0,13	0,05	0,04	0,04
Gd	0,12	0,046	0,03	0,044
Y	0,09	0,035	0,027	0,028
Dy	0,024	0,023	-	-
Tb	0,01	0,009	-	-

Compartimento dialisador: 100 mL, 50 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada para cada fração.  
 1<sup>a</sup> fração: 1,72 g de R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 2<sup>a</sup> fração: 1,42 g de R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Fração residual: 1,62 g de R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os resultados por fluorescência de raios-x, apresentadas na Tabela 18, indicam que ocorreu migração total dos elementos térbio e disprósio. Cério, lantânio e neodímio foram dialisados mais de 50 %. A Figura 23 apresenta a percentagem dos elementos de terras raras dialisadas.



**Figura 23 – Fracionamento das terras raras em pH 1 usando membrana Nafion – 324. Resultados por Fluorescência de Raios-X**

No resultado de análise não se consideraram as impurezas contidas na solução dialisadora. Por esse motivo o total de massa de terras raras na solução foi de 4,8 g e foi dialisado um total de 3,14 g, correspondente a 65,5 % da massa de terras raras. Portanto 34,5% do  $R_2O_3$  não foram dialisados pela membrana Nafion – 324.

Realizou-se o experimento a pH 1, sendo periodicamente acertado o pH para que se mantivesse neste valor. O volume final da solução de terras raras no compartimento dialisador foi de 120 mL.

### 5.2.5 Fracionamento das terras raras na cela F sem agitação usando-se a membrana Nafion - 324

Fez-se um novo experimento sem agitação na **cela F**, adicionando-se solução de cloretos de terras raras, a pH 4 e concentração de  $50 \text{ g L}^{-1}$  em  $\text{R}_2\text{O}_3$ . O experimento teve a duração de 280 horas. Na Tabela 19 apresentam-se os resultados obtidos pela análise por fluorescência de raios-x. Os valores estão expressos em óxidos de terras raras ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ).

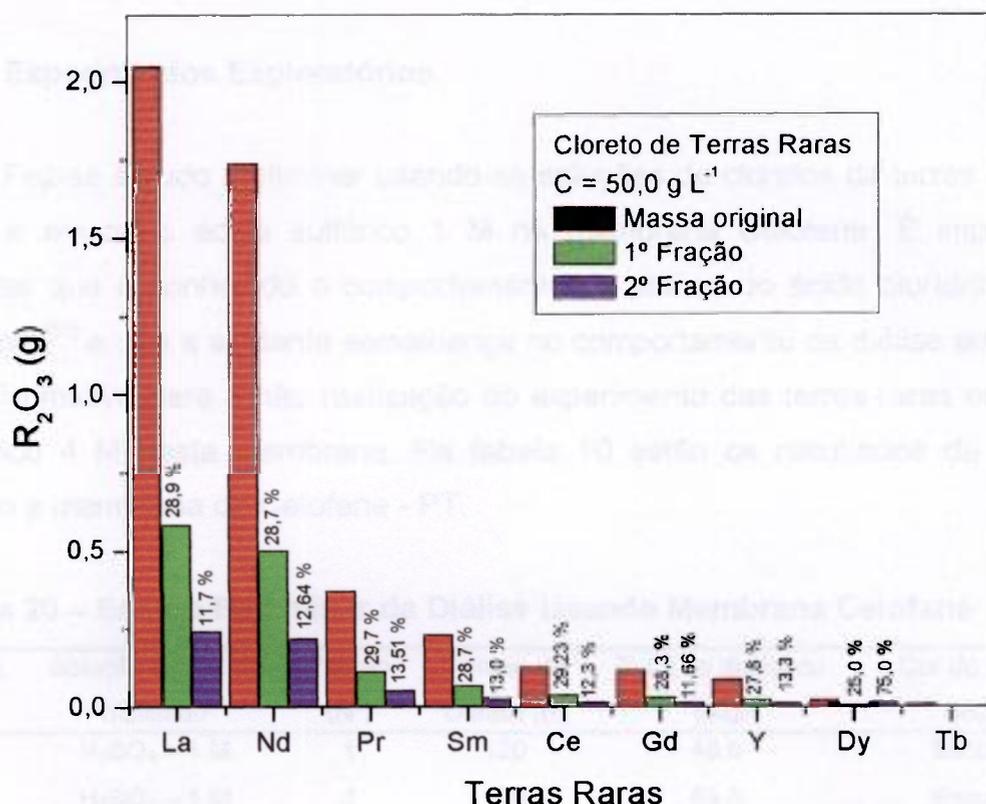
**Tabela 19 - Resultados da Análise Elementar por Fluorescência de Raios-X na Cella F. Nafion - 324**

Elemento	Massa de $\text{R}_2\text{O}_3$ (g)			
	Sol. Original	Dialisado (1º Fração)	Dialisado (2º Fração)	Não dialisada
La	2,05	0,58	0,24	1,23
Nd	1,74	0,50	0,22	1,02
Pr	0,37	0,11	0,05	0,21
Sm	0,23	0,066	0,03	0,134
Ce	0,13	0,038	0,016	0,076
Gd	0,12	0,034	0,014	0,072
Y	0,09	0,025	0,012	0,052
Dy	0,024	0,006	0,018	-
Tb	0,01	-	-	0,01

Compartimento dialisador: 100 mL,  $50 \text{ g L}^{-1}$  em  $\text{R}_2\text{O}_3$   
 Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada.  
 1ª fração: 1,36 g de  $\text{R}_2\text{O}_3$   
 2ª fração: 0,6 g de  $\text{R}_2\text{O}_3$   
 Fração não dialisada: 2,8 g de  $\text{R}_2\text{O}_3$

A diálise das terras raras em pH 4 apresenta-se mais lenta. Procurou-se manter o pH acertando-se a acidez periodicamente. A massa original foi 4,76 g sendo dialisados 1,96 g em óxido de terras raras, correspondendo a 41,17 % de rendimento na diálise e 2,79 g não dialisaram.

Na Figura 24 está o comportamento da diálise das terras raras pela membrana Nafion – 324 em pH 4, sem agitação.



**Figura 24 – Fracionamento das terras raras usando a membrana Nafion – 324. Solução de diálise a pH 4 e sem agitação**

Verifica-se neste experimento que o elemento térbio não dialisa e o elemento disprósio não foi totalmente dialisado como ocorreu no experimento usando solução de terras raras em pH 1. Na Figura 24 observa-se que a quantidade de óxidos obtidos foi bem menor em relação aos experimentos anteriores com a Nafion - 324.

Observa-se o mesmo efeito do pH na diálise usando as membranas Nafion – 324 e Ionac MC-3470XL. Pode-se fracionar as terras raras pelo controle adequado do pH. Os estudos até aqui realizados demonstram que é passível de diálise na Nafion – 324.

### 5.3 Comportamento da Diálise Usando a Membrana Celofane

#### 5.3.1 Experimentos Exploratórios

Fez-se estudo preliminar usando-se soluções de cloretos de terras raras a pH 1 e em meio ácido sulfúrico 1 M na membrana Celofane. É importante salientar que é conhecido o comportamento da diálise do ácido clorídrico pelo celofane [50] e que a evidente semelhança no comportamento da diálise em 4 M e pH 1 foi motivo para a não realização do experimento das terras raras em meio clorídrico 4 M nesta membrana. Na tabela 10 estão os resultados da diálise usando a membrana de Celofane - PT.

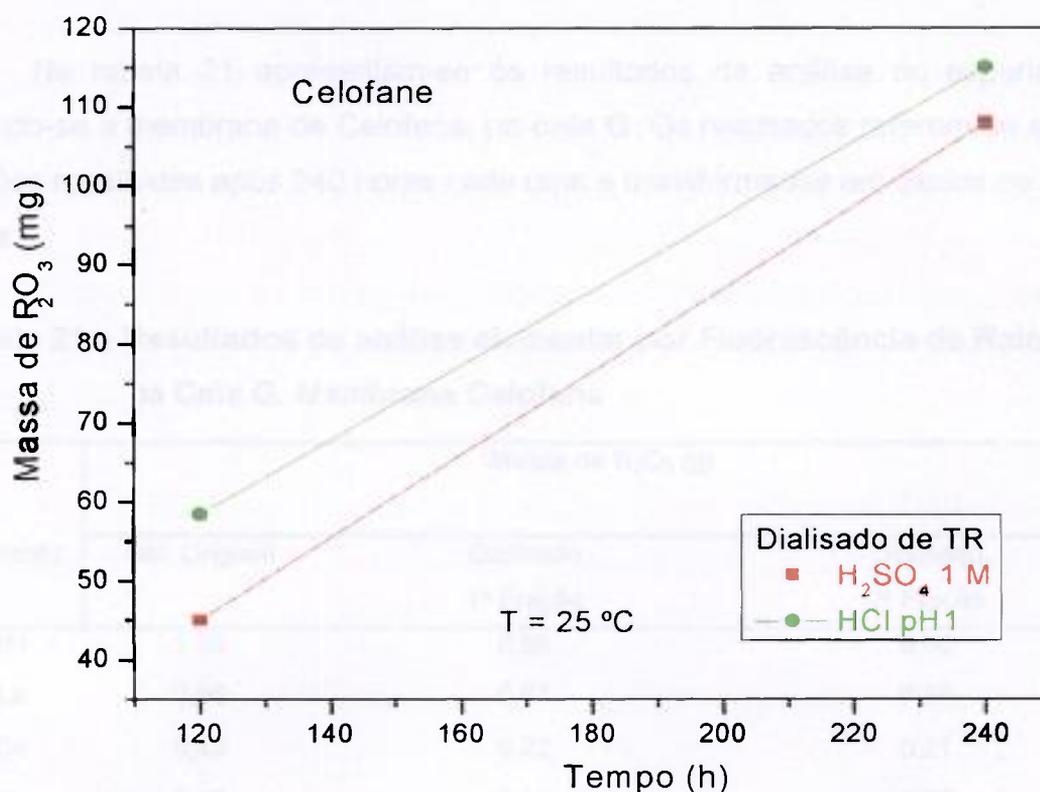
**Tabela 20 – Estudo Preliminar da Diálise Usando Membrana Celofane**

Celas	Solução de TR no dialisado	Fração (N <sup>o</sup> )	Tempo de Diálise (h)	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no dialisado (mg)	Cor do R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bege
G	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	1	120	45,0	Escuro
G	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 1 M	2	120	63,0	Escuro
H	Cloreto – pH 1	1	120	58,4	Escuro
H	Cloreto – pH 1	2	120	56,7	Claro

Solução no compartimento dialisador: 150 mL, 50 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (para cada experimento).  
Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada para cada fração.

Depois de testar vários tipos de papel celofane considerou-se que o tipo PT da Celosul é o mais indicado para este processo. Os resultados da Tabela 20 indicam a possibilidade da diálise das terras raras, porém, ainda não foram suficientes. É necessário conhecer mais profundamente o comportamento de diálise neste sistema.

A Figura 25 demonstra que tanto as terras raras em meio sulfúrico como em clorídrico são passíveis de diálise. O gráfico inserido revela que em meio clorídrico e sulfúrico as terras raras dialisam de forma constante.



**Figura 25 – Comportamento de algumas frações das terras raras pela membrana Celofane com relação à diálise em meio clorídrico e sulfúrico.**

Neste estudo, o critério adotado para a diálise das terras raras foi o controle do pH na solução de terras raras na forma clorídrica, enquanto em meio sulfúrico não se manteve o controle da acidez.

Com a finalidade de se obter uma avaliação do comportamento da diálise das terras raras nestes meios ácidos a Figura 25 mostra que a diálise em meio clorídrico é significativa quanto ao rendimento das massas nas frações retiradas em cada 120 h de diálise.

Os resultados indicam que as terras raras são passíveis de diálise pela membrana Celofane. Portanto, nos próximos experimentos, procurou-se estudar o comportamento da diálise variando o pH e agitação das soluções das terras raras, mantendo-se a temperatura constante.

### 5.3.2 Resultados do fracionamento na Cella G usando a membrana Celofane

Na tabela 21 apresentam-se os resultados de análise do experimento usando-se a membrana de Celofane, na **cela G**. Os resultados referem-se a duas frações recolhidas após 240 horas cada uma e transformadas em óxidos de terras raras.

**Tabela 21 – Resultados de análise elementar por Fluorescência de Raios-X na Cella G. Membrana Celofane**

Elemento	Massa de R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)		
	Sol. Original	Dialisado	Dialisado
		1 <sup>a</sup> Fração	2 <sup>a</sup> Fração
Nd	1,29	0,66	0,60
La	0,96	0,67	0,38
Ce	0,43	0,22	0,21
Pr	0,23	0,13	0,07
Sm	0,14	0,08	0,05
Gd	0,093	0,047	0,04
Y	0,065	0,04	0,028
Dy	0,019	0,01	0,016
Er	0,004	0,002	0,001

Compartimento dialisador: 200 mL, 17,2 g L<sup>-1</sup> em R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada para cada fração.  
 Massa da 1<sup>a</sup> fração dialisada: 1,86 g  
 Massa da 2<sup>a</sup> fração dialisada: 1,4 g

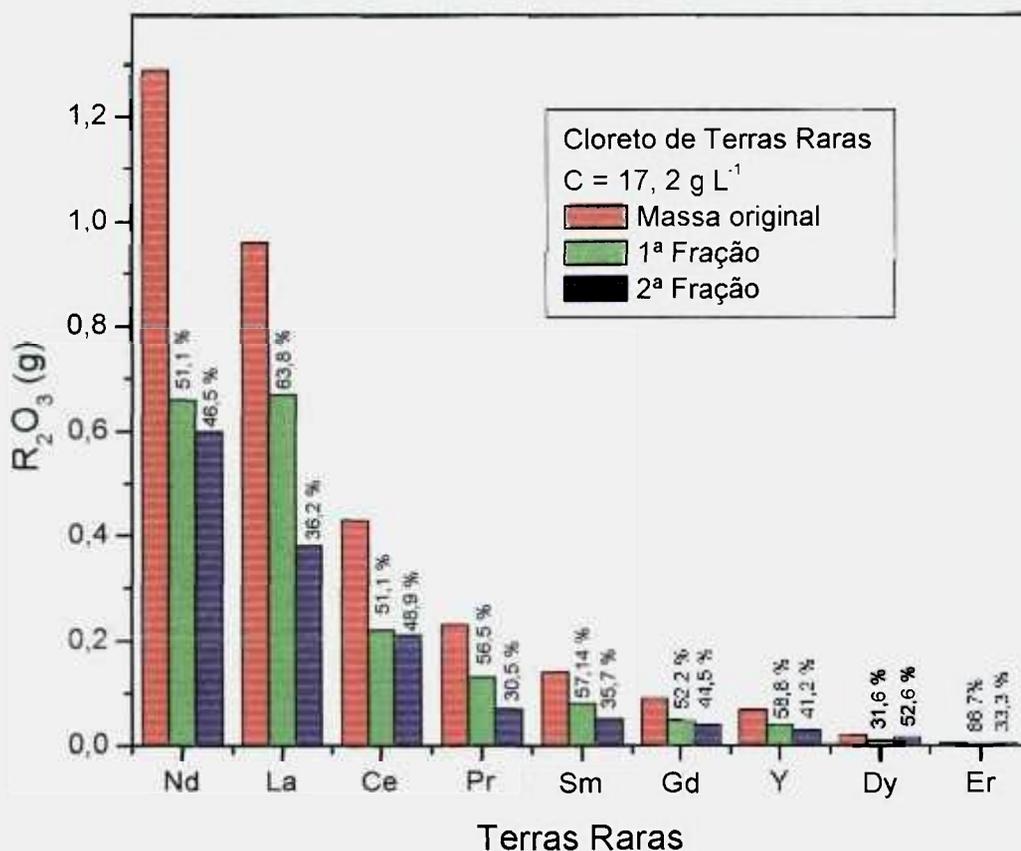
Neste experimento observou-se a diálise total dos elementos de terras raras do compartimento dialisador para o receptor. Portanto não se obteve fração residual.

No estudo da diálise usando-se a membrana Celofane utilizaram-se vários tipos de papel: MSATL, MATL, MSAT e PT. O único que mostrou eficiência na migração dos íons foi o celofane tipo PT.

Os resultados mostrados na Tabela 21 demonstram que ocorreu a passagem total de todos os compostos pela membrana, não se tendo dados suficientes para que se caracterize um fracionamento. Porém, julgando-se os resultados da diálise mostrados na Tabela 20, em meio cloreto pH 1, a diferença de cor dos óxidos indica já um fracionamento.

Calculando-se os teores de cada elemento nos óxidos das duas frações e os comparando com os valores dos mesmos no oxido original nota-se algum fracionamento.

Na Figura 26 apresentam-se os resultados da diálise de terras raras em membrana de Celofane – PT, mostrando os rendimentos correspondentes.



**Figura 26 – Fracionamento das terras raras usando a membrana Celofane – PT, sem agitação e pH 1. Frações em cada 240 h de diálise**

### 5.3.3 Fracionamento das terras raras na cela H com solução dialisadora a pH 4 usando a membrana Celofane – PT

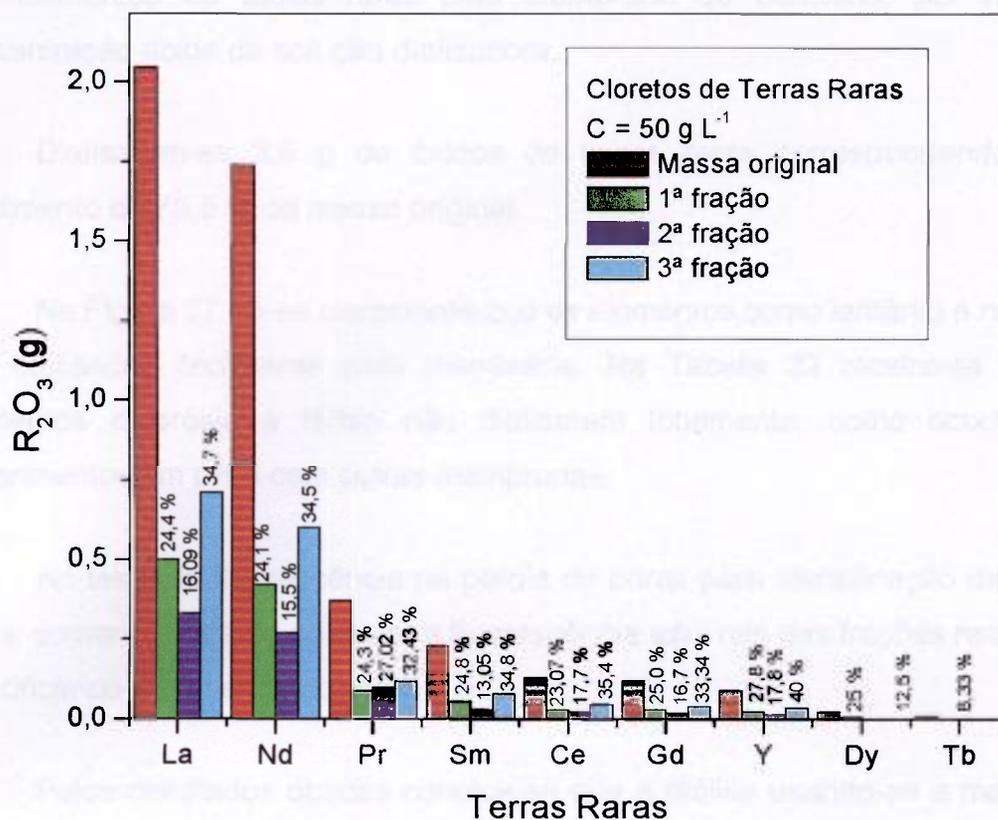
Na **cela H** adicionou-se solução de cloretos de terras raras, pH 4, de concentração de  $50 \text{ g L}^{-1}$ . Retiraram-se frações com 120 horas de diálise, sem agitação e à temperatura ambiente. Na Tabela 22 apresentam-se os resultados obtidos pela análise por fluorescência de raios-X dos elementos de terras raras nas soluções dialisadas.

**Tabela 22 - Resultados de Análise Elementar por Fluorescência Raios-X na Cela H. Membrana Celofane**

Elemento	Massa de $\text{R}_2\text{O}_3$ (g)				
	Sol. Original	Dialisado (1º Fração)	Dialisado (2º Fração)	Dialisado (3º Fração)	Não dialisada
La	2,05	0,50	0,33	0,71	0,51
Nd	1,74	0,42	0,27	0,6	0,45
Pr	0,37	0,09	0,1	0,12	0,06
Sm	0,23	0,057	0,03	0,08	0,06
Ce	0,13	0,03	0,023	0,046	0,03
Gd	0,12	0,03	0,02	0,04	0,03
Y	0,09	0,025	0,016	0,036	0,013
Dy	0,024	0,006	0,003	-	0,015
Tb	0,01	-	0,002	-	0,008

Compartimento dialisador: 100 mL,  $50 \text{ g L}^{-1}$  em  $\text{R}_2\text{O}_3$   
 Compartimento receptor: 100 mL de água desionizada.  
 Massa da 1ª fração = 1,16 g  
 Massa da 2ª fração = 0,79 g  
 Massa da 3ª fração = 1,63 g  
 Massa do óxido obtido da solução não dialisa = 1,17 g

No gráfico da Figura 27 apresenta-se o comportamento do fracionamento das terras raras usando a membrana Celofane – PT em pH 4



**Figura 27 – Fracionamento das terras raras usando a membrana Celofane – PT em pH 4 sem agitação. Frações em cada 120 h de diálise**

O volume do compartimento dialisador neste experimento também aumentou, como já observado na diálise com outras membranas. O volume passou de 100 para 140 mL no final do experimento. Os resultados mostram que na membrana de Celofane – PT é possível a diálise das terras raras.

Observou-se um aumento do pH na solução dialisadora devido à passagem dos ácidos pela membrana, passando de pH 4 para 6. Ao acertar-se o pH da solução novamente para pH 4, a diálise foi reiniciada. No final da terceira fração, o pH da solução retornou novamente a pH 6.

Decidiu-se assim interromper o processo de diálise na terceira fração, devido ao experimento anterior já ter demonstrado que ocorre a diálise total das terras raras.

Por este fato, observa-se que é possível controlar a transferência de massa dos elementos de terras raras pela membrana de Celofane, por meio da concentração ácida da solução dialisadora.

Dialisaram-se 3,6 g de óxidos de terras raras correspondendo a um rendimento de 75,8 % da massa original.

Na Figura 27 vê-se claramente que os elementos como lantânio e neodímio são dialisados facilmente pela membrana. Na Tabela 22 mostra-se que os elementos disprósio e térbio não dialisaram totalmente, como ocorreu nos experimentos em pH 4 com outras membranas.

No teste da fluorescência na perola de bórax para identificação das terras raras, somente pode-se observar a fluorescência azul nas das frações recolhidas, identificando a presença do cério.

Pelos resultados obtidos conclue-se que a diálise usando-se a membrana Celofane é passível de fracionamento, desde de que se faça um controle adequado do pH da solução a ser dialisada.

Vale acrescentar que se pode reconhecer e diferenciar o papel celofane usado neste trabalho do papel celofane comum (revestido por um filme de polietileno), por queima do papel. O "falso" papel celofane não se incendeia com uma chama, apenas se retrai.

**CAPITULO VI**

**CONCLUSÃO**

## 6.1 Conclusão e Comentários Finais

De acordo com o objetivo deste trabalho, estudou-se o comportamento da diálise no fracionamento das terras raras em membranas Ionac, Nafion e Celofane, conseguindo-se informações para desenvolver um bom fracionamento das terras raras.

Nos experimentos exploratórios observou-se que as soluções de terras raras em meio nitrato não dialisavam, independentemente da concentração ácida. Este fato foi comprovado pelo estudo sobre o comportamento da diálise de ácidos inorgânicos pela membrana Celofane<sup>[50]</sup>. A mudança de cor dos óxidos de terras raras foi um fator importante, neste estudo preliminar, para identificar se ocorria o fracionamento das terras raras pelo processo de diálise. O teste da pérola de bórax, muito simples, também possibilitou a identificação de algumas terras raras, nos óxidos das frações coletadas.

A técnica empregada e a interpretação dos dados experimentais preliminares, pelas correlações tempo e massas dialisadas permitiu escolher níveis adequados das variáveis para estudar o comportamento do fracionamento das terras raras.

Decidiu-se a escolha do pH na solução de terras raras depois que os estudos preliminares apontaram que em pH 1 a solução de cloretos dialisava tanto quanto na solução de HCl 4 M de. A diálise das terras raras em meio sulfúrico 1M não apresentou resultados satisfatórios como em meio ácido clorídrico.

Tendo em vista os primeiros resultados, concluiu-se que o método proposto para o fracionamento tem boas perspectivas. Neste estudo deu-se ênfase ao uso das membranas catiônicas Nafion e Ionac, pois inicialmente mostraram-se mais promissoras.

Os resultados dos experimentos usando a membrana Ionac MC - 3470XL em soluções de cloreto de terras raras a pH 1 apresentaram um comportamento na diálise que confirma a possibilidade do fracionamento, vistos os resultados analíticos e a cor dos óxidos. Em pH 4 a difusão das terras raras foi mais lenta do que em pH 1, porém mostrou que é passível a separação de algumas das terras raras e seu enriquecimento.

O uso da membrana Nafion – 324 para o fracionamento das terras raras apresentou um comportamento na diálise parecido com a membrana Ionac, tanto em pH 1 como pH 4. Na diálise das terras em ambas membranas observou – se o fenômeno de osmose com aumento no volume da solução dialisadora e por conseqüência, uma efetiva mudança no pH da solução de terras raras.

As membranas Celofane não deram os resultados esperados no início, porém os experimentos usando soluções de terras raras a pH 4, mostraram que é possível o fracionamento das terras raras fazendo-se o controle adequado do pH.

Observou-se na diálise das terras raras a dependência da concentração e do pH da solução. Não se observou uma diferença nítida no comportamento da diálise no sistema sob agitação e sem agitação nos compartimentos da cela dialisadora.

O método apresentou dificuldades inerentes aos processos já conhecidos sobre diálise como:

- O tipo da membrana e a possibilidade de vazamentos ao montar a membrana na cela.
- A cinética lenta do processo de diálise.

Uma comparação dos resultados desta dissertação com trabalhos sobre o tema na literatura corrente não foi possível, uma vez que praticamente inexistem publicações de trabalhos semelhantes ao fracionamento das terras raras por diálise.

Embora o método proposto neste trabalho trouxe informações interessantes e valiosas contribuições à técnica de separação, este estudo mostrou que é perfeitamente viável o fracionamento das terras raras por diálise.

Portanto, considerando os resultados aqui apresentados conclui-se que os estudos por diálise têm perspectiva usando-se as membranas propostas nesta dissertação.

- **Propostas para trabalhos futuros**
- ◆ Estudar o comportamento da diálise de terras raras pelas membranas Nafion e Ionac variando parâmetros como temperatura, agitação, pH e complexação.
- ◆ Estudar o comportamento da diálise usando-se a membrana Celofane com solução de terras raras variando o pH de 1 a 7 e pesquisar novos tipos de celofane.
- ◆ Estudar o comportamento da diálise das terras raras na presença de agentes complexantes.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 MALDONADO, J. **Membranas e Processos de Separação**. Periódico Instituto Nacional de Tecnologia. DEPM / CTM / INT. Rio de Janeiro: 1991
- 2 COUTINHO, J.F.; ABRÃO, A. **Uso da Diálise para a Transformação de Sulfato de Tório em Nitrato de Tório**. Conselho Regional de Química (CRQ 4ª Região). São Paulo. 1999
- 3 ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras Raras**. Série Tecnologia Mineral, V. 66, CETEM / CNPq. Rio de Janeiro: 1994
- 4 FRIEDMAM, R. **Controle do Fracionamento de Terras raras em uma Unidade Piloto pela Técnica da Espectrografia Óptica de Emissão**. Dissertação Mestrado. Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN) - USP. São Paulo, 1977.
- 5 KRUMHOLZ, P.; BRILL, K.J.; BANHOEIRAS, J.; GOTDENKER, F.; BRILL, S. e LIMA, F. W. **Second United Nations, International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy**. A. Conf. 15 / P / 2491, Brasil, 40 p. 1958.
- 6 BRILL, K.J.; FEDERGRUN, L.; LOURENÇO, A.S. **Publicação IEA** – pág 116 a 129. São Paulo, 1965.
- 7 SPEDDING, F.H; FULMER, E.I; BULTER, T. A; GLADROW, E.M; GOBUSH, M.; ORTER, P.E; POWELL, JE.; WRIGHT, J.M. **The separation of Rare Earths by ion Exchange. III Pilot Plant Scale Separations**. J. Anal. Chem. Soc., Easton, Pa 76: 2545 – 50, 1954
- 8 SPEDDING, F.H.; POWELL, J.E; WHEELWRIGHT, J. **The Separations of Adjacent Rare Earths with Ethylene Diamine – Tetra Acetic Acid by Evolution from Ion Exchange Resin**. J. Anal. Chem. Soc., Easton Pa 76, 612, 1954
- 9 WHEELWRIGHT, J, E. & SPEDDING, F.H. **Rapid Method for Fractionating Crude Rare Earth Ores into Mixture Greatly Enriched with Regard to Particular Rare Earths**. J. Anal. Chem. S. Easton 75, 2529 – 1953

- 10 UMEDA, K. & ABRÃO, A. **Obtenção de Óxido de Cério Puro a partir dos Cloretos de Terras Raras. Precipitação Homogênea com Uréia – Água Oxigenada.** Publicação IEA-382, 1975.
- 11 UMEDA, K. & ABRÃO, A. **Separação dos elementos lantanídeos individuais, por associação das técnicas de precipitação homogênea fracionada com uréia e troca iônica.** Publicação IEA – 395, 1975.
- 12 VASCONCELOS, MARI E. **Resolução da Mistura Tório e Terras Raras por Precipitação Fracionada e Tecnologia de Troca Iônica.** Dissertação (Mestrado) Instituto de Pesquisas Nucleares – USP. São Paulo, 2000.
- 13 JOHNSON, W.C. et al. **Rare Earths Separation Developed on Manhattan Project,** Chem. Eng. News, 25, 2494, 1947
- 14 Zinner, L.B. **Produção e Aplicações das Terras Raras. Um campo pouco explorado no Brasil.** Química das Terras Raras. Anais do VI Simpósio Anual da Aciesp vol. 36 -1, pág: 110 - 140, 1982.
- 15 KITAGIMA, L. F. **Caracterização Mineralógica e Avaliação do Potencial Econômico Preliminar da Monazita e Allanita do Complexo de Peixe.** Dissertação de Mestrado, Universidade e Brasília – Instituto de Geociências. Brasília, 1998.
- 16 MOREIRA, F. R.; ALMEIDA, FILHO R.; CÂMARA, G. **Aplicação da Abordagem da Importação Semântica (IS) para Caracterização de Contatos Geológicos.** Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE. Publicações Anais da SBSR (pág 283,290). Foz de Iguaçu, 2001.
- 17 Ellert, R. **Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas.** Boletim da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo. Geologia. V. 18, p.5 - 63, 1959.

- 18 Tolbert, J. ***The uraniferous zirconium deposits of the Poços de Caldas plateau, Brazil.*** U.S. Geological Survey Bulletin, 1185 – C, 28p, 1966.
- 19 Fraenkel, M. O.; Santos, R. C., Lourenço, F. E. V. L.; Muniz, W. S. ***Principais depósitos minerais do Brasil. Jazida de urânio no planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais.*** In: DNPM, Vol.1, cap.5, p. 89-103, 1985
- 20 Almeida Filho, R. Integração, manipulação e análise espacial de dados na pesquisa mineral através de modelos empíricos de prospecção: Um exemplo no planalto de Poços de Caldas. ***Revista Brasileira de Geofísica***, v. 13, n.2, p.127-142, 1995.
- 21 Empresas Nucleares Brasileiras (Nuclebrás) ***Poços de Caldas: mapa radiométrico do planalto de Poços de Caldas.*** 1975.
- 22 GRAHAM, T. ***Liquid Diffusion Applied to Analysis.*** Phil Trans Roy Soc London 151: 183, 186 (1861).
- 23 KARGOL, M. and PRZESTALSKI, S. ***Studies on the structural properties of porous membranes: measurement of linear dimensions of solutes – Biophysical chemistry.*** Institute of Physics, Tulane University, Percival Stern Hall, New Orleans, LA 70118, USA - 2001
- 24 WALLACE, RM. ***Ind. Engineering Chemistry.*** Process Des, Periodic. Pág: 6, 423 1967.
- 25 BLAEDEL, W.J. and HAUPERT, T.J. ***Anal Chem.*** 38 (10) 1305 - 1308, 1966
- 26 COX, J. A.; KUO-HSIEN, CHENG. ***Enrichment of Anions of Weak Acids by Donnan Dialysis. Anal.Chem.*** - 50, 601-602, April 1978.
- 27 COX, J. A. ***Analytical Chemistry.*** 59, 535 - 536, 1987.

- 28 Blaedel, W., and Kissel, T.: **Reaction-Separator Membrane Combining Immobilized Urease and an Anion Exchange Membrane**, *Anal Chem.* 47, 1602, 1975
- 29 COX, J. A.; GRAY, T.; YOON, K.S.; KIM, Y.T.; Twardowski, Z. *Analyst.* London 1984, 109, 1603-1605.
- 30 COX, J. A.; LITSINSKI, G.R – *Analytical Chemistry.* 1983, 54,1640-1642
- 31 BRUCE, M.L., CARNAHAN, J.W., and CARUSO, J.A., **Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy**, Atlantic City, NJ, March, 1983.
- 32 K.N.PEARCE and L.K.CREAMER. *Analytical Chemistry.* 46, 457 (1974).
- 33 M.A.RUTTENBERG.; T.P. King.; L. C. Craig, *Biochemistry*, 5, 2857 (1966)
- 34 EISENBERG, A.; YEAGER, H. L. **Membranes Perfluorinated Ionomer.** Eds. Washington, Vol. 180 (1982).
- 35 ROBERTSON, M. A. F. *Macromolecules.* 1996, 29, 5166 and references therein. **PhD. Thesis**, Universities de Calgary, 1994.
- 36 EISENBERG, A; REI. M. **Ion-Containing Polymeric: Physical Properties and Structure**, vol. 2. (Impress Academic: New York, 1977) pp. 163-169.
- 37 MAURITZ, K. A.; STOREY, R. F.; JONES, C. K. in: **Multiphase Polymer Materials: Blends, Ionomers, and Interpenetrating Networks.** Eds. L.A. Utracki and R.A. Weiss, ACS Symp. Ser. Nº. 395; (American Chemical Society: Washington, DC, 1989) p. 401-417.
- 38 MAURITZ, K. *Macromolecules Chem. Phys - Rev*, 1988, C 28 (1), 65-98.
- 39 MCLEAN, R. S; DOYLE M. e SAUER B. *Macromolecules – Phys – Rev*, 2000, 33 6541 (2000).

- 40 BROOKMAN, P. J.; NICHOLSON, J. W. in: ***Developments in Ionic Polymers, vol. 2***. Eds. A. D. Wilson and H. J. Prosser, (Elsevier Applied Science Publishers: London, 1986) pp. 269-283.
- 41 YEAGER, H. J.; EISENBERG, A. ***Perfluorinated Ionomer Membranes***. Eds. Eisenberg, A. e Yeager H. L., ACS Symp. Ser N°. 180, (American Chemical Society: Washington, DC, 1982) pp. 1-6, 41-63.
- 42 RUBATAT, L.; ROLLET, O.; DIAT et GEBEL, G. ***Utilization de la diffusion des rayons - x pour caractériser la structure des membranes ionomères (Nafion®)***. Département de Recherche Fondamentale sur la Matière condensée-SI3M UMR SPRAM 5819 (CEA – CNRS - Univ. J. Fourier), Groupe Polymère Conducteur Ioniques Bastão C5 P. 547, 17 DES Av. Martyrs, 38054 Grenoble, 2000.
- 43 JAMES, P. J.; MCMASTER, T. J.; NEWTON, J. M. and MILHA M. J. ***Polymers*** - 41 4223 (2000).
- 44 GIERKE, T. D.; MUNN, G. E. e Wilson, F. C. ***Journal of Polymer Science - Polymer Physics***. Edition vol. 19, pp. 1687-1704, 1981.
- 45 DUPONT & NEMOURS. ***Nafion: Physical and Chemical Properties***. Copyright Perma Inc Puro, 2000. Internet <http://www.permapure.com>.
- 46 SCHLICK, S. - ***Ionomers: characterization, theory and applications***. Ed. CRC Press: Boca Raton (1996), p. 251.
- 47 CHEMICAL Inc. IONAC. ***Ion Exchange Membranes - Durable Membranes offer High Perm Selectivity for Industrial Process***. Sybron Chemicals Inc. New Jersey, 1990.
- 48 BRENTON, E.J. ***"Water and Ion Flow Through Imperfect Osmotic Membranes"***- Office of Saline Water Report -16, April 1957.

- 49 RESTIVO, THOMAZ A. G. ***Desenvolvimento de Processo de Eletrolise em meio de Sais Fundidos para a Produção de Metais de Terras Raras Leves. A Obtenção do Cério Metálico.*** Dissertação Mestrado. Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN) – USP, 1994, São Paulo.
- 50 COUTINHO, J.F.; ABRÃO. A. ***Comportamento de Ácidos Inorgânicos na Diálise com Membrana de Celofane.*** (ABQ) Congresso Brasileiro de Química. Ouro Preto MG, Setembro 2003.