

**ESTUDO PRELIMINAR DO FRACIONAMENTO DE TERRAS
RARAS MÉDIAS E PESADAS EM GRUPOS COM
EXTRAÇÃO POR SOLVENTES**

PAULO SERGIO MOREIRA SOARES

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Humberto Gracher Riella**

**São Paulo
1994**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO PRELIMINAR DO FRACIONAMENTO DE TERRAS
RARAS MÉDIAS E PESADAS EM GRUPOS COM
EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

PAULO SERGIO MOREIRA SOARES



Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do grau de Mestre em Ciências na
Área de Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Humberto Gracher Riella

São Paulo
1994

A José, Nyce e Conceição

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Dr. Humberto Gracher Riella pela orientação deste trabalho.

À Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP em particular ao Eng. Aloysio Bastos Vianna da Silva Jr. pelo desafio a mim colocado com a proposição deste trabalho e pela possibilidade de realiza-lo.

Aos colegas do Departamento de Metalurgia Extrativa do Centro de Tecnologia Mineral CETEM/CNPq - Rio de Janeiro, pela participação na realização de parte dos experimentos desta tese em seus laboratórios e em particular ao Eng. Juliano Peres Barbosa e Eng. Ivan Masson, pelo permanente apoio, incentivo e amizade.

À Dra Patrícia Radino Rouse, pelo valioso incentivo na fase de redação deste trabalho.

Ao Quim. Pedro Miranda Jr. da Seção de Metalurgia Extrativa da COPESP, pelas sempre frutíferas discussões e intensa participação na parte experimental.

Aos colegas da Divisão de Caracterização de Materiais do Departamento de Processos Especiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP pelo apoio recebido através da realização de análises químicas em seus laboratórios.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	1
2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1. Aspectos da Metalurgia Extrativa dos Terras Raras	5
3.1.1. Generalidades Históricas	5
3.1.2. Ocorrências Minerais	13
3.1.3. O Processamento dos Minérios	24
3.2. Considerações sobre a Química do Processo	47
3.2.1. Aspectos da Química dos Terras Raras	47
3.2.2. Aspectos da Físico-Química da Extração por Solventes	55
3.2.3. Sistemas de Extração por Solventes para Terras Raras	60
3.3. O Estado da Arte	71
4. PROGRAMA EXPERIMENTAL	109
4.1. Metodologia de Abordagem	109
4.2. Módulo I - Ensaios em Batelada	116
4.3. Módulo II - Ensaios em Circuito Contínuo	122
5. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	138
6. CONCLUSÕES	199
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	202

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:Diagrama de Blocos - Fluxograma Típico para Tratamento Físico de Minérios Monazíticos. (ref.8)

Figura 3.2:Operações Principais Envolvidas na Rota Ácida para Lixiviação de Minérios de Terras Raras. (ref.17)

Figura 3.3:Operações Principais Envolvidas na Rota Alcalina para Lixiviação de Minérios de Terras Raras. (ref.8)

Figura 3.4:Variação das Constantes de Estabilidade dos Terras Raras com EDTA através da Série. (ref.17)

Figura 3.5:Conjunto de Células Misturador - Decantador do Tipo Empregado em Operações de Extração por Solventes em Escala Industrial. (ref.19)

Figura 3.6:Configuração Típica de um Circuito de Extração por Solventes para Fracionamento de Terras Raras em Grupos. (ref. 19)

Figura 4.1:Desenho Esquemático da Célula Tipo Misturador Decantador Empregada nos Ensaios Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.

Figura 4.2:Desenho Esquemático do Conjunto Estrutura de Suporte, Painel de Controle e Misturadores Decantadores Empregados nos Ensaios Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.

Figura 4.3:Conjunto Misturador Decantador e Sistema de Controle de Interfaces Empregados nos Ensaios Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.

Figura 4.4:Esquema de Interligação entre Misturadores Decantadores Adjacentes Empregado nos Ensaios Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.

Figura 4.5:Desenho Esquemático do Sistema para Alimentação dos Misturadores Decantadores Empregados nos Ensaios Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.

Figura 4.6:Diagrama de Blocos Representativo da Montagem e Interligação das Etapas Presentes no Circuito Contínuo Operado.

Figura 4.7:Vista Geral do Circuito Contínuo de Extração por Solventes Desenvolvido para os Ensaios Realizados, em Operação no Laboratório.

Figura 5.1: Perfil de Variação da Extração de Sm em Solução Monocomponente deste Elemento com o Aumento de sua Concentração Inicial em Fase Aquosa.

Figura 5.2: Perfil de Variação da Extração de Y em Solução Monocomponente deste Elemento com o Aumento de sua Concentração Inicial em Fase Aquosa.

Figura 5.3: Perfis de Extração para Sm e Y em Soluções Monocomponentes destes Elementos Segundo Previstos pelo Modelo de Han e Aqueles Obtidos neste Trabalho.

Figura 5.4: Perfil de Extração para Terras Raras Totais a partir da Solução em Estudo ajustada a pH =1,5 com o Aumento de sua Concentração Inicial.

Figura 5.5: Perfil de Extração dos Elementos Majoritários Presentes na Solução em Estudo Ajustada a pH =1,5 com o Aumento da Concentração Inicial de Terras Raras Totais.

Figura 5.6: Comportamento de Extração para Y em Função da Variação da Razão de Fases Volumétrica Fase Orgânica / Fase Aquosa (O/A) para a Solução em Estudo a 0,3M em Tr e pH= 2.

Figura 5.7: Comportamento de Extração do Dy e Y com o Tempo de Contactação entre as Fases para a Solução em Estudo Ajustada a pH = 2.

Figura 5.8: Comportamento de Reextração para Dy e Y com a Variação da Acidez Inicial da Fase Aquosa.

Figura 5.9: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração A.

Figura 5.10: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração A.

Figura 5.11: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração A.

Figura 5.12 Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração B.

Figura 5.13: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração B.

Figura 5.14: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração B.

Figura 5.15: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração C.

Figura 5.16: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração C.

Figura 5.17: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração C.

Figura 5.18: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração D.

Figura 5.19: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração D.

Figura 5.20: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração D.

Figura 5.21: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração E.

Figura 5.22: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração E.

Figura 5.23: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração E.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1:Análise Típica dos Três Principais Minérios de Terras Raras de Importância Comercial. (ref. 3)

Tabela 3.2:Posição do Brasil no Contexto Mundial dos Detentores de Reservas Minerais de Terras Raras. (ref. 1)

Tabela 3.3:Composição Aproximada do Licor de Lixiviação do Minério de Terras Raras de Tapira-MG (CVRD). (ref.15)

Tabela 3.4:pH de Precipitação e Produtos de Solubilidade para Alguns Hidróxidos de Terras Raras. (ref.17)

Tabela 3.5:Solubilidade Relativa de Alguns Nitratos Duplos de Terras Raras (lantânio tomada como unitária)(ref.17).

Tabela 3.6:Configurações Eletrônicas dos Níveis mais Externos dos Átomos dos Elementos de Terras Raras Obtidas a partir de Informações Espectroscópicas. (ref. 4)

Tabela 3.7:Periodicidade na Sequência de Cores dos Cátions 3+ de Terras Raras (ref.5).

Tabela 4.1:Composição da Solução ST1 Empregada nos Ensaio Referentes ao Módulo I, como Recebida.

Tabela 4.2:Características do Extratante e Diluente Empregados nos Ensaio Realizados na Parte Experimental deste Trabalho.

Tabela 4.3:Composição da Solução ST2 Empregada nos Ensaio Referentes ao Módulo II, como Recebida.

Tabela 4.4:Condições Experimentais Ensaioadas em Circuito Contínuo Escala Micropiloto.

Tabela 5.1:Valores de Fatores de Separação (betas) Encontrados na Literatura e Aqueles Obtidos neste Trabalho.

Tabela 5.3:Acidez das Fases Aquosas de Equilíbrio por Estágio para as Configurações Ensaioadas em Circuito Contínuo.

Tabela 5.4:Distribuição Percentual para os Elementos Majoritários Presentes na Alimentação das Operações Realizadas em Circuito Contínuo Segundo os Produtos Médio (PM) e Pesado (PP).

RESUMO

Estudo Preliminar do Fracionamento de Terras Raras Médias e Pesadas em Grupos com Extração por Solventes

Paulo Sergio Moreira Soares

O Estudo, é conduzido de forma a reunir subsídios para a definição de um circuito de extração por solventes capaz de proporcionar o fracionamento de uma mistura de terras raras em meio clorídrico segundo produtos médio e pesado. São apresentados e discutidos aspectos da literatura técnica sobre o tema, buscando situar a rota de processo adotada no âmbito das alternativas tecnológicas disponíveis. É proposto e desenvolvido um programa experimental segundo dois módulos, contemplando a realização de estudos em regime de batelada e contínuo empregando como solvente ácido fosfônico preparado em diluente alifático. Nos ensaios em batelada e em contínuo são examinadas tendências para o comportamento de extração/reextração de Sm, Gd, Dy e Y, elementos majoritários na constituição da solução em estudo. O Y é identificado como o elemento de maior percentual de extração, definindo-se ainda um reduzido fator de separação $Y/Dy = 3,64$. Dy é coextraído com Y no domínio experimental investigado. Sm e Gd praticamente não são extraídos à fase orgânica e facilmente são dela lavados. Os ensaios em circuito contínuo realizados em equipamento do tipo misturador decantador em escala de laboratório, confirmaram as tendências observadas nos ensaios em batelada. O ponto de corte da mistura é identificado entre os elementos Gd e Dy. É proposta e ensaiada uma configuração de circuito capaz de fracionar a mistura em estudo, obtendo-se dois concentrados enriquecidos respectivamente nos pares Sm, Gd e Dy, Y sem mútua contaminação nestes elementos.

ABSTRACT

Preliminary Study for the Separation of Rare Earth Group Elements in Medium and Heavy Fractions by Solvent Extraction

Paulo Sergio Moreira Soares

The objective of the study is the definition of a solvent extraction system suitable to achieve the separation of Rare Earth group elements, contained in hydrochloric acid media, into two fractions, medium and heavy rare earth groups. The literature review is carried out aiming to analyse the process route studied, among other technological alternatives available. The experimental programme is proposed and developed in two parts, batch and continuous tests, with phosphonic acid, in an aliphatic diluent. In these tests, extraction and stripping behaviour of Y, Dy, Sm and Gd are examined, as they are the most concentrated elements in the solution feed. Y is the most extracted element and Dy is extracted along with Y due to the low separation factor $Y/Dy = 3.64$, identified for the system studied. Sm and Gd practically are not extracted into the organic phase and under the same conditions are easily scrubbed from it. Results obtained in batch were confirmed in continuous tests performed in laboratory scale mixer settlers assembly. It is proposed and successfully tested a solvent extraction circuit suitable to achieve the separation of the rare earth mixture studied in two concentrates one rich in Sm, Gd and the other rich in Dy, Y respectively. The point of fractioning of this mixture for the experimental conditions studied is located between the elements Gd and Dy.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como objetivo apresentar estudos de caráter preliminar realizados a cerca do processo de extração por solventes aplicado ao fracionamento de uma mistura de terras raras em solução.

Para este fim, optou-se por desenvolvê-lo segundo quatro núcleos:

No primeiro, buscou-se situar o processo de extração por solventes de terras raras no conjunto de operações comumente conduzidas em metalurgia extrativa para, a partir de matérias primas minerais, obter óxidos puros destes elementos (item 3.1). Neste núcleo são ainda discutidos conceitos de caráter fundamental como forma de ampliar a compreensão do fenômeno de extração por solventes aplicado ao caso específico dos terras raras (itens 3.2 e 3.3).

No segundo núcleo foi realizado levantamento bibliográfico crítico centrado em trabalhos experimentais sobre o tema, desde os estudos pioneiros realizados nas décadas de 40 e 50, de maneira a permitir a avaliação do estado da arte (item 3.4).

Com a análise das informações disponíveis a partir dos dois núcleos anteriores foi estabelecido o Programa Experimental correspondente ao terceiro núcleo do trabalho abordado no item 4.

No quarto núcleo, referente aos itens 5 e 6, foram discutidos os resultados obtidos no Programa Experimental a partir dos núcleos anteriores e apresentadas as conclusões obtidas dos estudos realizados.

2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

O papel de crescente importância representado pelos elementos de terras raras como viabilizadores de novas tecnologias foi motivação fundamental para a escolha do tema deste trabalho. Como novas tecnologias entenda-se aqui aquelas associadas à fabricação de produtos industriais característicos do final do século XX entre os quais cerâmicas avançadas, supermagnetos, ligas metálicas especiais, supercondutores ou lasers (1). Some-se a isto a importância particular que o conhecimento do fracionamento de misturas destes elementos tem na área de tecnologia nuclear. Elementos lantanídeos são encontrados em combustíveis irradiados e seu reprocessamento implica no domínio de técnicas de fracionamento como as abordadas neste trabalho. Além disto, podem ser também empregados em adição ao UO_2 como venenos queimáveis como é o caso do gadolínio em combustíveis para reatores nucleares de potência (2).

Deve-se lembrar também que o Brasil, a despeito de ser frequentemente citado em referências históricas internacionais associado ao desenvolvimento de tecnologias para o fracionamento de terras raras e possuir expressivos depósitos minerais para estes elementos, não dispõe até o presente, de tecnologia industrial implantada para o

fracionamento de suas misturas justificando-se amplamente estudos na área.

A partir da motivação representada pelos aspectos citados, estabeleceu-se então um plano de trabalho de abordagem fundamentalmente tecnológica.

Objetivou-se primeiramente o levantamento e crítica de informações bibliográficas relativas aos princípios e estado da arte da extração por solventes aplicada ao caso específico dos terras raras. Foi estabelecida ainda como meta a realização de experimentos em regime de batelada que permitissem identificar "grandes tendências" (preliminares) na separação dos terras raras a partir da variação de parâmetros experimentais selecionados.

A extração por solventes foi a técnica de fracionamento escolhida por ser esta a alternativa para a separação em grupos, de reconhecida tendência mundial(3).

Os experimentos realizados em regime de batelada e as informações bibliográficas colhidas deveriam permitir, também como objetivo, propor as condições adequadas à operação de um circuito contínuo de extração por solventes empregando misturadores decantadores, capaz de fracionar uma mistura de terras raras em solução, segundo dois grupos constituídos majoritariamente de terras raras médias e pesadas respectivamente.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aspectos da Metalurgia Extrativa dos Terras Raras

3.1.1 Generalidades Históricas

Arrhenius em 1787 possivelmente foi responsável pela descoberta da primeira ocorrência natural de um minério de terras raras próximo a Yterbia na Suécia(4). Em 1794 Johan Gadolin obteve um óxido a partir de amostras deste minério mais tarde chamado de gadolinita e o óxido de ítria.

Em 1803 Berzelius isolou também outro óxido a partir de amostras colhidas em uma mina próxima a Bastnas na Suécia denominando-o céria.

Acreditava-se que ambos os óxidos descobertos em 1794 e 1803 pudessem ser do mesmo elemento e somente em 1839 Mosander, um mineralogista também sueco, obteve a partir do que se acreditava ser apenas um óxido, três novos compostos: a céria (óxido de cério), a lantânia (óxido de lantânio) e uma mistura de óxidos de praseodímio e neodímio denominada de didímio. Em 1843 este mesmo cientista isolou a ítria a érbia e a térbia.

A partir daí sucedeu-se um período de intensa pesquisa a cerca dos recém descobertos óxidos que caracterizou o final do século XIX e principio do século XX

no qual se destaca a primeira aplicação industrial de compostos de terras raras patenteada por Von Welsbach na Austria envolvendo propriedades termoluminescentes de misturas de nitratos destes elementos e tório.

Este produto era impregnado nas camisas de lampiões a gás confeccionadas em tecido e estas quando aquecidas emitiam luz. A propriedade de termoluminescência observada, devia-se principalmente à presença de tório e cério entre os constituintes do material de impregnação (outros elementos como berílio, alumínio e cálcio possuem a mesma propriedade). A extração de tório, então desenvolvida em seus primeiros passos, deixaria como subproduto uma mistura de terras raras cuja principal utilização seria a fabricação de ligas pirofóricas (mishmetal), obtidas por redução da mistura dos elementos sob a forma de óxidos, cloretos ou fluoretos. Estas ligas viriam a constituir-se nos principais produtos de terras raras já na década de 40.

As primeiras evidências espectroscópicas da existência do elemento mais tarde denominado promécio, por sua vez, datam, de 1926 através de pesquisas conduzidas em universidades italianas e norte americanas. Somente na década de 40 pesquisadores dos laboratórios de Oak Ridge nos EUA comprovaram definitivamente a existência deste elemento em soluções aquosas a partir de estudos de troca iônica com resinas sobre produtos de fissão de urânio 235. Os primeiros gramas deste elemento porém, somente

foram obtidos em escala de laboratório já no início da década de 60 (4).

Na década de 40 verifica-se ainda o primeiro grande salto qualitativo de caráter tecnológico para o processamento químico dos terras raras, dentre as consequências do Projeto Manhattan, desenvolvido no âmbito do programa nuclear dos EUA.

Em meados desta década os esforços empreendidos para purificação de soluções contendo urânio com troca iônica em resinas e extração por solventes apresentavam resultados palpáveis, começando a ser estendidos à obtenção de outros elementos. O fracionamento dos terras raras, zircônio e háfnio, nióbio e tântalo seriam as próximas aplicações.

Os laboratórios de Ames em Iowa tanto na universidade do estado quanto na US Atomic Energy National Commission (USAEC), passam a desempenhar o papel de catalizadores das pesquisas em terras raras nos EUA no início dos anos 50 (5).

Levantamentos geológicos haviam já identificado ocorrências minerais significativas de elementos de terras raras nos EUA, Austrália e Índia. No Brasil as areias monazíticas passaram a representar também fonte deste material.

Os experimentos de troca iônica em Iowa já ganhavam escala piloto para fracionamento dos elementos individuais e os primeiros gramas de vários metais de terras raras de

elevada pureza (>97 %) eram então produzidos. Samário metálico, entre estes, foi obtido pela primeira vez com grau de pureza adequado à determinação de suas propriedades em 1953.

Parte das pesquisas com metais de terras raras desenvolveram-se no Oak Ridge National Laboratory, levando a uma ampliação do conhecimento de suas propriedades elétricas, térmicas e magnéticas a partir de material produzido em Ames (6).

Datam também deste período as primeiras aplicações envolvendo propriedades ópticas e químicas de vários dos terras raras, entre os quais o európio. Os chamados fósforos ativados deste elemento, desenvolvidos então, permitiram a definição da cor vermelha em televisores tricromáticos produzidos pela empresa Sylvania nos EUA. Esta aplicação pode ser citada como marcando o início de uma nova etapa de crescimento no consumo de lantanídeos e de novos rumos em suas pesquisas. Sendo o európio, pouco abundante entre os lantanídeos (0,01 a 0,1%), as técnicas tradicionais de fracionamento como precipitação, cristalização fracionada ou mesmo troca iônica passaram a ser preteridas em relação à extração por solventes. Esta, proporcionava grande produtividade, permitindo alcançar maiores quantidades de Eu_2O_3 com o grau de pureza requerido pela indústria, processando um volume menor de terras raras em solução (7).

No Brasil, a presença do tório nas monazitas e seu caráter considerado estratégico para a área nuclear, levou à proibição das exportações de concentrados em 1951 após cerca de 50 anos destas atividades. A intenção seria a de interessar empresas pelo processamento da monazita para retirada do tório e urânio no país e posterior exportação dos concentrados ou produtos mais elaborados.

Esta decisão, cabe dizer, acompanhava a tendência dos maiores exportadores mundiais de concentrados de terras raras que à ocasião, adotaram postura semelhante motivados pela presença do tório em seus produtos.

Assim, em 1944 a Austrália proibiu o embarque de monazita para todos os países exceto o Reino Unido, a França e os EUA. A Atomic Energy Board Control do Canadá passou a controlar a exploração de jazidas contendo tório e a Índia em 1946 estatizou as atividades de beneficiamento da monazita (8).

Estabelece-se no Brasil em São Paulo a primeira indústria de terras raras também na década de 50. A ORQUIMA, sob orientação técnica dos Professores Krumhotz e Brill produziu pela primeira vez no país e em simultaneidade com os mais avançados centros de pesquisas à época, os primeiros gramas de óxidos de terras raras através da técnica de troca iônica.

Em abril de 1960 as ações da ORQUIMA foram compradas pela união através da CNEN que também passou a controlar as

duas instalações de beneficiamento da companhia localizadas em Cumuruxatiba BA e Buena RJ. Estabeleceu-se assim a Administração da Produção da Monazita.

Dois anos após, por efeito da lei 4118 e sua regulamentação, tornou-se monopólio do Estado a pesquisa e lavra de minerais radioativos. Este monopólio converteu-se posteriormente na liberação de lavra e beneficiamento às companhias privadas, desde que os teores lavrados de urânio e tório não fossem superiores a 0,02 % e 0,5 % respectivamente e os rejeitos radioativos gerados no processamento fossem entregues sem onus à CNEN. A NUCLEMON (Nuclebrás de Monazita e Associados) passaria a ser a detentora do monopólio de fato da lavra beneficiamento mineral e processamento químico da monazita no país.

Nos EUA, ainda nos anos 60, identifica-se o terceiro momento de salto no desenvolvimento das pesquisas em terras raras. Nos laboratórios de materiais da Força Aérea, Sternat e Hofer desenvolvem os primeiros supermagnetos de samário cobalto (1966). Em 1967 são também publicados os primeiros resultados das pesquisas da Bell Inc. com sistemas de memória eletrônica (bolhas de memória) empregando gálio e terras raras (6,7).

O Japão e a França firmam-se nos anos 60 como detentores de tecnologia própria para o fracionamento de terras raras através de extração por solventes e juntamente com os EUA, avançam para o desenvolvimento de aplicações.

A China surge no mercado mundial como detentora das maiores jazidas de minérios de terras raras e mais tarde lança-se ao desenvolvimento de tecnologia para o seu processamento químico. Ampliação das áreas de aplicação também caracteriza as pesquisas chinesas da década de 80, envolvendo produtos de terras raras tão diversos quanto lâmpadas de catodo luminescente ou fertilizantes agrícolas(1).

Já na década de 70 as pesquisas em novas aplicações conduzem à formulação de zeólitas para catalizadores de craqueamento de petróleo com adição de lantânio e cério. Este segmento passaria a representar isoladamente um dos maiores mercados de terras raras como produtos manufaturados nos EUA.

No final da década de 80 a tendência se inverte neste país a partir da legislação que proíbe a adição de chumbo à gasolina, o que provoca indiretamente a obsolescência dos catalizadores contendo terras raras(2).

As pesquisas para desenvolvimento de catalizadores automotivos de aplicação em descargas de motores a gasolina definem também mais um marco na linha de trabalhos de aplicação de terras raras também na década de 80.

De volta ao Brasil, observa-se um aparente retrocesso no que diz respeito a tecnologia de processamento químico. A NUCLEMON não prossegue nos anos que se seguem à sua criação, o que parecia ser a tendência natural dos trabalhos iniciados pela ORQUIMA. Os estudos

para desenvolvimento de uma tecnologia objetivando alcançar os óxidos dos elementos de terras raras parece não avançar de forma sistemática.

Os esforços de desenvolvimento tecnológico para fracionamento de terras raras ocorrem de forma dispersa no país, representados pelas iniciativas isoladas de alguns centros de pesquisas, principalmente os dedicados à área nuclear e algumas universidades. A NUCLEMON opera durante as décadas de 60, 70 e até o final da década de 80 sem implantar qualquer unidade de fracionamento. Os produtos nacionais disponíveis no mercado interno durante este período são uma mistura de cloretos de terras raras ou compostos de cério e lantânio (individualizados ou não)(8). Em 1989, recorrendo à compra de tecnologia importada do Japão (Santoku), a NUCLEMON, agora denominada Nuclemon Minerquímica, instala em São Paulo sua primeira unidade de fracionamento para separação da mistura de cloretos de terras raras de sua produção nas frações leve e pesada.

Estabelece-se em 1987 um novo núcleo de pesquisas em terras raras em São Paulo, na Eletrocloro (Grupo Solvay), apoiando atividades de produção da empresa (óxidos de terras raras leves individualizados por troca iônica com resinas).

Através de seu Centro de Pesquisas e Desenvolvimento a Petrobras desenvolve em conjunto com a Akzo (Holanda) tecnologia para produção de catalizadores para craqueamento

de petróleo empregando terras raras supridas parcialmente pela Nuclemon a partir de 1988. Esta tecnologia é implantada na FCC - Fábrica Carioca de Catalizadores.

Criada pelo CETEM/CNPq em 1989 a Câmara Setorial das Terras Raras, forum que reúne empresas institutos e centros de pesquisas para discussão de aspectos técnicos e econômicos da area de terras raras (9).

Em 1991, a Nuclemon Mineroquímica, única processadora de minérios terras raras no Brasil desde a mina até os produtos fracionados, interrompe suas atividades.

Como já se delineava ao final da década de 80, os anos 90 deverão caracterizar-se principalmente pelo desenvolvimento das tecnologias de aplicação de terras raras nos EUA, Europa, Japão e China. Para o Brasil, definem-se perspectivas da conquista da tecnologia e implantação de unidades de fracionamento de terras raras por extração por solventes e troca iônica, com ampliação das ainda limitadas pesquisas em aplicações.

3.1.2. As Ocorrências Mineraiis

Quando se trata de estudar o fracionamento de uma mistura de terras raras, é preciso ter em conta que as dificuldades associadas à presença simultânea de vários elementos da série origina-se das características de cada

matéria prima mineral escolhida como fonte de suprimento do material desejado.

Presentemente, com a crescente ampliação do uso dos elementos de terras raras, tem se tornado quase dispensável lembrar que estes, de fato, não são terras nem tão pouco raras.

De forma bastante geral pode-se dizer que os elementos de menor número atômico na série são geralmente mais abundantes nos minérios com expressão comercial que aqueles de maior número atômico.

Em verdade é conhecida mais de uma centena de minerais de terras raras porém apenas três, podem ser considerados responsáveis pelo suprimento destes elementos em escala industrial em todo o mundo: a monazita, xenotima e a bastnaesita. Os dois primeiros fosfatos de terras raras e o último um fluorcarbonato(8,10).

A bastnaesita pode conter teoricamente até 75% de óxidos de terras raras (otr), embora concentrados deste minério sejam normalmente comercializados a 60%. Tratamentos químicos adicionais podem elevar estes teores a 75 de otr, ainda na forma de concentrados minerais. Os teores considerados econômicos para bastnaesita são da ordem de 10% em otr. Os depósitos bastnaesíticos mais significativos em termos mundiais são encontrados nos EUA em Mountain Pass - Califórnia e na China em Bayan-Obo-Mongolia.

A monazita por sua vez, teoricamente pode conter até 70% de otr com concentrados comercializáveis atingindo 55 a 65% de otr incluindo cerca de 2% de tório. Consideram-se econômicos teores de monazita superiores a 1%. A monazita é o mineral identificado nas principais reservas de terras raras conhecidas no Brasil, Austrália, Índia, Malásia e China.

A xenotima é um fosfato de ítrio com predominância da fração pesada das terras raras que ocorre em ambiente geológico semelhante ao da monazita e pode teoricamente conter 67% de óxido de ítrio. Seu concentrado porém é comercializado a 25% de Y_2O_3 em média. A Malásia é o principal produtor mundial destes tipos de concentrados obtidos como subproduto da lavra de cassiterita. China e Austrália possuem ocorrências deste tipo de mineral também identificado no Brasil. Embora bem menos frequente a nível mundial que a monazita ou a bastnaesita, a xenotima foi responsável isoladamente pelo suprimento de cerca de 1/3 dos lantanídeos da fração pesada a nível mundial nos últimos anos da década de oitenta, como reportado pelo US Bureau of Mines.

A tabela 3.1 apresenta interessante comparação entre os teores típicos dos diversos elementos lantanídeos nos três principais minerais citados, ilustrando ainda a distribuição destes mesmos elementos para monazitas e xenotimas de diferentes procedências.

TABELA 3.1. - ANÁLISE TÍPICA DOS TRÊS PRINCIPAIS MINÉRIOS DE TERRAS RARAS DE IMPORTÂNCIA COMERCIAL (REF. 3)

TERRAS RARAS	BASTNAESITA			MONAZITA			XENOTIMA	
	CALIFORNIA	CHINA	AUSTRÁLIA OCIDENTAL	AUSTRÁLIA ORIENTAL	FLÓRIDA	ÍNDIA	CHINA	MALÁSIA
LANTÂNIO	32,00	27,00	20,20	23,90	17,47	23,00	23,35	0,50
CÉRIO	49,00	50,00	43,50	46,03	43,73	46,00	45,68	5,00
PRASEODÍMIO	4,40	5,00	5,40	5,05	4,98	5,50	4,16	0,70
NEODÍMIO	13,50	15,00	18,30	17,38	17,47	20,00	15,74	2,20
SAMÁRIO	0,50	1,10	4,60	2,53	4,87	4,00	3,05	1,90
EURÓPIO	0,10	0,20	0,10	0,05	0,16		0,10	0,20
GADOLÍNIO	0,30	0,40	2,00	1,49	6,56		2,03	4,00
TÉRPIO	0,01		0,20	0,04	0,26		0,10	1,00
DISPRÓSIO	0,03		1,15	0,69	0,90		1,01	8,70
HOLMIO	0,01		0,05	0,05	0,11	1,50	0,10	2,10
ÉRPIO	0,01	1,00	0,40	0,21	0,04		0,51	5,40
TÚLIO	0,02		traço	0,01	0,03		0,51	0,90
ITÉRPIO	0,01		0,20	0,12	0,21		0,51	6,20
LUTÉCIO	0,01		traço	0,04	0,03		0,10	0,40
ÍTRIO	0,10	0,30	2,10	2,41	3,18		3,05	60,80
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

EXPRESSA COMO % DE OTR AJUSTADA PARA 100%

Apesar de chamados raros, verifica-se que os elementos lantanídeos são mais frequentes na natureza que muitos outros explorados economicamente.

Genéricamente pode-se dizer que a fração leve é naturalmente mais abundante que a pesada. Entre os elementos leves o cério é o mais frequente, sendo mais abundante na crosta terrestre que o estanho por exemplo. Na fração leve verifica-se ainda que o neodímio é mais abundante que o praseodímio, sendo este mais abundante que o cádmio ou o boro. Lantânio é mais abundante que o chumbo e neodímio mais abundante que cobalto. Considerados em conjunto, os lantanídeos são mais abundantes que o cobre ou o níquel. Este mesmo perfil é observado para o caso dos metais do grupo da platina, todos menos abundantes que o cério por exemplo.

Os EUA são presentemente o principal país produtor de minérios de terras raras a partir de suas jazidas bastnaesíticas de Mountain Pass na Califórnia, embora a China (Mongólia- Bayan Obo), detentora de cerca de 80% das jazidas mundiais conhecidas destes minérios, venha assumindo desde meados da década passada posição de progressivo destaque mundial (3).

A tabela 3.2, apresenta de forma resumida o contexto mundial dos detentores de jazidas.

As reservas chinesas, correspondem aproximadamente a cinco vezes àquelas dos EUA, estas representadas principalmente pelas da ocorrência de Mountain Pass na

Tabela 3.2: Posição do Brasil no Contexto Mundial dos Detentores de Reservas Minerais de Terras Raras (ref.1).

	Reservas (t)	Distribuição (%)
China	36.000.000	77
EUA	6.500.000	14
India	1.900.000	4
Austrália	380.000	0,81
Canadá	200.000	0,43
Brasil	73.000	0,16
Malásia	35.000	0,075
Tailândia	1.100	0,0023
Outros Países I	1.700.000	3,6
Outros Países II	500.000	1,1
TOTAL MUNDIAL	47.000.000	100

Fonte : US Bureau of Mines.

Expressas como toneladas de otr contidas.

Outros Países I: Outros Países de Economia de Mercado.

Outros Países II: Outros Países de Economia Centralizada
(Inclusive a ex URSS).

Califórnia. O Brasil, ao qual se atribui reservas da ordem de 73000 t de otr contidos, assume a posição de oitavo maior detentor. Este número é porém discrepante com relação àqueles apresentados pelo DNPM, como discutiremos adiante.

Conclui-se ainda, a partir da observação dos dados da tabela 3.2, que os minérios correspondentes a aproximadamente 90% dos recursos mundiais são essencialmente bastnaesíticos (China e USA). Ora, se a constituição a nível de lantanídeos presentes não é muito diferente independentemente da origem do minério e esta nem sempre atende ao mercado consumidor, estabelece-se aí um problema de descompasso entre oferta e demanda característico do setor.

Evidentemente não é possível lavrar apenas os elementos demandados pelo mercado, impondo-se assim às empresas de processamento químico de concentrados minerais, a busca por fontes de matérias primas diversificadas que atendam a um perfil de consumo em constante mudança.

O DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral) aponta reservas brasileiras (medidas e estimadas) da ordem de 48.000 toneladas de óxidos de terras raras(11), representados pelos depósitos de areias monazíticas detidos pela Nuclemon Minerquímica e Samitri - S.A. Mineração da Trindade. Cerca de 71% destes depósitos referem-se às reservas atribuídas à Nuclemon nos estados do Rio de Janeiro(São João da Barra: 54%), Espírito Santo (Itapemirim, Anchieta, Guarapari e Aracruz: 6,7%) e

Bahia (Alcobaça, Prado e Porto Seguro: 10,6%). Os restantes 29% (Samitri) localizam-se nos municípios de Caraçu, Cordilândia, Paraguaçu e S. Gonçalo do Sapucaí - MG.

Os dados disponíveis na literatura sobre as reservas brasileiras de minerais de terras raras são escassos e desconhecidos. Até o ano de 1988 o mesmo DNPM incluía em outra publicação (12) uma reserva adicional correspondente a 300.000 t de óxidos de terras raras relativos a um minério intemperizado de bastnaesita alanita e torogumita localizado no Morro do Ferro em Poços de Caldas - MG.

Este depósito é detido pela Minegral Cia Brasileira de Mineração Indústria e Comércio e sabe-se que para sua viabilização do ponto de vista da recuperação dos valores de terras raras nele contidos, será necessário solucionar dificuldades tecnológicas associadas ao processo de concentração do minério.

A única fonte mineral presentemente explorada economicamente no país compreende as areias monazíticas das ocorrências praieiras do litoral detidas pela Nuclemon.

As areias monazíticas ou zircono ilmeníticas, constituem-se essencialmente em uma concentração natural de minerais pesados. Tal concentração pode ser entendida, de forma simplificada, como decorrente da ação de intemperismos sobre rochas mães que acabam por reunir minerais de elevada densidade (da ordem de 5), junto ao mar, próximo a foz dos rios ou em regiões onde são reduzidas as

velocidades de suas águas, através de processos sucessivos de deposição e remobilização de material.

O teor de terras raras nas monazitas brasileiras varia entre 55 e 65% com óxido de tório da ordem de 5%. Para jazimentos com minerais individualizados, como os de ocorrência litorânea, os teores econômicos para exploração podem ser tão baixos quanto 1% em monazita. No caso brasileiro, a monazita representa cerca de 25% em média dos constituintes das areias monazíticas, cabendo aproximadamente 50% à zirconita e os 25% restantes à ilmenita e rutilo.

A NUCLEMON Mineroquímica produziu até 1989 pré concentrados em sua usina de Buena no litoral norte do Rio de Janeiro encaminhando-os posteriormente à Usina Santo Amaro - USAM em São Paulo-SP, para beneficiamento adicional e processamento químico.

A Samitri que, como já comentado, detém presentemente os direitos minerários em São Gonçalo do Sapucaí-MG, não tem aparentemente interesse de implementar projeto para recuperação de minerais pesados na região em escala industrial a curto prazo.

A Mineração Paranapanema, através da Minebra Minérios Brasileiros, detém a única jazida de xenotima identificada no Brasil até o presente na Mina de Pitinga, município de Presidente Figueiredo-AM. As reservas medidas são da ordem de 20.000t de otr(13).

Outra reserva citada pela literatura é detida pela CVRD no município de Tapira-MG. Os terras raras poderão ser obtidos como subproduto da mineração do anatásio (14).

Após lixiviação do minério de titânio como procedimento de beneficiamento químico, a solução aquosa gerada tem composição aproximada como pode ser visto na tabela 3.3 (ajustado para 100% de otr). Destaca-se aí o conteúdo de európio incomumente alto.

Tabela 3.3: Composição Aproximada da Solução de Terras Raras Obtida da Lixiviação do Minério de Tapira-MG (ajustado para 100% de otr) (ref. 15).

Óxido de Terras Raras (otr)	Teor (%)
La ₂ O ₃	6,9
CeO ₂	56,8
Pr ₆ O ₁₁	6,1
Nd ₂ O ₃	21,4
Sm ₂ O ₃	2,7
Eu ₂ O ₃	0,9
Gd ₂ O ₃	1,2
Tb ₄ O ₇	0,2
Dy ₂ O ₃	0,8
Y ₂ O ₃	2,5
outros (Tm, Yb, Lu)	0,5

Como fontes alternativas hoje não relacionadas entre as reservas medidas divulgadas pelo DNPM são ainda conhecidos os depósitos de Peixe-GO, Itapirapoa-SP e Bambuí-MG além daquelas associadas à fluorita no norte do estado do Paraná.

Nesta mesma categoria encontram-se os fosfatos minerados em complexos carbonatíticos como os de Jacupiranga-SP, Araxá-MG e Catalão-GO (8). Teoricamente os terras raras sabidamente presentes nestes minérios poderiam ser recuperados como subprodutos da fabricação do ácido fosfórico. Não se tem conhecimento de planos para recuperação de terras raras a partir destes jazimentos a curto prazo. Para o caso de Catalão estas encontram-se associadas a silixitos o que exige o desenvolvimento de tecnologia específica de beneficiamento (16).

Deve-se ainda lembrar que não é incomum que um dado bem mineral passe despercebido mesmo em áreas intensamente prospectadas geologicamente. Assim, muitas das pesquisas realizadas no Brasil para fosfatos ou fluorita por exemplo, não contemplaram em sua fase de coleta e análise de dados geológicos os elementos de terras raras, uma vez que este não era o interesse básico da campanha de prospecção. Tal fato contribui para subestimativas das reservas nacionais.

Podem ainda ser levados em conta a possibilidade de recuperações secundárias de terras raras. Neste caso enquadram-se as escórias da metalurgia do nióbio (o Brasil detém as maiores reservas mundiais de pirocloro) com 4 a 7%

de otr, as escórias geradas na produção de mishmetal ou as zeólitas dos catalizadores esgotados para craqueamento de petróleo (250 t/ano principalmente La2O3) (9).

Cabe porém frisar que qualquer destas fontes alternativas primárias ou secundárias só podem ser consideradas como plenamente realizáveis com o efetivo investimento no desenvolvimento de tecnologias para o beneficiamento e processamento químico que atendam às particularidades das matérias primas nacionais.

3.1.3 O Processamento dos Minérios

A obtenção dos óxidos e compostos de terras raras de alta pureza requeridos pelo mercado é tradicionalmente realizada através de rotas de processo envolvendo operações de concentração, ataque químico (lixiviação) e purificação em fase aquosa (troca iônica ou extração por solventes) características de processos hidrometalúrgicos. De forma bastante resumida estas operações podem ser descritas como se segue:

3.1.3.1 Lavra e o Beneficiamento

As operações de lavra e beneficiamento são, como é evidente, fortemente dependentes da natureza da jazida de minérios de terras raras. No Brasil as únicas lavras em

operação até o presente são a céu aberto com recuperação de monazita a partir de placeros marinhos (areias praias).

A segunda maior mina do mundo em operação (Mountain Pass- EUA) também é lavrada a céu aberto para minério bastnaesítico. Na China, em particular no depósito de Bayan Obo, os minerais de terras raras são obtidos como subproduto da lavra de hematita e magnetita (3).

Para minérios monazíticos as operações de concentração mais comuns podem ser vistas no diagrama de blocos da figura 3.1. Trata-se de uma sequência de separações gravimétricas, magnéticas e eletrostáticas objetivando individualizar os constituintes mais comuns do minério (ilmenita/rutilo, zirconita e monazita) para a seguir submeter o concentrado de monazita obtido ao processamento químico (8).

O beneficiamento de minérios bastnaesíticos envolve essencialmente sua flotação como etapa de concentração físico química que permite alcançar teores de até cerca de 60% em otr como já comentado.

3.1.3.2 Processos de Ataque Químico

As alternativas clássicas de ataque químico de minérios de terras raras envolvem uma rota ácida e uma rota alcalina, determinadas pela natureza do mineral minério a

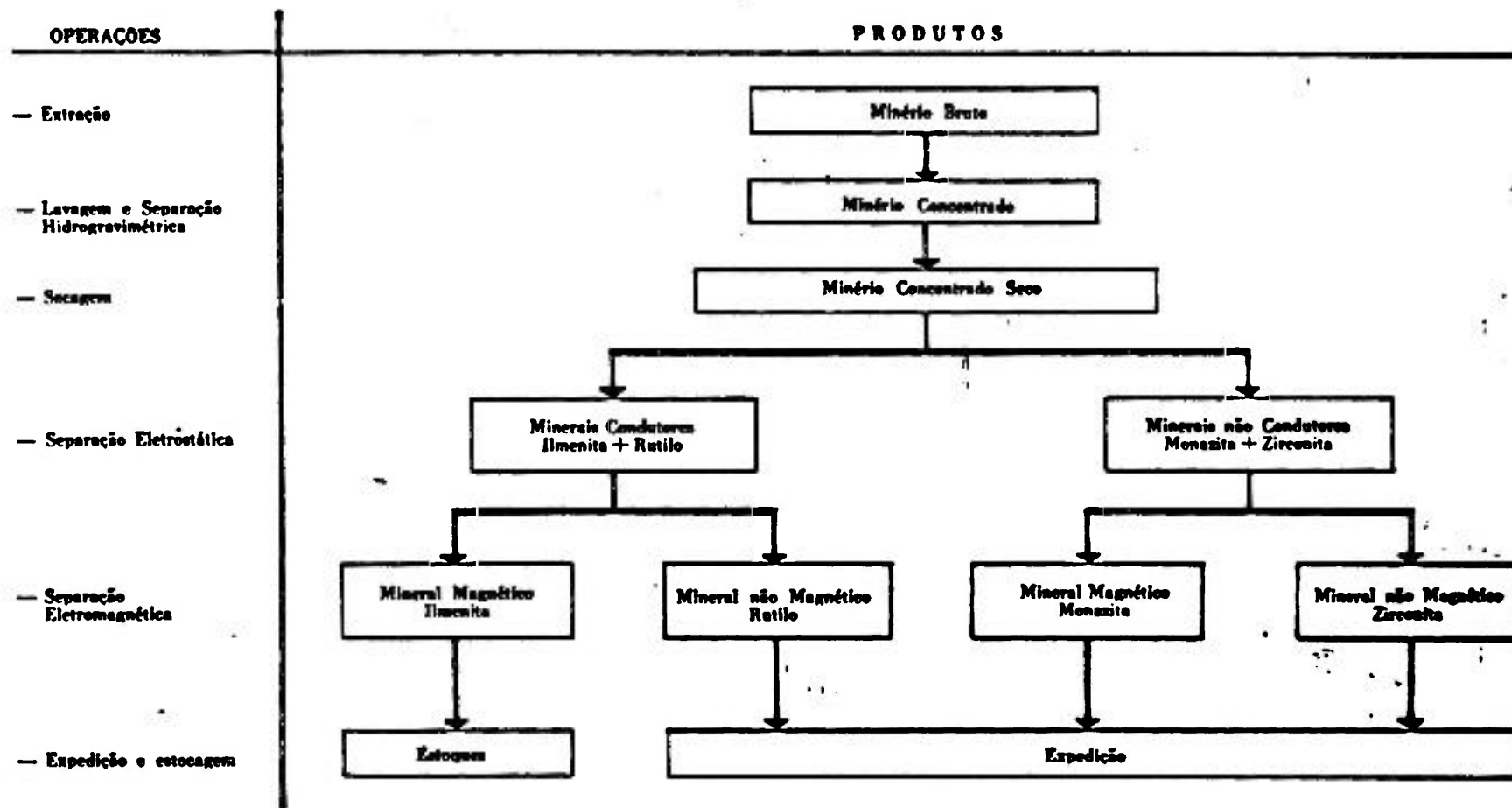


Figura 3.1: Diagrama de Blocos - Fluxograma Típico para Tratamento Físico de Minérios Monazíticos. (ref.8)

ser tratado e os minerais de ganga eventualmente presentes(3,17).

A rota ácida é passível de aplicação à minérios monazíticos, à xenotima ou ainda à minérios bastnaesíticos.

Para a bastnaesita o processamento químico é conduzido sobre um concentrado com 60% de otr. Este material é inicialmente calcinado em condições oxidantes levando o Ce^{3+} a Ce^{4+} e posteriormente lixiviado a frio com HCl. O resíduo sólido da operação é um óxido de cério produto comercial e as terras raras obtidas no filtrado são conduzidas à etapa de extração por solventes .

O tratamento ácido da monazita é baseado na decomposição do concentrado monazítico com ácido sulfúrico concentrado seguindo-se uma lixiviação aquosa dos sulfatos formados.

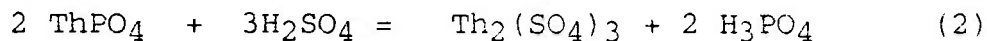
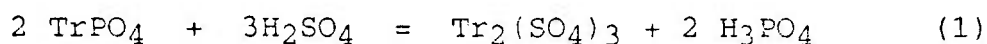
A etapa de decomposição pode ser conduzida em equipamentos como fornos rotativos a temperaturas da ordem de 180 a 200 graus Celsius por períodos que, dependendo da granulometria do minério, variam de 2 a 4 horas. O consumo de ácido sulfúrico correspondente é de cerca de 2t /t de concentrado o que significa em média duas vezes o estequiometricamente necessário.

Nos reatores em batelada o concentrado é continuamente adicionado em um tanque contendo ácido sulfúrico concentrado pré aquecido a 200 graus Celsius sob agitação, enquanto em reatores do tipo tubular ácido e

concentrado podem ser adicionados simultaneamente mantendo-se o aquecimento do reator por fonte externa.

Para ambos os casos descritos é obtido como produto uma espessa pasta de material decomposto constituída basicamente de sulfatos de terras raras e sulfatos de tório e titânio.

As principais reações envolvidas na decomposição podem ser representadas pelas seguintes equações:



Após a sulfatação o produto obtido é submetido a lixiviação com água buscando-se manter uma percentagem de sólidos da ordem de 10% de forma a alcançar a dissolução completa dos sulfatos de terras raras e tório formados. A temperatura de dissolução nesta etapa não deve exceder 25 graus Celsius uma vez que a solubilidade dos sulfatos de lantanídeos decresce acentuadamente com o aumento da temperatura.

O resíduo insolúvel obtido da operação é constituído essencialmente de sílica, zirconita, cassiterita e alguma monazita não reagida. Produtos de decaimento do urânio e tório também permanecem insolúveis na rota sulfúrica.

A separação sólido líquido que se segue é realizada por sedimentação e filtração / lavagem. O filtrado contém

os lantanídeos, tório, ácido fosfórico e ácido sulfúrico além de contaminantes como titânio e ferro.

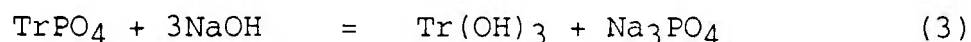
O filtrado pode conter mesotório (isótopo do rádio) que é frequentemente precipitado com adição de cloreto de bário.

A separação de um concentrado de lantanídeos e de um concentrado de tório é levada a cabo através de precipitações sucessivas com hidróxido de amônia em diferentes faixas de pH. Os lantanídeos são obtidos como fosfatos ácidos de fórmula provável $\text{Tr}_2(\text{HPO}_4)_3$ e o tório como um pirofosfato do tipo $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Um diagrama esquemático das operações envolvidas na rota sulfúrica é apresentado na figura 3.2.

A alternativa de lixiviação alcalina, única adotada no Brasil até o presente e recentemente descontinuada pela Nuclemon (1992), é baseada no ataque de concentrados de monazita com soluções de hidróxido de sódio (a xenotima também é passível deste tratamento) (8,17).

A principal reação envolvida pode ser representada pela equação:



A lixiviação é realizada a temperaturas próximas a 100 graus Celsius empregando soluções de hidróxido de sódio tão concentradas quanto 45%, atingindo-se consumos de reagentes da ordem de 1 t de NaOH / t de concentrado.

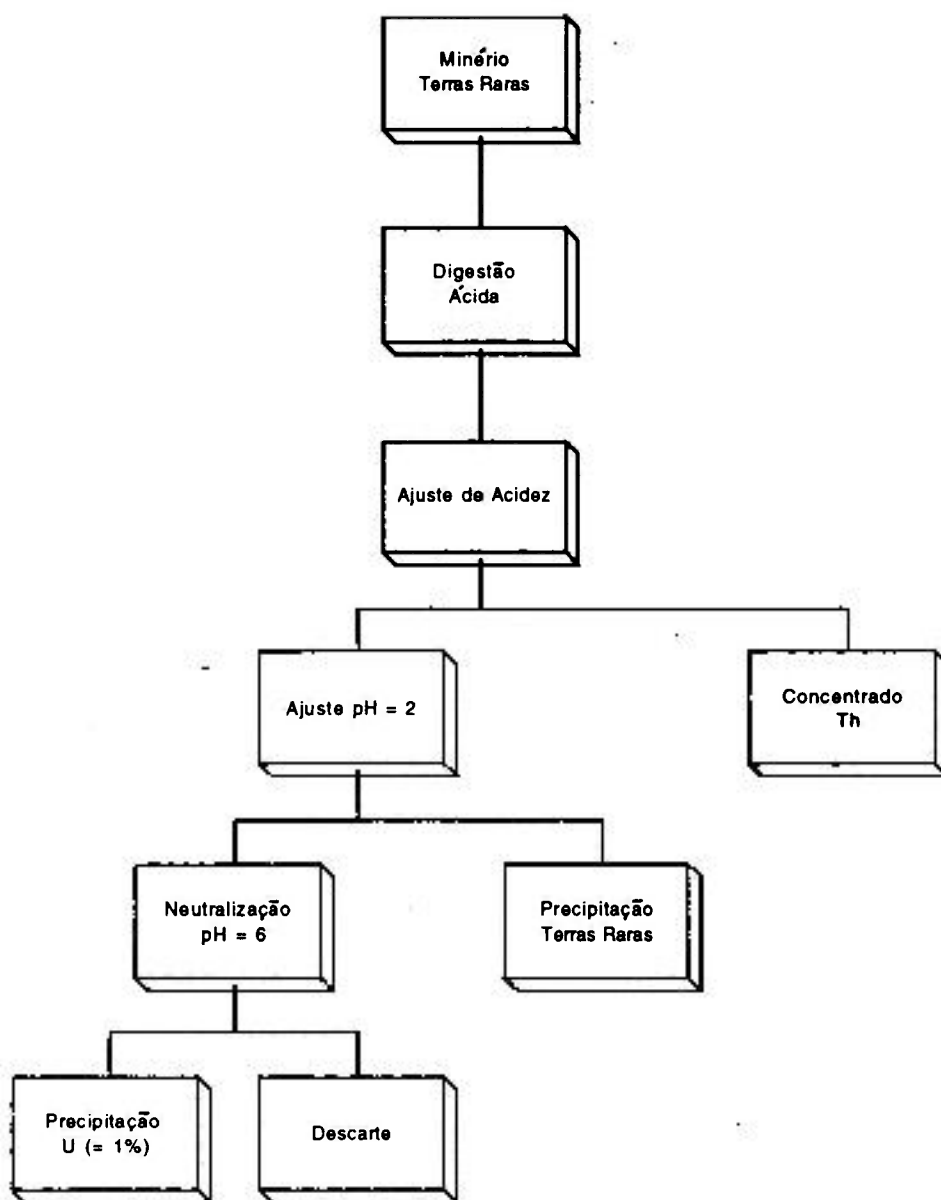


Figura 3.2: Operações Principais Envolvidas na Rota Ácida para Lixiviação de Minérios de Terras Raras (ref. 17)

Um diagrama das principais operações envolvidas nesta alternativa pode ser visto na figura 3.3.

A separação sólido líquido do material lixiviado é realizada em filtros prensa obtendo-se uma torta constituída em essência de hidróxidos de lantanídeos, tório e urânio (torta 1) e um filtrado rico em hidróxido de sódio e fosfato trisódico que é recuperado por cristalização. A soda recircula ao processo e o fosfato é produto final comercializável.

A torta 1 é tratada com ácido clorídrico obtendo-se cloretos solúveis de terras raras além de tório e urânio em solução.

Segue-se uma neutralização com barrilha levando à obtenção de uma torta 2 constituída de compostos de tório e urânio. Esta torta é eventualmente tratada para obtenção de concentrados destes dois elementos individualmente.

Os cloretos de terras raras são precipitados a partir de sua solução e constituem-se em matéria prima para a etapa de fracionamento que se segue.

Os principais problemas associados ao processamento químico das monazitas dizem respeito ao seu conteúdo de tório e urânio. As frações ricas nestes elementos obtidas como subprodutos durante a lixiviação, exigem cuidados de manuseio proporcionais ao seu teor de constituintes radioativos. Para o caso do tório, a questão assume contornos particulares já que este é caracterizado como

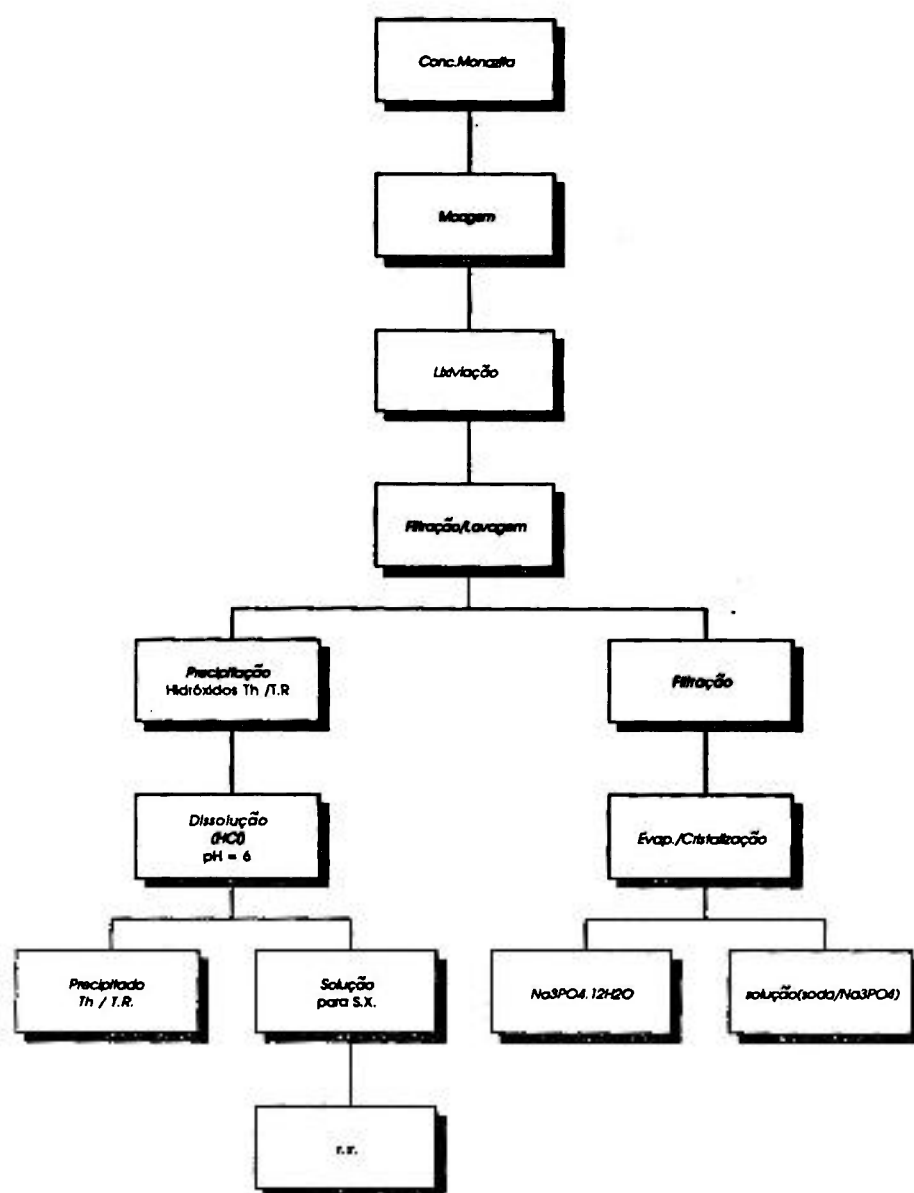


Figura 3.3: Operações Principais Envolvidas na Rota Alcalina para Lixiviação de Minérios de Terras Raras.

subproduto radioativo e estratégico embora, presentemente não encontre aplicação comercial.

3.1.3.3 Processos de Separação

Os processos de fracionamento de terras raras baseiam-se fundamentalmente nas diferenças sutis de propriedades entre os constituintes da série quando em fase aquosa. Vale lembrar que o estado trivalente é o de maior estabilidade nestas circunstâncias, como será comentado mais adiante, e é também aquele no qual se pode esperar as menores diferenças de propriedades entre os elementos em questão.

Como anteriormente comentado, apesar de os elementos de terras raras apresentarem propriedades físico químicas diversas entre si, tal diversidade não é suficiente para tornar simples a tarefa de obtê-los individualmente.

As primeiras tentativas de fracionamento dos elementos de terras raras buscaram tirar partido de suas propriedades diferentes com relação à solubilidade.

Assim, os óxidos de elementos de terras raras individualizados foram pela primeira vez obtidos como resultado de sucessivas etapas de dissolução e reprecipitação através de ajustes de acidez de soluções aquosas selecionadas de seus sais.

Acrescente-se a isto as tentativas bem sucedidas de separação baseadas nos diferentes estados de oxidação que alguns dos elementos em questão apresentam (Ce, Pr, Tb tetravalentes ou Sm, Eu, Yb divalentes).

Cristalização fracionada foi outra alternativa desenvolvida para o fracionamento desejado, estabelecendo-se depois as técnicas de troca iônica e extração por solventes como de mais largo emprego.

Ao contrário do que pode parecer, estas rotas de fracionamento não são mutuamente exclusivas constituindo-se presentemente em um conjunto de técnicas integradas de aplicação industrial. Assim, a decisão de como e quando emprega-las dependerá fortemente da composição da mistura de elementos de terras raras disponível como matéria prima para a etapa de fracionamento, seu grau de elaboração anterior, teores de contaminantes envolvidos, etc.

Cério e lantânio podem ser obtidos por precipitação a partir de misturas de terras raras obtidas como resultado do processamento de concentrados minerais de monazitas e bastnaesitas. Isto se deve principalmente ao fato de que estes são os principais constituintes destes concentrados e podem ser separados com relativa facilidade com ajustes de acidez e níveis de oxidação a partir de soluções de seus cloretos.

Além disto, a remoção destes elementos da mistura a fracionar pode representar um significativo enriquecimento

da fração remanescente, facilitando tratamentos posteriores (17,18,19).

Para o tratamento desta fração observa-se a nível mundial a tendência do emprego de extração por solventes representada pelas plantas instaladas na França e EUA pela Rhone Poulenc nos EUA pela Mollicorp e no Japão pela Mitsubishi (3,7,17).

Nestas instalações, segundo é reportado, são alcançados produtos individualizados de terras raras com teores de até 99,99%, eventualmente purificados a níveis ainda maiores através de troca iônica com resinas.

A única instalação industrial de fracionamento operada no Brasil pela NUCLEMON até 1991, produzia compostos de cério e lantânio e fracionava ainda uma mistura de cloretos de terras raras em leves e médias + pesadas, empregando extração por solventes.

. Precipitação Fracionada:

Para a precipitação fracionada os sulfatos duplos e hidróxidos são os mais utilizados (4,17,20).

A técnica de precipitação dos sulfatos duplos de fórmula geral $Tr_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ pode ser utilizada para o fracionamento preliminar de misturas de lantanídeos em fração leve pesada. Os lantanídeos do grupo do cério são fracamente solúveis como sulfatos duplos e aqueles do grupo do ítrio são bastante solúveis. A precipitação é

normalmente levada a cabo a partir de uma solução de sulfatos ou nitratos de lantanídeos com adição de sulfato de sódio.

A precipitação fracionada é conduzida em geral com a adição de hidróxido de amônio ou com um fluxo de amônia gás permitindo a obtenção de concentrados dos diversos lantanídeos presentes em solução. A medida em que prossegue a neutralização de uma solução originalmente ácida são obtidos produtos mais ricos em cada lantanídeo avançando do lutécio para o lantânio.

A tabela 3.4 apresenta pHs de precipitação e produtos de solubilidade para alguns hidróxidos de terras raras (17).

Precipitações fracionadas também são possíveis para o grupo do cério como oxalatos e para o do ítrio como ferrocianetos com resultados aceitáveis.

. Cristalização Fracionada:

Os métodos de cristalização mais largamente utilizados são aqueles envolvendo os nitratos duplos de amônio e lantanídeos ou magnésio e lantanídeos para separação dos elementos do grupo do cério. Para aqueles do grupo do ítrio a cristalização de bromatos apresenta melhores resultados. A tabela 3.5 apresenta alguns dados relativos à solubilidade dos nitratos duplos de lantanídeos.

Tabela 3.4: pH de Precipitação e Produtos de Solubilidade para Alguns Hidróxidos de Terras Raras (ref.17)

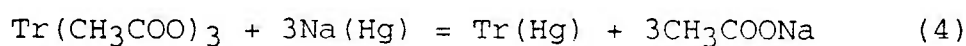
Elemento	pH de ppt sol. $\text{Tr}(\text{NO})_3$	Prod. de solubilidade $\text{Tr}(\text{OH})_3$ a 25 graus C
La	7,82	$1,0 \cdot 10^{-19}$
Ce	7,60	$1,5 \cdot 10^{-20}$
Pr	7,35	$2,7 \cdot 10^{-20}$
Nd	7,31	$1,9 \cdot 10^{-21}$
Sm	6,92	$6,8 \cdot 10^{-22}$
Eu	6,82	$3,4 \cdot 10^{-22}$
Gd	6,83	$2,1 \cdot 10^{-22}$
Er	6,75	$1,3 \cdot 10^{-23}$
Tu	6,40	$3,3 \cdot 10^{-24}$
Yb	6,30	$2,9 \cdot 10^{-24}$
Lu	6,30	$2,5 \cdot 10^{-24}$
Y	6,95	-

Tabela 3.5: Solubilidade relativa de nitratos duplos de terras raras(lantânio tomada como unitária) (ref. 17)

NITRATOS DUPLOS	La	Ce	Pr	Nd	Sm
Tr amônio	1,0	1,5	1,7	2,2	4,6
Tr magnésio	1,0	1,2	1,2	1,5	3,8

. Redução / Oxidação Seletivas:

A redução seletiva pode ser empregada como alternativa de fracionamento para samário, európio e itérbio. Este processo baseia-se no fato de que amálgamas de sódio e zinco além de zinco metálico podem reduzir seletivamente alguns lantanídeos. Para soluções de acetatos de lantanídeos tratadas com amálgamas de sódio, a principal reação química envolvida pode ser representada pela equação:



Os elementos amalgamados são extraídos com ácido clorídrico. A literatura apresenta ainda a alternativa de

separação de európio e samário empregando amálgama ou pó de zinco (redução seletiva de európio ao estado $2+$ e precipitação como sulfato). Métodos envolvendo reduções eletroquímicas seletivas são também possíveis para separação destes elementos.

A oxidação seletiva por sua vez, é mais comumente empregada para separação de cério oxidado a seu estado de oxidação $+4$ e formando hidróxidos insolúveis.

. Troca Iônica

Para o fracionamento de lantanídeos através de troca iônica, são empregadas resinas do tipo catiônico. Estas resinas são produzidas por copolimerização de estireno e divinilbenzeno, com grupamento ativo do tipo SO_3H .

A afinidade dos lantanídeos decresce do lantânio para o lutécio, ou seja, com o decréscimo do raio iônico dos ions hidratados na série(4,5,21).

Não é porém na etapa de carregamento que se impõe a separação desejada, já que as afinidades para carga são bastante próximas entre os elementos a processar. Na etapa de eluição da resina carregada é escolhido um agente de reextração capaz de formar complexos de diferentes constantes de estabilidade para cada lantanídeo através da série. Estabelece-se assim uma eluição diferencial para os diversos elementos anteriormente carregados na resina.

O EDTA é o agente eluente mais comumente empregado para reextração de resinas carregadas com terras raras. As constantes de estabilidade dos lantanídeos com EDTA crescem do lantânio para o lutécio como pode ser visto na figura 3.4, diferindo de um fator de 2 em média entre dois elementos adjacentes.

Outra técnica também empregada para obter maior seletividade na etapa de eluição é o chamado ion cisalhante (geralmente Cu ou Ni). Este ion é carregado previamente em uma coluna instalada em série logo a seguir daquela em eluição, recebendo a solução aquosa de EDTA + lantanídeos dela efluente. Uma vez que os complexos de Cu / EDTA são de grande estabilidade, parte dos lantanídeos já extraídos voltarão à resina em substituição ao cobre que passará à solução aquosa. A solução descendente porém é rica em EDTA para garantir a reextração complexando novamente o ion lantanídeo adsorvido e tornando-o novamente à solução aquosa. O resultado de sucessivas ocorrências deste tipo leva a um retardamento diferencial da eluição dos diversos elementos, obtendo-se assim uma melhor definição das curvas de eluição na saída da coluna e uma melhor separação entre eles. O EDTA é recuperável e volta para o circuito de reextração.

Este tipo de técnica de fracionamento vem sendo empregada no Brasil em escala comercial para produção de pequenas quantidades de óxidos de terras raras de elevada pureza (9).

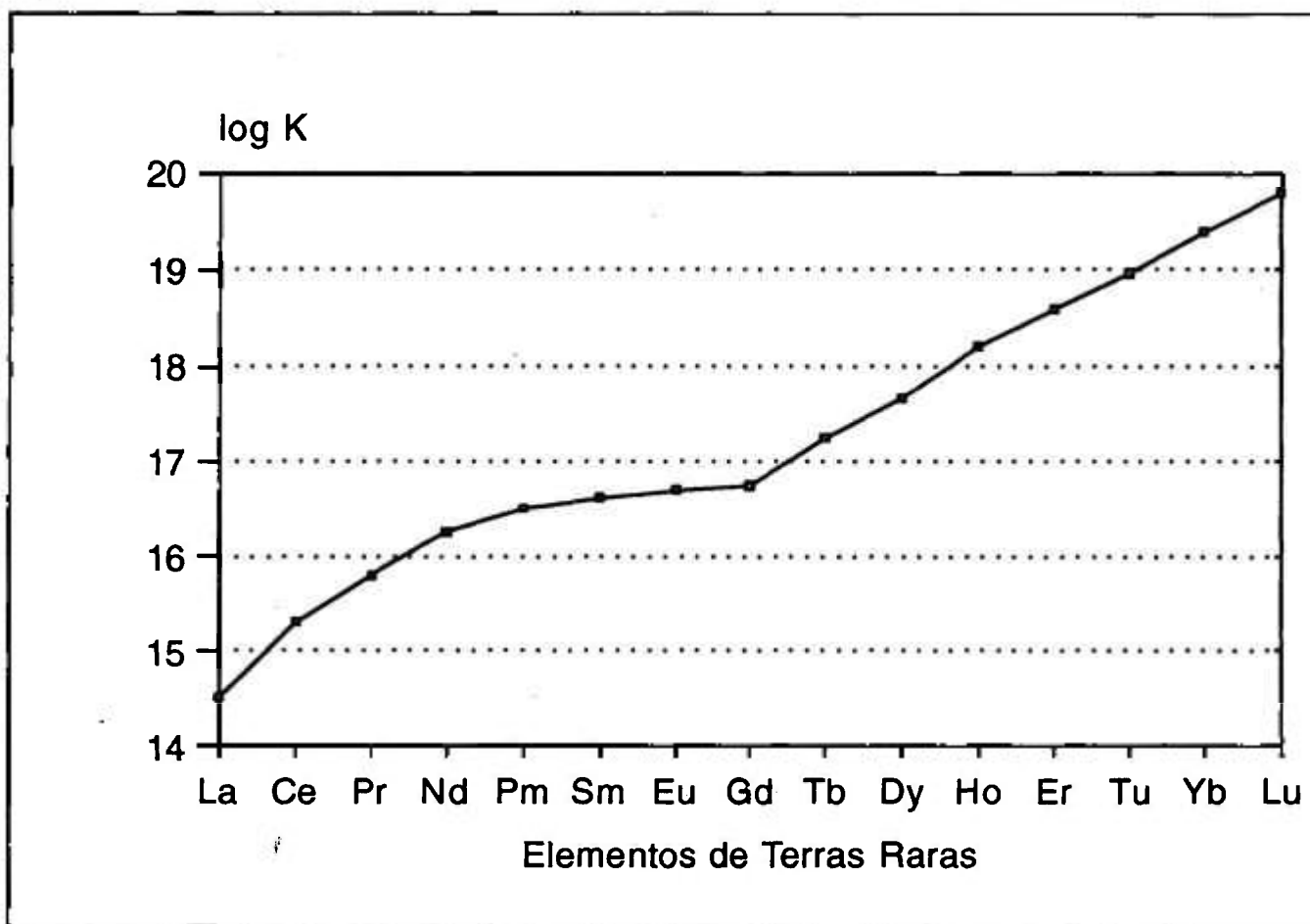


Figura 3.4: Variação das Constantes de Estabilidade dos Terras Raras com EDTA Através da Série (ref. 17).

. Extração por Solventes (SX):

A operação de extração por solventes aplicada à metalurgia extrativa consiste em essência no tratamento de uma fase aquosa contendo um ou mais íons metálicos em solução, com uma fase orgânica denominada solvente capaz de extrair seletivamente aquelas espécies de interesse. Formam-se assim organocomplexos dos metais extraídos que são solúveis preferencialmente na fase orgânica, permitindo sua remoção do sistema(19,22,23).

A etapa seguinte (reextração), consiste na reversão desta extração trazendo novamente o elemento de interesse da fase orgânica carregada para uma nova fase aquosa desta vez adequada a um posterior tratamento de recuperação. A etapa de reextração também pode ser conduzida de forma a obter seletividade entre os elementos removidos da fase orgânica. Com a conjugação entre as seletividades obtidas nas etapas de extração e reextração é alcançado o fracionamento e a purificação das soluções obtidas da operação. Uma unidade de extração por solventes de características industriais consiste bastante frequentemente em um conjunto de células do tipo misturador decantador (mixer-settler), como pode ser visto no desenho esquemático da figura 3.5.

Após o contato na câmara de mistura a dispersão flui continuamente para a câmara de decantação, onde por diferença de densidade as fases são separadas. Os circuitos

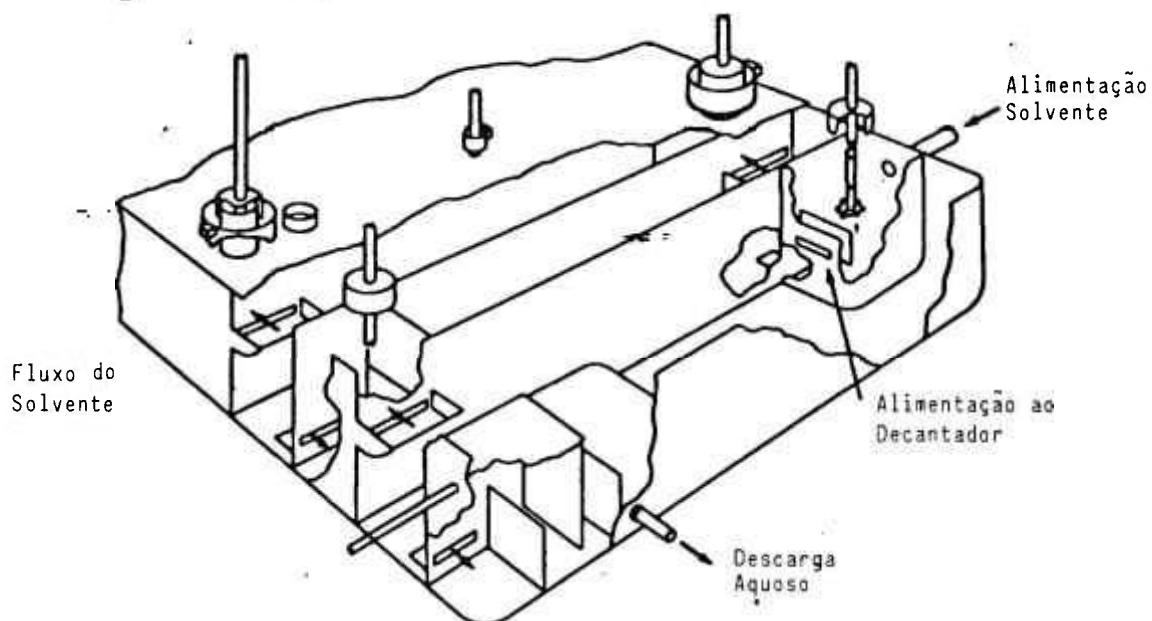


Figura 3.5: Conjunto de Células Misturador - Decantador do Tipo Empregado em Operações de Extração por Solventes em Escala Industrial. (ref.19)

(conjunto de células) contínuos de extração por solventes, operam em cocorrente ou contra corrente com relação às alimentações das fases aquosa e orgânica dependendo da separação desejada e são ainda constituídos de subunidades com funções específicas.

Assim, uma configuração típica para um circuito de SX com suas subunidades pode ser visto na figura 3.6.

No exemplo identifica-se as etapas de extração e reextração (stripping) além de uma etapa de scrubbing (lavagem) destinada a remover impurezas indesejáveis carregadas com os elementos de interesse na etapa de extração.

O pré equilíbrio do solvente pode ser necessário como circuito independente, quando não for obtido como resultado de uma das sub unidades de circito anteriores.

Em um circuito concebido para a separação de terras raras segundo grupos, é razoável supor uma configuração que envolva subunidades de extração, lavagem e reextração como a apresentada na figura 3.6. Esta expectativa é baseada no fato de que não deverá ocorrer seletividade total em apenas uma etapa de extração, qualquer que seja o extratante, diluente ou condição operacional selecionados.

A seleção adequada do sistema fase aquosa fase orgânica (solvente) para alcançar o objetivo da operação é um ponto fundamental do desenvolvimento do processo de SX.

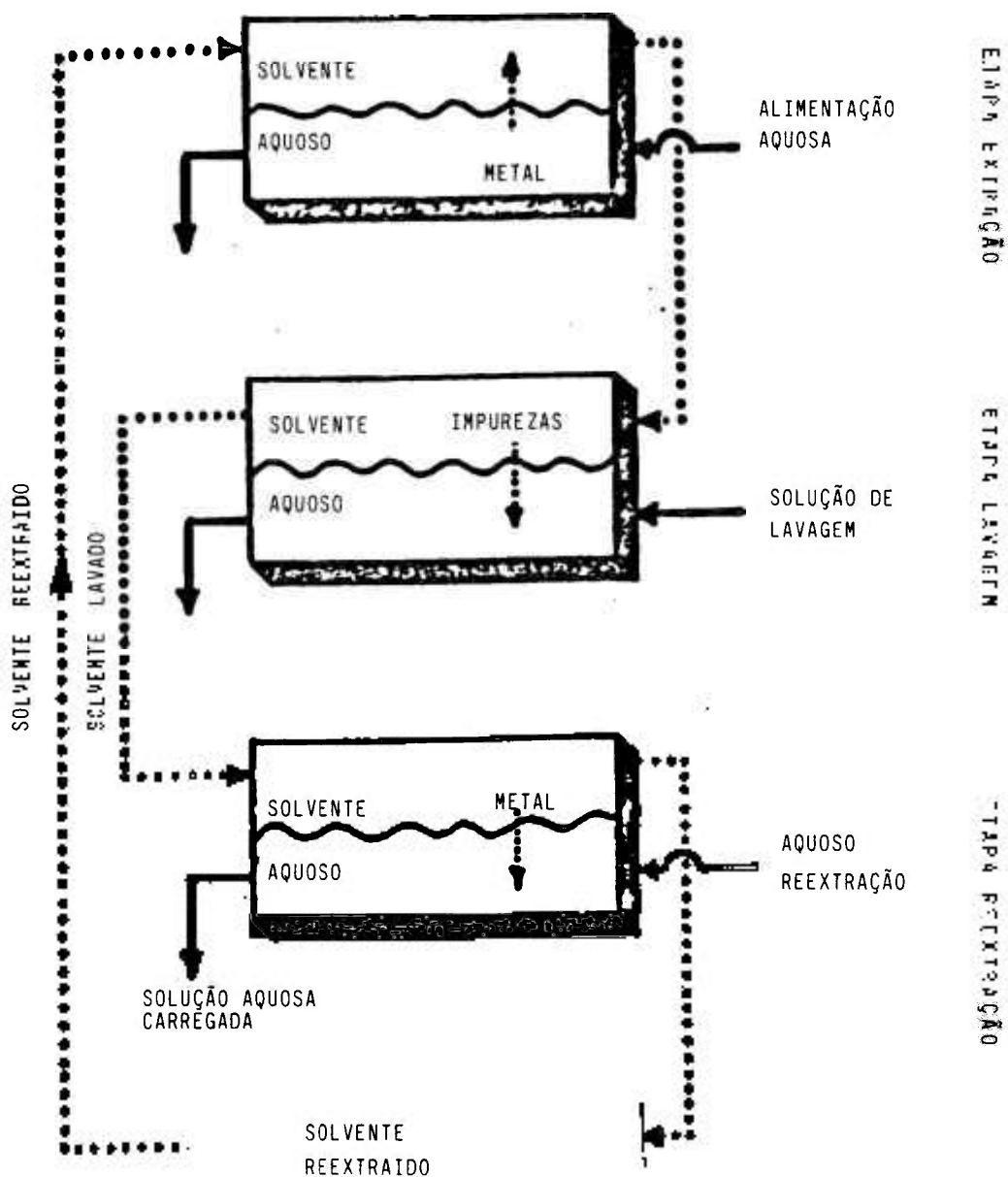


Figura 3.6: Configuração Típica de um Circuito de Extração por Solventes para Fracionamento de Terras Raras em Grupos. (ref. 19)

O solvente é normalmente composto de três constituintes o extratante, o diluente e o modificador, com funções específicas que afetam o desempenho da unidade.

Para o caso das operações de extração por solventes objetivando o fracionamento de terras raras, são indicados extratantes que podem ser agrupados segundo suas características em várias classes de acordo com os mecanismos de extração envolvidos como será comentado mais adiante (item 3.2.2).

Os diluentes, constituem-se em veículos para os extratantes, devendo proporcionar aos solventes, densidade e viscosidade adequadas à operação. Os modificadores têm função semelhante contribuindo para evitar a formação de emulsões por ocasião da contactação entre as fases aquosa e orgânica. Para os circuitos de SX em terras raras são empregados como diluentes vários tipos de hidrocarbonetos com percentagens diversas de aromáticos em sua composição de 0 a 100%.

Os modificadores mais largamente utilizados são álcoois de cadeia longa como o isodecanol ou decanol. Ao contrário de constituírem-se apenas em integrantes inertes do solvente do ponto de vista da reação de extração, os diluentes e modificadores podem afetar profundamente o desempenho da SX dos terras raras, como também será abordado mais adiante (item 3.2.2).

A fase aquosa contendo os terras raras tem características fortemente associadas às fontes minerais

tratadas e ao processamento anterior adotado para a dissolução dos concentrados sólidos disponíveis. Assim, identificam-se os meios clorídrico, nítrico e sulfúrico como os mais frequentemente adotados para o fracionamento por SX. A cada um destes meios associa-se características particulares das espécies iônicas de terras raras presentes que tornam mais adequada a aplicação de um tipo de extratante orgânico.

3.2 Considerações sobre a Química do Processo:

3.2.1 Aspectos da Química dos Terras Raras:

Tratando-se de fracionar uma mistura de terras raras em fase aquosa, é tarefa importante buscar o conhecimento de alguns dos aspectos que caracterizam o comportamento destes elementos em solução aquosa.

Esta abordagem pareceu-nos conveniente na medida em que permite levantar qualitativamente parte das dificuldades em alcançar a separação almejada.

Não se busca aqui, no entanto, a análise aprofundada a cerca da extensa e complexa química destes elementos. Objetiva-se sim, reunir alguns dos aspectos que nos pareceram de caráter mais importante para alcançar os objetivos deste estudo.

Segundo a IUPAC a série de número atômico de 58 a 71 é identificada como lantanídica, os elementos nela incluídos chamados lantanídicos, lantanídeos ou ainda terras raras. Neste último caso quando é referenciada com a inclusão do lantânio, ítrio e escândio com números atômicos 57, 39 e 21 respectivamente. O promécio é o único elemento da série sem isótopos naturais estáveis.

Neste trabalho usamos indistintamente as quatro designações citadas referindo-nos sempre aos lantanídeos e ao ítrio e excetuando o escândio conforme prática comum em vários trabalhos de abordagem tecnológica da área.

E também comum que, de forma relativamente arbitrária, a série citada seja dividida em subgrupos. Os elementos leves terras céricas (NA = 57 a 62 - solúveis) e os pesados terras ítricas (NA = 62 a 71 - insolúveis) segundo sua solubilidade em solução saturada de sulfato de sódio ou potássio. Outra classificação largamente utilizada e adotada neste trabalho, divide a série em três subgrupos identificando os elementos como leves (NA = 57 a 62), médios (NA = 62 a 64) e pesados (NA = 64 a 71).

A série lantanídica apresenta problemas singulares na individualização de seus constituintes em função da extrema semelhança da maioria de suas propriedades físico-químicas.

Cabe ressaltar que esta semelhança não é observada em todas as propriedades, algumas das quais bastante diferentes ao longo da série.

Isto porém, frequentemente revela-se de pouca valia quando se trata de emprega-las como instrumento para a separação dos elementos em solução aquosa como normalmente é prática em processos hidrometalúrgicos.

Este é o caso da seção de choque associada a neutrons térmicos de 46000 barns exibida pelo gadolínio e aquela bastante menor observada(4) para o lantânio com 9,3 barns. Ou do ponto de fusão do lutécio (1675C) bastante elevado(4) quando comparado ao do európio (826C) ou ainda do módulo de elasticidade do érbio (7474kg/mm²) bastante superior à do itérbio (1815 kg/mm²) (17).

Semelhanças ou diferenças, estas advém em seus aspectos mais fundamentais da estrutura eletrônica destes elementos e em consequência das ligações químicas dela decorrentes.

A configuração eletrônica da série(4) pode ser vista na tabela 3.6 onde se observa o preenchimento sucessivo dos níveis eletrônicos 4, 5 e 6 a partir do subnível 4f, dando lugar ao surgimento dos 14 elementos em questão. O lantânio o ítrio e o escândio, como já comentado, são normalmente incluídos em função de sua semelhança (em particular a do ítrio e menos a do escândio) físico química com os demais elementos da série.

Como se constata, o preenchimento dos subníveis 4f não é regular, dando origem a dois tipos de configuração $4f^n-15d^1 6s^2$ e $4f^n6s^2$. Do ponto de vista termodinâmico, estas duas configurações proporcionam estruturas mais

Tabela 3.6: Configurações Eletrônicas dos Níveis mais Externos dos Átomos dos Elementos de Terras Raras obtidas a partir de Informações Espectroscópicas (ref. 4)

Nº Atômico	Símbolo	Tr ⁰	Tr ¹⁺	Tr ²⁺	Tr ³⁺
57	La	5d ¹ 6s ²	5d ²	5d ¹	4f ⁰
58	Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	4f ²	4f ¹
59	Pr	4f ³ 6s ²	4f ³ 6s ¹	4f ³	4f ²
60	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴ 6s ¹	4f ⁴	4f ³
61	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵ 6s ¹	4f ⁵	4f ⁴
62	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ¹	4f ⁶	4f ⁵
63	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 6s ¹	4f ⁷	4f ⁶
64	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷
65	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹ 6s ¹	4f ⁹	4f ⁸
66	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁰	4f ⁹
67	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹ 6s ¹	4f ¹¹	4f ¹⁰
68	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹² 6s ¹	4f ¹²	4f ¹¹
69	Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³ 6s ¹	4f ¹³	4f ¹²
70	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ¹	4f ¹⁴	4f ¹³
71	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ¹	4f ¹⁴

estáveis quando o subnível 4f está semi preenchido (7 elétrons) ou completo (14 elétrons).

Pode-se ainda verificar que tratando-se de uma eletrosfera na qual os elétrons 4f encontram-se "blindados" pelas camadas mais externas, estes praticamente não contribuem para o estabelecimento de ligações químicas embora afetem significativamente várias propriedades químicas como calores específicos, características magnéticas ou ainda certa periodicidade na sequência de cores dos cation 3+. Neste último caso como se vê na tabela 3.7 (5) o final do primeiro período coincide com o elemento de NA = 64 (Gd) que é aquele com subnível 4f semipreenchido e a periodicidade corresponde ao número de elétrons desemparelhados. /

De forma quantitativa estas características de absorção da luz são empregadas na determinação espectrofotométrica de diversos terras raras como é apresentado no clássico trabalho de Stewart e Kato (24) no domínio do UV /visível.

O estado de oxidação 3+ é característico de todos os lantanídeos tanto em estado sólido quanto em solução, sendo aquele que apresenta maior estabilidade do ponto de vista termodinâmico.

As espécies que não as 3+ mais estáveis são Ce⁴⁺, Eu²⁺, Tb⁴⁺ e Yb²⁺. São também reportadas as espécies Pr⁴⁺ e Sm²⁺.

Tabela 3.7: Periodicidade na Sequência de Cores dos Cátions 3+ de Terras Raras (ref. 5)

Nº Atômico	Ion	nº elétrons desemparelhados	Cor
57	La ³⁺	0	incolor
58	Ce ³⁺	1	incolor
59	Pr ³⁺	2	verde
69	Nd ³⁺	3	avermelhado
61	Pm ³⁺	4	rosa, amarelo
62	Sm ³⁺	5	amarelo
63	Eu ³⁺	6	levem. rosa
64	Gd ³⁺	7	incolor
71	Lu ³⁺	0	incolor
70	Yb ³⁺	1	incolor
69	Tm ³⁺	2	verde
68	Er ³⁺	3	avermelhado
67	Ho ³⁺	4	rosa, amarelo
66	Dy ³⁺	5	amarelo
65	Tb ³⁺	6	levem. rosa
64	Gd ³⁺	7	incolor

Em fase aquosa o balanço energético favorece o estado de oxidação 3+. A oxidação de um elemento Ln em seu estado elementar leva em meio ácido ou alcalino preferencialmente ao estado 3+.

A espécie Pr^{4+} por sua vez tem meia vida desprezível em fase aquosa e o Ce^{4+} pode ser considerado metaestável assim como a Eu^{2+} em função da lentidão de sua conversão ao estado mais favorável 3+.

A contração lantanídica, característica marcante da série e mais notável para as espécies 3+, corresponde ao preenchimento dos orbitais mais internos da eletrosfera dos átomos destes elementos com a simultânea redução de seu raio já que este preenchimento não compensa a contração nuclear levando a variações(4) de até 25% no raio iônico ($\text{La}^{3+} = 1,061$, $\text{Lu}^{3+} = 0,848$). Este mesmo fenômeno é observado, embora em menor escala, para os elementos de transição d e para os actinídeos. Para os lantanídeos, a periodicidade com final de ciclo no elemento de NA = 64 repete-se para o fenômeno da contração (como no aspecto de absorção da luz) levando a similaridades entre as propriedades químicas dos lantanídeos e actinídeos (o raio atômico do Ce é praticamente igual ao do Th).

O fenômeno da contração reflete-se ainda na basicidade (20) e no potencial de oxidação decrescente observado através da série com o aumento do número atômico. O aumento deste corresponde também ao crescimento do grau

de covalência e da facilidade de formação de organocomplexos.

O ítrio, com raio iônico da espécie $3+$ da ordem de $0,880 \text{ \AA}$ pode ser posicionado próximo ao Er^{3+} ($0,881 \text{ \AA}$) e o Ho^{3+} ($0,884 \text{ \AA}$). É também possível esperar grande semelhança entre o comportamento do ítrio e os demais elementos da fração pesada quando submetidos à extração por solventes. Esta semelhança reproduz-se ainda em suas propriedades físico químicas gerais como solubilidade e estrutura cristalina.

Em soluções aquosas os ions lantanídeos são fortemente ligados às moléculas de água, limitando a formação de complexos e tornando estáveis apenas aqueles nos quais o ligante supera este caracter hidrofílico.

Outro fator que inibe a formação de complexos de lantanídeos é o fato de que, no estado fundamental, um ion de terras raras Tr^{X+} exhibe essencialmente em suas camadas eletrônicas mais externas uma configuração do tipo gás nobre(4).

A comprovação experimental da existência de alguns complexos sofre ainda das dificuldades associadas à rápida cinética de sua formação e desaparecimento. Apesar disto a ocorrência de aquocomplexos de lantanídeos em seu estado de oxidação $3+$ é reportada na literatura em condições particulares e sob a forma das espécies TrX_n^+ onde X pode ser Cl, Br, I, NO_3 , SCN, ClO_4 (4) ou ainda TrSO_4^+ entre outras.

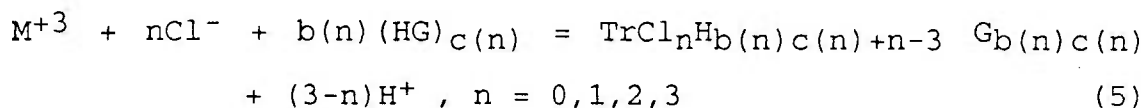
3.2.2 Aspectos da Físico-Química da Extração por Solventes

Uma das principais características da termodinâmica de soluções aquosas de polieletrólitos é a carência de informações e dados que permitam a predição do comportamento de sistemas de extração líquido/líquido. Tal carência é ainda observada quando se trata de dados referentes ao comportamento do soluto como espécie extraída pelo solvente orgânico.

Esta carência é ainda mais acentuada quando se trata de polieletrólitos concentrados, mais comumente envolvidos em experimentos para o desenvolvimento de processos industriais em metalurgia extrativa e em particular em extração por solventes.

Para o objetivo deste trabalho, pareceu-nos importante apresentar alguns aspectos sobre o tema baseados na abordagem proposta por Marcus e Kertes(23) e Rozen(25) como se segue.

De forma bastante genérica, é possível representar uma reação de extração por solventes para terras raras em meio ácido (HCl), com extratantes do tipo daquele empregado na parte experimental deste trabalho através da seguinte equação:



onde: M^{3+} = Metal de interesse na fase aquosa.
 HG = Extratante
 $M^{3+} + L^-$ = Espécie complexa eventualmente presente
 na fase aquosa e identificada como soluto i.
 n, c, b = coeficientes estequiométricos e se $n=0 \Rightarrow$
 $b(n)= 3$ e $c(n)=2$

Admitindo uma situação de equilíbrio na qual a reação cessa, após um tempo t de contato entre as fases, esta condição será tal que o potencial químico do soluto i nas fases aquosa (μ_{a_i}) e orgânica (μ_{o_i}) é igual. Pode-se exprimir esta igualdade como:

$$\mu_{a_i} = \mu_{o_i} \quad (6)$$

e igualam-se às energias livres parciais molares deste soluto nas duas fases.

Considerando que exista mais de um componente além de i na fase aquosa, seu potencial químico μ_{a_i} , que é uma grandeza termodinâmica extensiva (depende da concentração da espécie em questão) será dado por:

$$\partial G_{\text{mistura}} / \partial n_i)_{T,P,n_j} = \mu_{a_i} \quad (7)$$

Para um componente i puro com concentração C_{i_a} , pode-se definir um potencial químico padrão $\mu_{a_i}^0$. Este potencial padrão associa-se freqüentemente a uma condição

de diluição infinita sendo então possível exprimi-lo através da equação:

$$\mu^0_{a_i} = \lim \mu_{a_i} - RT \ln C_{i_a} \quad (8)$$

e como

$$\mu_i = \mu_o + RT \ln C_i \quad (9)$$

a condição de equilíbrio de extração pode ser expressa na fase aquosa por:

$$\mu_{a_i} = \mu^0_{a_i} + RT \ln C_{i_a} \quad (10a)$$

e na fase orgânica por:

$$\mu_{o_i} = \mu^0_{o_i} + RT \ln C_{i_o} \quad (10b)$$

A partir das equações 10a e 10b pode-se definir uma constante de partição $P = C_{i_o} / C_{i_a}$ associada à reação de extração de um soluto i e que é expressa pela equação:

$$P = \exp[(\mu^0_{a_i} - \mu^0_{o_i})/RT] \quad (11)$$

As equações 9 e 11 permitem ainda perceber de que maneira μ_i se relaciona em uma situação ideal de extração de i (estado padrão), com sua concentração e temperatura.

A variação de entropia associada à extração sob pressão constante pode ser obtida da equação:

$$\Delta S^0 = d\Delta G^0/dT \quad (12)$$

ou, exprimindo-a em termos dos potenciais químicos das fases orgânica e aquosa:

$$\Delta S^0_{i(o/a)} = -d(\mu^0_{a_i} - \mu^0_{o_i}) / dT \quad (13)$$

$$\Rightarrow$$

$$\Delta S^0_{i(o/a)} = -R \ln P + RT (d \ln P / dT) \quad (14)$$

A variação de entalpia pode também ser expressa através dos potenciais químicos assumidos pelo componente extraído após a reação. Assim:

$$\Delta H^0 = \Delta H + T\Delta S \quad \Rightarrow$$

$$\Delta H^0_{i(o/a)} = (\mu^0_{a_i} - \mu^0_{o_i}) + T \Delta S^0 \quad \Rightarrow$$

$$\Delta H^0_{i(o/a)} - RT^2 (d \ln P / dT) \quad (15)$$

Vale ressaltar que a constante de partição P referida na equação 11 não é igual ao valor de D , Razão de Distribuição (razão entre as concentrações analíticas do soluto nas fases orgânica e aquosa). Este último é na verdade o valor observado para P experimentalmente.

No valor de D que em verdade é então uma "constante de partição aparente", refletem-se fenômenos não levados em conta na abordagem até aqui apresentada. **As espécies** capazes de serem extraídas pela fase orgânica podem formar aductos, oligômeros, complexos etc, afetando o valor de D.

P, portanto, é definido como o valor de D quando a concentração do soluto tende a zero e associa-se a **componentes** do ponto de vista termodinâmico (substâncias que podem ser adicionadas independentemente a um sistema de extração).

Para o caso de soluções não ideais de espécies iônicas, muito mais frequentes em situações práticas de metalurgia extrativa como é o caso da que nos propusemos estudar, as interações entre os solutos não podem ser ignoradas e são frequentemente expressas como proposto por Marcus e Kertes (23) através de "funções de excesso".

Retomando a equação 9 levando em conta esta proposta vem:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C + \mu_i^E \quad (16)$$

O termo μ_i^E , função de excesso, associa-se a um coeficiente de atividade (γ) através da equação:

$$\gamma = \exp(\mu_i^E/RT) \quad (17)$$

onde γ tende para o valor unitário com o aumento da diluição do soluto.

Passamos então em soluções não ideais a tratar de atividades (a_i) para o soluto i associadas à concentração C_i deste soluto através da relação $a_i = \gamma C_i$.

Para um sistema constituído por uma mistura de eletrólitos a grandeza a considerar é o coeficiente de atividade médio do eletrólito γ_{+-} .

De maneira global pode se afirmar que é válido o exercício de usar os conceitos desenvolvidos para modelos ideais de extração, como forma de interpretar parcialmente os fenômenos experimentais. Esta abordagem, porém, é comprometida pela notável escassez de dados para soluções concentradas e pela perda da capacidade preditiva da termodinâmica de sistemas ideais, quando sistemas reais são o objeto de análise.

3.2.3 Sistemas de Extração por Solventes para Terras Raras

Sistema de extração, como considerado neste trabalho, é o conjunto constituído pelo extratante, diluente e modificador (que compõem o solvente) e pela fase aquosa a ser tratada identificada em geral como um polieletrólito de características de acidez mais elevada ou reduzida.

No caso particular deste estudo, foi selecionado como extratante para aplicação na parte experimental um

ácido organofosforado em função da composição da solução de terras raras a ser tratada e atendendo ao fracionamento almejado.

Tal escolha, no entanto, deu-se a partir do exame de um conjunto de possibilidades que nos pareceu interessante apresentar aqui, de forma resumida, na busca de melhor situar a opção adotada no âmbito das alternativas disponíveis.

Para este fim, a classificação dos extratantes empregados em operações de extração por solventes, enfocando em particular as aplicações ao fracionamento de terras raras, oferece um interessante roteiro de abordagem adequado a esta discussão como se segue:

Os extratantes normalmente empregados em extração por solventes podem ser classificados segundo a principal reação de extração da qual são protagonistas, como é proposto por diversos autores (19,23,26), ou ainda serem agrupados segundo a carga da espécie iônica por eles extraída como postulam outros(27). Esta última guardando clara semelhança com a classificação comumente usada para resinas de troca iônica.

Neste trabalho adotamos a alternativa de classificação segundo a reação fundamental envolvida, na tentativa de destacar sua importância na mais ampla compreensão do fenômeno de extração.

Segundo esta sistemática, três classes de mecanismos de extração são identificados: aqueles que se dão por

solvatação das espécies a serem extraídas, os que ocorrem por formação de pares iônicos ("ion pairing"), ou ainda aqueles que levam à formação de compostos a qual pertence o extratante empregado na parte experimental descrita neste trabalho.

3.2.3.1 A Extração por Mecanismos de Solvatação

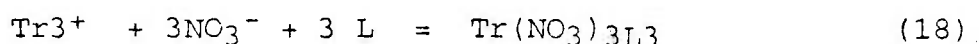
Este tipo de mecanismo envolve a reação de espécies inorgânicas eletricamente neutras com moléculas de extratante o que frequentemente ocorre através da substituição parcial ou total de moléculas de água de coordenação destas espécies.

Em casos especiais as características do fenômeno envolvido, como por exemplo quando da protonação de éteres ou cetonas em meio fortemente ácido, levam a situações que equivalem à extração de um ânion. Este é, entre outros, o caso dos complexos cloroáuricos em meio clorídrico com di butil carbinol (DBC) ou metil isobutil cetona (MIBK) (28).

Alguns compostos organo fosforados são também classificados neste grupo como os trialquilfosfatos, dialquilfosfatos alquildialquilfosfinatos e óxidos de trialquilfosfina. Para estes reagentes, a extração se dá com completa substituição das moléculas de água de coordenação da espécie extraída, ao contrário dos demais extratantes portadores de ligações diretas do tipo C-O, onde esta substituição é parcial.

O reagente deste grupo mais freqüentemente citado pela literatura como aplicável à extração de terras raras é o fosfato de tri n butila ou tributyl fosfato (TBP).

A principal reação envolvida na extração conduzida em meio nítrico pode ser representada pela equação:



onde: Tr = Lantanídeo na fase aquosa.

L = Extratante solvatante.

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

Em meio nítrico é possível ainda esperar a formação de espécies neutras sujeitas a extração por TBP normalmente diluído em compostos predominantemente alifáticos saturados. A adoção deste tipo de diluente associa-se ao cuidado em evitar reações de compostos aromáticos ou insaturados com o par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.

A extração de cério com TBP em meio nitrato é objeto de interessante estudo de Korpuskov apud Marcus e Kertes(23), que descreve a extração de um complexo do tipo $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Glueckauf apud Marcus e Kertes(23) por sua vez, entende que a extração deste elemento em meio nítrico dá-se através do complexo $\text{HCe}(\text{NO}_3)_4$.

É possível imaginar ainda a aplicação de TBP para extração de terras raras em meio clorídrico embora restrita a níveis de acidez extremamente altos, quando se poderia

supor a formação de complexos neutros do tipo $HMCl_4$. Neste caso porém, são também previsíveis problemas de hidrólise ácida do extratante, levando à formação de dibutil e monobutil fosfatos, butilcloretos e outros através de mecanismos de clivagem das ligações O-C (ligação P-C mais forte).

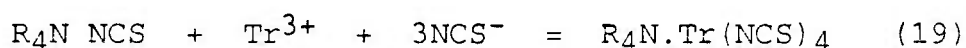
3.2.3.2 A Extração com Formação de Pares Iônicos

A extração por formação de pares iônicos pode ser entendida como sendo proporcionada pela formação de espécies iônicas extraíveis obtidas da interação entre complexos aniônicos ou neutros em fase aquosa com um sal de uma base orgânica ou seu cation correspondente. O par iônico referido é aquele formado pelo cátion e a espécie extraída.

As aminas terciárias de cadeiras saturadas são compostos citados entre aqueles deste grupo, com larga aplicação em instalações hidrometalúrgicas de extração por solventes para tratamento de licores uraníferos em meio sulfato como a que era operada pela empresa Urânio do Brasil em Poços de Caldas - MG. Aminas primárias, também classificadas neste grupo, são empregadas como extratantes em processos para recuperação de gálio a partir de efluentes alcalinos de usinas produtoras de alumínio primário.

A extração de terras raras através de reações envolvendo a formação de pares iônicos, conduz necessariamente à extração de complexos neutros da fase aquosa embora a espécie organometálica formada corresponda a uma espécie aniônica.

Neste caso são indicados como extratantes potencialmente aplicáveis os sais quaternários de amônio (Aliquat 336 por exemplo), empregando-se o ion tiocianato como ânion de troca. Para este sistema, as percentagens de extração são crescentes com o aumento do número atômico através da série lantanídica e a principal reação envolvida pode ser representada por:



onde: Tr = Lantanídeo na fase aquosa.

R₄ N NCS = Extratante.

R₄N.Tr(NCS)₄ = Espécie organometálica

Uma outra alternativa de extração é ainda aquela em meio nítrico representada pela equação:

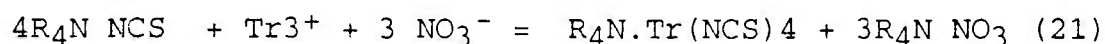


Para este sistema, que envolve ainda a adição de NaNO₃ como agente de "salting out", a extração é decrescente com o aumento do número atômico.

É interessante notar que o efeito das tétrades descrito por diversos pesquisadores para o sistema envolvendo organofosforados ácidos e que será comentado adiante, é também observado para estes dois sistemas. Segundo este efeito, existe uma periodicidade no comportamento de extração dos diversos elementos lantanídeos através da série..

Um possível problema no emprego de sistemas com tiocianato, reside no fato de que é difícil controlar a degradação do ácido tiociânico formado quando da adoção de tiocianato de amônio em meio ácido. Esta degradação leva à formação de gases como H₂S ou HCN e ainda produtos sólidos de difícil manuseio em uma instalação industrial de extração por solventes.

Neste caso é possível adotar a extração em meio nitrato com adição controlada de tiocianato de amônio como pode ser representado pela equação:



As aplicações de extratantes deste grupo à extração de lantanídeos em meio cloreto são reportadas como bastante desfavoráveis mesmo em altas concentrações de aminas(23).

3.2.3.3 A Extração com Formação de Compostos

Os extratantes que reagem segundo mecanismos de formação de compostos são frequentemente denominados trocadores catiônicos líquidos uma vez que operam trocando hidrogênios ácidos por cátions presentes na fase aquosa.

Diferenças individuais entre o comportamento dos diversos extratantes desta classe justificam sua subdivisão em grupo dos extratantes complexantes, grupo dos ésteres de ácidos organofosforados e grupo dos ácidos carboxílicos e sulfônicos.

No caso dos extratantes complexantes, os organo complexos formados são em geral monoméricos e de grande solubilidade na fase orgânica, sendo pouco afetados pela natureza do diluente ou concentração do ligante na fase aquosa tratada.

Um exemplo típico do emprego deste grupo de extratantes em operações industriais é dado pelas inúmeras usinas de tratamento hidrometalúrgico de minérios de cobre(29), que adotaram a extração por solventes como etapa de purificação de soluções utilizando hidroxí aldóximas como agentes extratantes.

Por outro lado, os extratantes dos grupos dos ácidos organofosforados e carboxílicos, exibem um comportamento que, ao contrário daquele característico dos quelantes, é muito raramente bem descrito pelas equações associadas à Lei da Ação das Massas, já que também

raramente apresentam comportamento ideal. O comportamento não ideal dos solutos na fase orgânica limita a aplicação de equações simples que descrevam o processo de extração. Além disto, as espécies extraídas são normalmente solvatadas e têm composição variável segundo a presença de ligantes em solução e natureza do diluente empregado. O emprego de hidrocarbonetos alifáticos como diluentes, por exemplo, leva normalmente à maior agregação entre moléculas de extratantes deste grupo.

Apesar disto sua utilização se ampliou bastante com aplicações à extração de vários metais, motivado pelo fato de que possuem qualidades associadas a rápidas taxas de extração e elevado carregamento. Além disto, alcançaram preço adequado à utilização em larga escala, em função da ampliação de seu emprego na indústria nuclear.

Quanto a este aspecto, deve-se lembrar ainda que os extratantes organofosforados ácidos foram desenvolvidos a partir da constatação de que os produtos de hidrólise ácida do TBP eram também extratantes potenciais, ampliando-se assim o universo dos reagentes aplicáveis a operações de extração por solventes para o reprocessamento de combustíveis nucleares.

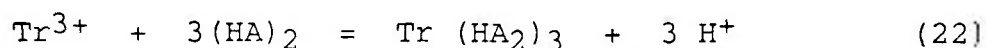
Os desvios da idealidade observados para estes extratantes devem-se portanto principalmente, à sua tendência à formação de associações moleculares na fase orgânica, associações estas profundamente afetadas pela natureza alifática ou não do diluente empregado.

Outro fenômeno que também dificulta o modelamento químico desejável, é o da solvatação da espécie organocomplexa metálica extraída por outras moléculas do extratante que não as envolvidas na reação. Assim, embora não reagindo diretamente com o metal a extrair através do mecanismo de troca catiônica característico de extratantes deste grupo, estas afetam a extração alcançada.

O grau com que ocorrem estes fenômenos varia ainda acentuadamente com o grau de carregamento experimentado pelo solvente, o que permite supor diferentes mecanismos de extração atuando ao longo de um circuito contínuo de extração por solventes, onde são previstos diferentes percentuais de carregamento da fase orgânica em seus diversos estágios de contactação (extração, lavagem ou reextração).

Os principais representantes comerciais desta classe de extratantes são o ácido di 2 etilhexil fosfórico (D2EHFA) e ainda os alquilfosfônicos como o ácido 2 etil hexil fosfônico e os dialquil fosfínicos como o ácido di 2,4,4 trimetil pentil fosfínico

A principal reação de extração envolvida pode ser representada pela equação:



onde: **Tr** = Lantanídeo na fase aquosa.
 (HA)₂ = Ácido organofosforado

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

Observa-se que a extração neste caso é fortemente dependente da acidez da fase aquosa e esta dependência pode ser expressa para grandes diluições na fase aquosa através da equação:

$$\log D = 3 \log [\text{H}_2\text{A}_2] + 3 \text{ pH} + c \quad (23)$$

onde:

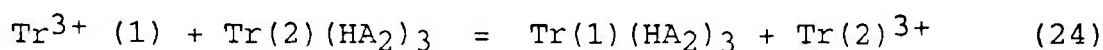
D = razão de distribuição do lantanídeo (razão entre suas concentrações analíticas nas fases orgânica e aquosa).

H_2A_2 = molécula do extratante em sua forma dimerizada.

c = constante.

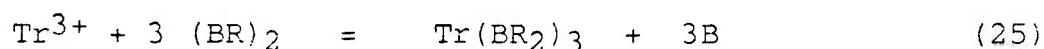
representativa do efeito do pH sobre a razão de distribuição D em extratantes que operam segundo um ciclo de troca catiônica como é o caso dos ácidos organofosforados.

A equação deixa ainda supor a possibilidade de lavagem ("scrubbing" com emprego de cátions que não contribuam para a variação da acidez. Neste caso a reação pode ser representada pela equação:



Onde a espécie lantanídica $\text{Tr}^{3+(1)}$ deverá ter necessariamente maior afinidade pelo extratante HA que a espécie $\text{Tr}^{3+(2)}$.

A neutralização parcial do ácido orgânico é também recurso utilizável na tentativa de maximizar a extração através da manutenção do pH de equilíbrio em patamares compatíveis com o fracionamento desejado evitando sua redução. Neste caso a extração pode ser representada pela equação:



onde: Tr^{3+} = Lantanídeo

$(\text{BR})_2$ = Forma saponificada do extratante ácido
(sal do ácido HR)

e a base escolhida B será eventualmente trocada pelo lantanídeo Tr^{3+} .

3.3 O Estado da Arte

Embora as aplicações de sais e compostos de terras raras remontem à segunda metade do século passado como já comentado, foi principalmente a partir do final da década de 40 com o Projeto Manhattan (Programa Nuclear dos

EUA), que a tecnologia para a obtenção destes produtos com maior pureza ganhou notável desenvolvimento.

Assim, não por acaso, o centro de pesquisas da USAEC em Ames Iowa, o Argone National Laboratory e o Oak Ridge National Laboratory nos EUA, constituíram-se em centros de referência mundial para tecnologia em terras raras durante as décadas de 50 e 60.

3.3.1 Sistema Nítrico/TBP

Certamente o primeiro dos sistemas de extração por solventes investigado para o fracionamento de uma mistura de lantanídeos em seus constituintes foi o sistema TBP/NO₃⁻

Um dos trabalhos pioneiros deste período foi publicado por Peppard et al (30) a cerca do comportamento de extração e grau de fracionamento dos terras raras trivalentes em soluções aquosas. São investigados os sistemas nítrico e clorídrico com TBP através da técnica de pseudo contracorrente e indicado como promissor seu emprego como extratante para ambos, considerando as elevadas razões de distribuição obtidas e a razoável discriminação alcançada entre lantanídeos adjacentes.

Foram empregadas para realização dos experimentos, soluções sintéticas simulando em composição as obtidas da lixiviação de monazitas submetidas a um fracionamento com etapas de extração e lavagem.

No caso do meio nítrico a extratabilidade foi identificada como crescente com o aumento do número atômico dos elementos presentes em solução e o Y ocupando posição próxima ao Ho como previsto por sua basicidade para níveis de acidez inferiores a 3N. Acima deste valor foi identificada uma aparente inversão de extratabilidade não explicada pelos autores.

Para soluções clorídricas a acidez recomendada no estudo é da ordem de 12M.

A necessidade de empregar níveis de acidez muito elevados para alcançar maiores índices de extração em meio clorídrico associada à baixa solubilidade dos cloretos de terras raras nestas condições, apontam para maior perspectiva de aplicação do extratante investigado em meio nítrico. Para este sistema o estudo indica ser possível ainda operar com soluções de reduzidas concentrações de ácido como 0,2N em HNO_3 e elevados teores (6 a 10 N) de nitrato de amônio. Melhores resultados na extração de ítrio são porém reportados com soluções de elevada acidez (de 15,6N) sem adição de sais.

O efeito do diluente empregado nos testes é o de decrescer a extração alcançada em extensão maior que a prevista apenas pela diluição do extratante. Apesar disto os autores não relacionam este efeito com a natureza polar ou apolar do diluente.

É definido ainda neste estudo, o chamado elemento de partição da série. Este elemento teria distribuição teórica

de 50% em cada fração após o corte proporcionado pelo tratamento via extração por solventes. Segundo proposto pelos autores, este elemento seria estabelecido segundo as condições experimentais empregadas no circuito de fracionamento.

Peppard et al anos mais tarde foram autores de outros dois interessantes trabalhos(31,32) sobre este mesmo tema. A idéia central implícita em ambos é de que só é possível separar um dado lantanídeo puro disponível em uma mistura de vários elementos da série, a partir de sucessivos fracionamentos em grupos desta série. Tal fato, como já comentado, decorre naturalmente da extrema semelhança de suas propriedades químicas, tornando inviáveis as tentativas de separar apenas um deles de uma mistura em solução, a partir de reações de extração específicas. Assim, a necessidade de iniciar o processo de separação através do fracionamento em grupos, induz à procura de elementos de partição tais, que possam ser preditos a partir de modelos teóricos ou empíricos. Tais elementos indicariam os pontos mais prováveis de "quebra" da série, estabelecidos o sistema e as condições experimentais para o fracionamento.

No primeiro dos referidos trabalhos (31), é questionada a divisão até então proposta para a série lantanídica no estado trivalente em dois subgrupos, denominados leve e pesado. Esta divisão, baseada na solubilidade de seus sais, nos raios iônicos de seus

sesquióxidos e volumes moleculares de seus fluoretos é frequentemente definida, de forma teórica, no elemento gadolínio, associando-se as descontinuidades observadas nas propriedades citadas à sua eletrosfera semipreenchida no estado trivalente.

Para o caso de propriedades de extração, o trabalho de Hesford et al(33) define duas séries denominadas "octetos". O ponto de "quebra" no comportamento de crescimento monotônico das percentagens de extração com o aumento do número atômico dar-se-ia a partir do gadolínio.

Os experimentos realizados por Peppard et al (31), no entanto, indicam a existência de um comportamento cíclico definindo quatro subgrupos ("tétrades"- números atômicos 57 a 61, 62 a 64, 65 a 67 e 68 a 71)) ao longo da série lantanídica. Os extratantes examinados são o ácido di-n-octil fosfínico e o di 2 etilhexilclorometil fosfonato a 22 ± 2 graus Celsius. No mesmo trabalho o efeito de extração segundo tétrades foi também indicado como provável para sistemas envolvendo extratantes mais comuns do grupo dos organofosforados neutros, mono ácidos, di ácidos e aminas de elevado peso molecular.

No segundo dos trabalhos citados(32), o efeito das tétrades é estendido aos actinídeos e mais tarde identificado por outros pesquisadores para os meios nítrico e sulfúrico(34).

A aplicação de TBP à extração de lantanídeos empregando um circuito contínuo com misturadores

decantadores foi ainda objeto de outro estudo desenvolvido pelo grupo de pesquisas do USAEC em Ames (35) à época dos primeiros trabalhos sobre o tema. Neste trabalho, onde a monazita foi a matéria prima mineral empregada para os testes e o sistema nítrico foi o estudado, é constatada a necessidade de recuperar o ácido das fases aquosas efluentes, de forma a conferir economicidade ao processo.

O circuito proposto neste trabalho possui apenas as etapas de extração e lavagem com oito e seis estágios respectivamente. A alimentação ensaiada é constituída essencialmente de uma mistura de nitratos de cério, lantânio, neodímio e praseodímio (92%) com uma concentração da ordem de 430g/l em óxido de terras raras tratada com TBP concentrado. As soluções aquosas empregadas nos testes são classificadas como bastante viscosas e o efeito da acidez ou de agentes de "salting out" não são discutidos.

Os mecanismos de extração de terras raras com TBP em meio nítrico são objeto de análise no trabalho de Fletcher e Hardy(36) que, examinando baixas concentrações de metais em solução e níveis de acidez superiores a 7M, concluem quanto a existência de diferentes mecanismos de extração a medida que a razão HNO_3/TBP cresce. Estes diferentes mecanismos segundo os autores, devem-se basicamente à formação de complexos $\text{TBP}/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ que passam a ter propriedades de extração diferentes do TBP puro e implicam em ligações metal vs extratantes diferentes daquelas representadas por $\text{P} = \text{O} - \text{M}$.

Este mesmo tema é abordado também por Ferraro e Peppard(37), através da análise das estruturas dos extratantes organofosforados e seus complexos metálicos. Realizado com o levantamento de espectros IR e pesos moleculares, o estudo constatou elevado grau de covalência Metal/nitrato na espécie organocomplexa extraída para o sistema do tipo Metal/NO₃/TBP.

A adoção de agentes complexantes e a extração em meio clorídrico com TBP são objeto do trabalho de Sato e Sato (38). Os autores estudam a extração de lantânio e ítrio a 1g/l com TBP e TOPO em benzeno empregando ainda tiocianato de potássio como agente complexante. E constatado que os coeficientes de distribuição de ambos os elementos crescem com o aumento da concentração de tiocianato mantida a concentração de HCl constante e decrescem com o aumento da concentração de ácido mantida a concentração de tiocianato constante. Neste caso o mecanismo de extração a baixa acidez (0,01N e 0,05 N HCl) sugerido pelos autores, é o da ligação do complexo tiociânico neutro diretamente ao oxigênio do grupamento fosforila.

Os efeitos sinérgicos com extratantes organofosforados neutros têm sido objeto de vários estudos desde o trabalho de Blake et al(39) na busca de melhores condições de extração e seletividade.

Sinergismos de extração são reportados para lantanídeos no sistema TOPO/ TTA (óxido de trioctilfosfina/

tenoiltrifluoroacetona)(40) para Nd e estudados em seus mecanismos fundamentais por Baes(41) sendo constatados como de rara ocorrência para extratantes organofosforados em geral.

Davis et al(42), por sua vez, examinam em meio nitrato a separação de lantanídeos e actinídeos em uma larga faixa de condições experimentais empregando TBP diluído em querosene e com adição de trifluoroacetona. Este trabalho com TBP em ácido nítrico é um típico exemplo de estudo de efeitos sinérgicos envolvendo lantanídeos assim como os desenvolvidos para outros sistemas(43). Embora limitado a faixas de concentração bastante baixas, o trabalho identifica o Nd como o lantanídeo de mais difícil separação a partir uma mistura que reunia Sm, Am, Cm, Pr e La com concentrações totais de terras raras da ordem de 0,01 e 0,001M e de TBP inferiores a 0,1M .

3.3.2 Sistema D2EHPA NO_3^- , Cl^- , SO_4^{--} , ClO_4

Os estudos da aplicação de D2EHPA à extração por solventes de terras raras passam a ser particularmente mais frequentes a partir do final da década de 50 e início da de 60.

E também de autoria de Peppard et al(44) um dos trabalhos pioneiros que apontam as boas perspectivas do sistema D2EHPA/tolueno/ HCl para extração de terras raras.

Neste estudo é ainda pela primeira vez apresentado um provável mecanismo de extração de terras raras com D2EHPA. Segundo proposto, a reação dar-se-ia com moléculas de dímeros monoionizadas do reagente orgânico extraíndo o metal trivalente em solução por um mecanismo de troca catiônica. Provavelmente algumas moléculas de água de solvatação seriam também extraídas porém não foi constatada por Peppard, no meio estudado, a coextração do ânion presente na fase aquosa. Os autores, trabalhando com concentrações reduzidas de terras raras em solução aquosa, identificaram ainda uma dependência direta entre a extração destes e a terceira potência da concentração de D2EHPA e inversa entre a sua extração e a terceira potência da acidez da fase aquosa.

Foi observado ainda neste estudo que a razão de distribuição de cada lantanídeo crescia ao longo da série com o aumento do número atômico e que o quociente entre as razões de distribuição de dois lantanídeos adjacentes era em média igual a 2,5 indicando a boa perspectiva da utilização do sistema para sua separação. É atribuído ao ítrio um número atômico artificial de 67,6 devido ao seu comportamento de extração intermediário entre o Ho e o Er.

A tendência à formação de dímeros apresentada pelos ácidos organofosforados, aspecto fundamental na compreensão do mecanismo de extração em sistemas envolvendo estes reagentes, é estudada também por Peppard et al(45). Neste trabalho a cerca da formação de pontes de hidrogênio em

ácidos organofosforados, estudos crioscópicos e de IR levaram a concluir que, entre outros ácidos examinados, os monobásicos do tipo $(GO)_2PO(OH)$ como o D2EHPA são diméricos em benzeno e naftaleno assim como os fosfônicos do tipo $(G'O)(G)POOH$ e os ácidos fosfínicos.

Em outro estudo realizado por Ferraro e Peppard(46) os diferentes estados de agregação dos ácidos organofosforados são relacionados a deslocamentos nos picos hidroxila dos espectros de ressonância magnética nuclear. Apenas com grande diluição em CCl_4 foi identificada a ocorrência de monômeros.

No Brasil os trabalhos pioneiros desenvolvidos por Brill et al(47) indicavam também a alternativa de extração por solventes para o fracionamento de terras raras, em compasso com os mais importantes estudos em curso nos EUA na década de 60.

Neste trabalho, o ácido di 2 etil hexil fosfórico é investigado como extratante em meio clorídrico para uma solução constituída predominantemente de cloretos de Nd, Ce e Pr (89%). O solvente empregado, DEPHA 0,49M neutralizado parcialmente com NH_4OH (0,07M de NH_4-DEHP), corresponde a uma solução de 20% em dodecano. O tratamento de fracionamento é levado a cabo em duas etapas. Na primeira, através de extração por solventes, é alcançada a separação dos terras raras de número atômico superior a 63 no extrato orgânico. Os autores não fazem referência ao número de estágios empregados nesta etapa operada com razão O/A =

2,5. A seguir o extrato orgânico obtido é tratado em dois estágios com ácido sulfúrico 9 N e os terras raras assim recuperados são precipitados com NaOH e redissolvidos em solução clorídrica.

Na segunda etapa do processo o pH da solução clorídrica obtida é ajustado para 4,0 e esta é alimentada a colunas de troca iônica com ion retentor. EDTA é o agente de eluição empregado. Com o procedimento proposto foi possível alcançar concentrados de Dy, Y, Gd, Sm, Nd, e Ce com teores de até 98,9% destes elementos na forma de óxidos. Deve-se notar aqui que os autores não mencionam no circuito de extração por solventes a perspectiva de emprego de uma etapa de lavagem da fase orgânica carregada antes da operação de reextração como forma de melhorar o desempenho da operação.

A partir da constatação de que o D2EHPA poderia atuar na extração de lantanídeos na forma monomerizada (48) ou dimerizada (49) em função da natureza do diluente empregado para o preparo da solução solvente, foram conduzidos estudos que permitissem conhecer o desempenho de extração de cada uma destas formas.

Sobre este tema, o trabalho de Lenz e Smutz(50) representa uma importante contribuição. Em seu estudo, realizado com soluções sintéticas de SmCl_3 , é constatado que o D2EHPA extrai sob a forma dimerizada cerca de quarenta vezes mais que sob a forma de monômero. Neste trabalho os autores comprovam ainda que o mecanismo

proposto por Peppard para a extração de lantanídeos a baixas concentrações(44) pode ser estendido a concentrações mais elevadas (até 1M de cloreto de lantanídeo). Os reduzidos percentuais de extração associados à forma monomerizada do DEPHA podem ser explicados, segundo os autores, pela forte interação entre o extratante e o diluente empregado (alcool decílico) para preparo do solvente nesta forma. É identificado ainda um não explicado ponto de máximo nas curvas de equilíbrio levantadas para o sistema DEPHA 1M / SmCl_3 / 0,6M HCl para concentrações de SmCl_3 na fase aquosa da ordem de 0,5 M.

Os mesmos autores, dois anos mais tarde, retomam o tema dos mecanismos de extração dos lantanídeos com D2EHPA em macroconcentrações em outro trabalho(51). Neste estudo Sm e Nd têm seus comportamentos de extração investigados para os meios cloreto, nitrato e perclorato.

Segundo verificado, a extração de samário em meio clorídrico dá-se exclusivamente segundo um mecanismo de troca catiônica sem que sejam extraídas espécies aniônicas ou neutras eventualmente presentes em solução no intervalo de 0 a 3M de SmCl_3 . Este mesmo mecanismo é ainda proposto para os lantanídeos mais leves. Confirma-se assim o mecanismo proposto por Peppard(44) para a extração em meio clorídrico a elevadas concentrações.

Para o caso da extração de Nd e Sm em meio nítrico e perclórico, é identificada extração de espécies catiônicas e neutras presentes na fase aquosa. Tal comportamento

proporciona um aumento do valor da razão de distribuição dos elementos em estudo quando comparada ao meio clorídrico conduzindo porém a menores valores de coeficientes de separação. Esta característica sugere que o sistema clorídrico pode ser mais atraente para condução de operações de separação com D2EHPA em larga escala que o sistema nítrico ou perclórico.

Pierce e Peck(52) também estudaram a aplicação de derivados do ácido fosfórico à extração de lantanídeos em concentração a nível de traços.

O extratante examinado foi o D2EHPA (HDEHP) diluído em tolueno e empregado em meio HClO_4 , para o qual os autores obtiveram um fator de separação médio de 2,4 entre lantanídeos adjacentes. Foi ainda determinada a posição do ítrio em uma escala de extração identificada como crescente com o aumento do número atômico, entre o Ho e o Er. O mecanismo de extração proposto pelos autores para o meio perclórico, assim como já descrito para os meios nítrico e clorídrico(30,45) também envolve a reação de 1 mol de soluto em solução aquosa e 3 moles de extratante dimerizado com liberação de 3 moles de H^+

Para Pierce e Peck(52), melhores resultados na separação dos elementos lantanídeos poderiam ser alcançados com a impregnação de extratante em um suporte sólido através do qual fluísse a solução a ser fracionada. A seguir a esta etapa de carga a coluna seria eluída com uma solução a 0,4M de ácido perclórico.

Uma interessante revisão geral dos mecanismos de extração para os extratantes organofosforados ácidos foi realizada por Peppard e Mason(53) ainda na década de 60.

Para o caso do D2EHPA são identificados neste trabalho, dois tipos de reação segundo o grau de carregamento do extratante. Distante da saturação, a extração do metal em fase aquosa ocorreria através da reação de moléculas dimerizadas e monoionizadas do extratante. Junto a esta porém, ocorreria a ionização de hidrogênios dos organocomplexos metálicos já formados de maneira a continuar o carregamento de metal. Este fenômeno provocaria o estabelecimento de redes poliméricas tridimensionais (formação de gel) que levariam à precipitação da espécie extraída. Tal comportamento observado para o D2EHPA imporia a operação de sistemas de extração empregando este reagente à níveis abaixo da saturação.

Pesquisas foram realizadas a cerca de alguns extratantes derivados do D2EHPA que, mantendo as mesmas características de extração que estes, não fossem limitados em seu uso pela formação de polímeros insolúveis que, dependendo das condições operacionais, poderiam ocorrer até a 50% da saturação. Mason e Lewey(54) propuseram o ácido di 2 etilhexil mono tiofosfórico como alternativa, embora não comparem este reagente quanto as suas perdas e solubilidade em soluções ácidas com o D2EHPA. A solução de alimentação ao processo, sem limite de concentração em terras raras,

deveria ter acidez de 0,1 a 2,0 M com concentração de extratante da ordem de 0,6M em diluente alifático ou aromático.

Um estudo em maior detalhe da natureza e condições de formação deste polímero de D2EHPA em querosene e terras raras foi realizado por Harada et al (55). Para concentrações de D2EHPA inferiores a 1,5 M foi verificada a formação do polímero quando a razão concentração inicial de D2EHPA/ concentração do metal carregado na fase orgânica atingiu valores inferiores a 6,5 ou cerca de 93 % da extração estequiometricamente possível. Este resultado independeu do metal carregado tendo sido testados em meio clorídrico o La, Dy, Yb e Y e em meio nítrico o Y para concentrações na fase aquosa após contato inferiores a 0,2M.

A medida em que foram sendo definidos com maior detalhe os mecanismos atuantes na extração de lantanídeos a partir dos meios clorídrico, nítrico e perclórico, são intensificados os estudos para obtenção de fatores de separação e dados de equilíbrio que pudessem ser úteis em uma operação de fracionamento de características comerciais (macro concentrações de constituintes e variados níveis de acidez).

A tendência é a do exame de pares de lantanídeos na tentativa de delinear um comportamento de extração que fosse previsível ao longo da série. O trabalho já citado de Lenz e Smutz(51) e o de Goto e Smutz (56) são deste

período. O primeiro deles estudando o par Nd/Sm e o segundo o par Pr/Nd. Ambos propõem equações preliminares que permitem calcular os fatores de separação entre os pares adjacentes estudados embora com lacunas de aplicação derivadas da escassez de dados termodinâmicos sobre os sistemas em questão.

Os estudos de fracionamento conduzem a uma disponibilidade crescente de sais de lantanídeos mais puros, representativos da fração pesada o que propicia a realização de estudos a cerca dos fatores de separação e equilíbrio também entre pares destes elementos.

O trabalho de Thomas e Smutz (57), é exemplo desta tendência, examinando a extração de Gd, Dy, Er e Yb com D2EPHA 1 M diluído em solvente alifático em meio clorídrico. Realizado com macro concentrações (até 2,75 M de lantanídeos como cloreto e acidez correspondente no intervalo de 1,4 a 5,0 M em HCl), confirma o crescimento dos percentuais de extração com o aumento do número atômico dos elementos estudados. Foram ainda identificadas variações para o fator de separação do par Gd/ Dy em meio clorídrico entre os valores de 9 e 13, significativamente maiores que aqueles obtidos para D2EHPA em meio perclórico por Pierce (52). Yb e Lu não foram reextraídos da fase orgânica carregada mesmo com emprego de dois contatos sucessivos de uma solução 6M de HCl, sendo somente reextraídos com uma solução a 20% de ácido fluorídrico.

Na mesma linha de separação de lantanídeos da fração pesada, Goto (58), prosseguindo seu trabalho iniciado com Smutz(56) também buscou determinar os fatores de separação para macro concentrações em meio clorídrico com D2EPHA 1M em diluente alifático. Neste caso os principais pares estudados foram Y/Er e Y/Ho já que estes ocorreriam naturalmente em uma operação de fracionamento em que o ítrio assume um número atômico artificial entre 67 e 68 (44).

A separação entre estes pares em sistemas com dois componentes foi identificada como difícil pelos autores ($Er/Y = 1,1 - 1,2$; $Y/Ho = 1,9 - 2,0$) embora os valores dos fatores de separação em sistemas multicomponentes para Sm, Gd, Dy e Yb com relação ao Y, indicassem boas perspectivas para separação deste último de uma mistura com os demais.

Em outro trabalho sobre o mesmo tema, Michelsen e Smutz (59) comparam a separação de Y, Ho e Er em meio nítrico e clorídrico. É então constatado que para estes três elementos os coeficientes de distribuição aumentam a partir de um valor de acidez de equilíbrio da ordem de 8M para HCl e 6,5M para HNO₃. Este mesmo efeito de mínimo em meio clorídrico para o Y é identificado por Harada (60), sugerindo uma mudança no mecanismo de extração deste elemento para acidez de equilíbrio superior a 8M. Thomas et al, desenvolvendo estudos para o levantamento de dados de equilíbrio com elementos da fração pesada (61) identificam

também evidências de que para níveis de acidez de equilíbrio superiores a 5M há uma mudança de mecanismo de reação levando à extração de espécies complexas de Yb, Tm e Lu em meio clorídrico. A extração com D2EHPA também de espécies complexas de lantanídeos porém em meio nítrico é constatada ainda em outro trabalho (62) onde o ion NO_3^- é identificado na espécie de Yb extraída.

A determinação das condições operacionais de um circuito contínuo empregando D2EHPA, capaz de fracionar uma mistura de terras raras em solução clorídrica também é tema de trabalhos que se dão em simultaneidade com aqueles de caráter fundamental em regime de batelada.

Os experimentos de fracionamento em contínuo de misturas de terras raras em proporções características de suas fontes naturais (monazita, euxenita etc) são tema do trabalho de Nair e Smutz(63). Em particular a recuperação de lantânio a partir de uma mistura de terras raras em circuito contínuo empregado D2EHPA. É constatada a viabilidade técnica de tal separação com obtenção de um concentrado de La de 99,8% de pureza e uma recuperação de 60%.

Alternativas para reduzir o consumo de ácido e melhorar o teor de concentrados de lantanídeos obtidos da extração com D2EHPA podem também ser aplicadas à etapa de reextração.

Alstad e Farbu(64) propuseram para esta etapa uma separação baseada em velocidades diferenciais de reextração

dos lantanídeos em meio sulfato. O par apresentado como exemplo foi o Y/Tb. A reextração diferencial se dá com uma solução 2,7N em H_2SO_4 interrompendo a reextração aproximadamente aos 4 minutos de contactação quando o Tb é recuperado na fase aquosa em maior percentual que o ítrio e é obtido o maior fator de separação entre os dois elementos.

O emprego de uma solução com 200 g/l NH_4Cl e 1,5% HCl é indicada por Bauer et al(65,66) como agente de reextração de maior eficiência que aquele empregando somente HCl. O caso estudado é o de uma fase orgânica carregada com Nd e Sm. Sem emprego do cloreto é obtido um fator de separação $Sm / Nd = 7,2$ e com utilização deste é alcançado um valor de 8,3. A operação proporcionou ainda a obtenção de um concentrado de teor superior a 99% em Sm_2O_3 com utilização de um circuito de laboratório de misturadores decantadores com 20 estágios de reextração.

O recurso da reextração de D2EHPA com simultânea precipitação é também citado na literatura para obtenção de concentrados de Nd e Sm de elevados teores. Zielinski et al(67) estudam a reextração com ácido sulfúrico e diversos sulfatos. São alcançadas recuperações de produto precipitado (sulfatos duplos de fórmula geral $xMe_2SO_4yLn_2(SO_4)_3nH_2O$) da ordem de 98% para ambos os metais com emprego de sulfatos de sódio ou potássio (4 a 8%) em solução de H_2SO_4 (20 a 30%) e de 70 % com sulfato de amônio.

3.3.3. Ácidos Fosfônicos como Extratantes

O uso de ésteres de ácidos fosfônicos como o extratante proposto na parte experimental deste trabalho, foi também objeto de estudos já desde o início da década de 60 embora sem a mesma intensidade observada para aqueles derivados do ácido fosfórico como o D2EPHA. A extração de lantanídeos, tório(68) e urânio(69) em meios nítrico e clorídrico foram objeto de trabalhos deste período.

Provavelmente o primeiro dos trabalhos reportando a aplicação dos chamados ésteres ácidos dos ácidos fosfônicos à separação de cátions metálicos entre os quais os de terras raras, foi também publicado por Peppard et al (70). Os autores estudaram quatro extratantes derivados do ácido fosfônico, sempre diluídos em tolueno comparando ainda o desempenho de extração de um deles com D2EHPA para uma mistura de lantanídeos.

A extração dos cátions metálicos Pm, Cm e Cf empregados nos ensaios foi examinada para soluções aquosas de HCl, HNO₃ e HClO₄ a nível de traço, mantida a força iônica do meio constante. Entre os referidos extratantes, apenas o ácido 2 etil-hexil fenil fosfônico foi testado para os lantanídeos em meio HCl. As percentagens de extração obtidas para cada elemento série foram crescentes com o aumento do número atômico. O valor de 2,8 para o fator de separação entre lantanídeos adjacentes alcançado

com o derivado do ácido fosfônico testado é superior àquele de 2,5 reportado para o D2EHPA(44).

Na etapa de extração, para todos os elementos estudados, foi identificada uma dependência inversa de terceira ordem, com relação à acidez e direta, também de terceira ordem, com relação à concentração do extratante na fase orgânica também como ocorre para derivados do ácido fosfórico.

Dentre os derivados do ácido fosfônico é de particular interesse para o caso examinado na parte experimental deste trabalho(item 4), o sistema envolvendo o ácido 2 etil-hexil mono 2 etil-hexil ester (HEH(EHP)).

A subtração de um átomo de oxigênio na molécula de D2EHPA resultando no HEH(EHP), corresponde a um aumento do valor de pKa, para o novo extratante e redução de seu poder de extração. Por outro lado é possível esperar que este extratante possa ser tratado em operações de reextração com menor quantidade de ácido que o necessário para o D2EHPA (71, 72).

A química da extração dos lantanídeos com derivados do ácido fosfônico tem sido objeto de estudos desenvolvidos na última década por vários pesquisadores(71,72,73,74). Alguns destes trabalhos discutem de forma mais pormenorizada os mecanismos de extração destes reagentes.

Enxin et al (71), investiga a extração de Nd e La em meio nítrico empregando HEH(EHP) diluído em n dodecano. O fator de separação médio obtido para lantanídeos

adjacentes foi de 3,04 identificando-se ainda para este sistema o efeito das tétrades descrito por Peppard (31). Este efeito, segundo os autores, reproduz-se ainda nas variações de entalpia, entropia e energia livre associadas à reação de extração. Esta por sua vez ocorreria segundo o mesmo mecanismo de formação de dímeros mono ionizados do extratante como já identificado por outros estudos(70).

Dequian et al(74) estuda as características de extração dos lantanídeos e ítrio com HEH(EHP) nos meios nítrico, clorídrico e sulfúrico obtendo para este último um fator de separação médio entre lantanídeos adjacentes de 2, o menor entre os três alcançados. A ordem de fatores de separação decrescentes advogada pelos autores é $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4$. Testes de amoniação parcial realizados pelos autores através do pré equilíbrio do extratante com hidróxido de amônio antes da extração, conduziram a um aumento no fator de separação para o par Sm/Nd de 8,8(não amoniado) para 16(amoniado).

A ampliação das perspectivas do uso do HEH(EHP) como extratante alternativo ao D2EHPA levou à realização de estudos comparativos entre estes reagentes (75 e 76).

Sato(TR26) conduziu experimentos de extração comparativos a partir de soluções clorídricas de todos os elementos da série lantanídica. Para ambos foi identificado um mecanismo de extração de troca catiônica e o efeito das tétrades extensivo às propriedades termodinâmicas(31,71).

Para níveis de acidez superiores a 2M em HCl o autor propõe também a extração de espécies neutras de lantanídeos.

Quan(76) et al examinam, também comparativamente para D2EHPA e HEH(EHP), os fatores de separação entre lantanídeos em soluções clorídricas obtidas a partir da lixiviação de minérios monazíticos.

Os ensaios reportados em seu trabalho, objetivaram ainda investigar o efeito do percentual de aromáticos no diluente empregado para o preparo de ambos os solventes sobre os fatores de separação alcançados.

Os resultados obtidos revelaram um fator de separação médio para lantanídeos adjacentes na faixa de 2,41 a 2,56 com D2EHPA (menores valores associados a menores teores de aromáticos) e de 2,62 a 3,01 com HEH(EHP) (maiores valores associados a menores teores de aromáticos). Assim, segundo os autores, é possível esperar uma maior seletividade para o HEH(EHP), especialmente adotando diluentes de baixo percentual de aromáticos. Diluentes deste tipo associados ao HEH(EHP) proporcionam ainda maiores razões de distribuição(77). Alto teor de aromáticos pode significar ainda menor resistência à degradação em um diluente embora eventualmente menor consumo de ácido na reextração.

Na mesma linha em busca de definir condições operacionais práticas para o fracionamento de misturas de terras raras em solução encontram-se diversos trabalhos recentes (78,79,80).

Ritcey e Levins(78), reportam um estudo desenvolvido com HEH(EHP) (Ionquest 801) e D2EHPA (PA 216 e DEHPA) preparados em diluentes de diferentes teores de aromáticos aplicado ao fracionamento de um licor oriundo da lixiviação de minérios monazíticos.

Foi necessária a adição de modificadores nos testes realizados com D2EHPA de forma a evitar a precipitação de terras raras e melhorar a separação entre as fases. O HEH(EHP) não requereu a adição de modificadores tendo ainda alcançado, entre os extratantes examinados, os maiores fatores de separação (Y em relação aos demais elementos).

O emprego de diluentes de menor teor de aromáticos com HEH(EHP) permitiu alcançar maiores fatores de separação como também verificado nos estudos de Quan (76) e Masanao et al(81) .

Para concentrações de D2EHPA 30% e pHs no intervalo de 1 a 3 não foi possível aos autores observar diferenças de seletividade.

O efeito da temperatura na extração dos lantanídeos foi também considerada por Ritcey e Levins(78) como reduzida, no intervalo examinado de 20 a 50 graus Celsius, embora tenha proporcionado melhorias no que diz respeito à separação de fases para todos os extratantes estudados.

Os efeitos das temperaturas de extração podem estender-se ainda às reações de degradação dos extratantes organofosforados.

Beyad et al(82), examinando comparativamente o efeito da temperatura nas reações de hidrólise do D2EHPA e HEH(EHP) no intervalo de 20 a 50 graus Celsius concluíram que ambos apresentam resistência superior ao do extratante organofosforado neutro (Dibutil butil fosfonato) examinado para os meios clorídrico, sulfúrico ou nítrico.

Cheng e Levins(79), por sua vez confirmam em seu trabalho a eficiência do fracionamento de licores de lixiviação de minérios monazíticos com HEH(EHP) em diluente alifático, empregando extração por solventes em colunas pulsadas.

Foram alcançadas extrações de ítrio no intervalo de 83 a 99,2%, com emprego de uma coluna de 44,5mm de diâmetro operada com 36 placas perfuradas e área livre de 25%.

Uma alternativa ao uso de colunas ou misturadores decantadores para extração de terras raras com HEH(EHP) é sugerida por Wakui et al(83) que emprega um leito de resina impregnada com solvente através do qual flui a solução aquosa clorídrica a ser fracionada. Este procedimento, segundo os autores, permite substituir as colunas de troca iônica dispensando o emprego de reagentes de alto custo como o EDTA em sua eluição. O sistema proposto permite ainda alcançar fatores de separação para o par Y/Gd da ordem de 30, superior àqueles obtidos com extração convencional usando HEH(EHP).

Desphande(80), por sua vez, propõe um circuito para tratamento de concentrados de ítrio (60% de Y_2O_3) em duas

etapas. A primeira com HEH(EHP) (PC88A) preparado a 1M em querosene em um circuito de misturadores decantadores com 24 estágios alcançando teores da ordem de 93% em Y_2O_3 . Este produto é então alimentado em um novo circuito de 32 estágios operado com TBP a 1M e adição de tiocianato de amônio. O resultado reportado pelos autores proporcionou um concentrado final com teor de 99,99% Y_2O_3 e recuperação superior a 90% deste óxido. Testados D2EHPA e HEH(EHP) para a primeira etapa de fracionamento, o reagente PC88A (HEH(EHP)) foi apontado como aquele de melhor desempenho no que diz respeito a formação de emulsões e menor consumo de ácido na reextração.

3.3.4 Separação de Cério e Európio

Elementos como o cério e európio quando presentes em misturas de terras raras em solução são frequentemente separados por operações que não envolvem necessariamente extração por solventes.

Bauer et al(84), em seu trabalho, citam as alternativas de oxidação com persulfatos, permanganatos e hipocloritos e posterior precipitação de cério. Propõem ainda como alternativa a oxidação do Ce^{3+} por ozonização a pH 4,5 e temperatura ambiente. Nestas condições 95% do elemento originalmente presente em solução é precipitado com 98% de pureza. Em uma segunda etapa em que a operação é

repetida é alcançado 99,9% de pureza com 98% de recuperação do metal.

Alternativamente os autores recomendam ainda a ozonização da solução de alimentação a pH 6,5 e 85 °C o que proporcionaria a precipitação de Ce e terras raras mais pesadas, deixando em solução o lantânio com 95% de pureza.

Em etapa subsequente o precipitado é redissolvido e novamente ozonizado em pH 4,5 e temperatura ambiente como na rota descrita anteriormente para separação do Ce.

Oxidado, o cério pode ser seletivamente extraído com TBP o que proporciona a obtenção de concentrados de maior pureza que aquela alcançada através de precipitações como descrito.

Esta rota no entanto oferece algumas dificuldades associadas à reextração do Ce^{4+} da fase orgânica que é lenta e exige grandes concentrações de ácido.

Schultze et al(85) propõem a reextração de TBP carregado com Ce^{4+} utilizando uma solução 0,11 M de formaldeído a 50 °C. Este processo alternativo à utilização de H_2O_2 permite reextração completa em cerca de 15 minutos de uma fase orgânica constituída de TBP 50% em querosene carregada com 0,18M de Ce.

A recuperação do Eu é tradicionalmente levada a cabo com a redução por amálgamas de zinco(86) e este processo teve aplicação industrial pelo menos até o início da década de 70 na Molycorp (Mountain Pass - EUA) uma das maiores processadoras de concentrados de terras raras do mundo(87).

Tendências mais recentes (88) porém indicam a técnica de redução eletrolítica como mais adequada, uma vez que evita impurificação da solução tratada com Zn e elimina os riscos de uma possível contaminação ambiental com mercúrio.

As operações de recuperação de Eu envolvendo extração por solventes por sua vez associam-se fortemente ao tratamento de soluções nas chamadas "plantas radioquímicas" que processam material irradiado. Nestas circunstâncias os extratantes normalmente empregados para extrai-lo são ácidos organofosforados como o D2EHPA (89,90).

3.3.5 Ácidos Fosfínicos como Extratantes

A investigação da perspectiva de emprego de ácidos fosfínicos para extração de lantanídeos parece uma decorrência natural do curso das tentativas de síntese de novos reagentes e das pesquisas de desenvolvimento de processos com derivados do ácido fosfônico. Peppard(91) também é autor de um dos trabalhos pioneiros nesta área que investiga os mecanismos de extração de metais trivalentes e hexavalentes selecionados entre os lantanídeos e actinídeos.

O principal aspecto levantado neste trabalho diz respeito à extração dos elementos trivalentes. Segundo constatado, ela dar-se ia com um mol do metal reagindo com

2,5 moles do extratante em discordância com os mecanismos propostos para extração com os derivados dos ácidos fosfórico e fosfônico (44,70). Os autores não apresentam, neste trabalho, explicações para o fenômeno.

Foi constatado ainda um fator de separação médio de 2,7 para os terras raras cuja extração é examinada a nível de traços em HCl, com extrações crescentes segundo o aumento do número atômico na série.

A reextração destes reagentes consome menos H^+ que aquelas dos organofosforados fosfóricos ou mesmo fosfônicos, porém a preocupação com o consumo de ácido nesta etapa é objeto de estudos que se estendem às três classes de reagentes (92,93).

Uma alternativa possível é o uso de diluentes organo halogenados, notadamente o triclorotrifluoroetano ou o difluorotetracloroetano aplicados em proporções variáveis entre 30 e 95% da fase orgânica eventualmente até mesmo em adição a um diluente do tipo hidrocarboneto.

A extração de terras raras em meio nítrico com compostos organofosfínicos(94,95) é possível a partir de soluções com concentrações de Tr_2O_3 da ordem de 100 g/l e acidez de 0,01 a 3N com o reagente comercialmente conhecido como Cyanex 272 (ácido bis(2-4-4 trimetilpentil) fosfínico). É recomendado ainda uma etapa de lavagem com solução nítrica de acidez 0,3 a 5N para remoção de elementos indesejáveis do extrato orgânico.

Um circuito contínuo para separação é proposto com Cyanex 272 1M em querosene e 10% de óxido de tri(2-4-4 trimetilpentil) fosfina , constituindo-se de 16 estágios de extração, 10 de lavagem e 4 de reextração para tratamento de uma solução constituída de uma mistura de óxidos de Yb e Lu na proporção 87,5% / 12,5%. O resultado da operação permite alcançar recuperações da ordem de 95% para ambos os elementos e purezas da ordem de 99,3%.

3.3.6 Reagentes Aniônicos Amonioderivados

A extração de lantanídeos por mecanismos de formação de pares iônicos através de derivados da amônia tem sido também objeto de diversos trabalhos experimentais (96,97,98,99).

Extratantes deste grupo exibem reduzidos fatores de separação entre lantanídeos adjacentes (da ordem de 1,3) o que pode ser alterado com o emprego de agentes de "salting out" como $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, NH_4NO_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Estes compostos têm o efeito de melhorar a eficiência de extração com sais de amônio quaternários, particularmente para os lantanídeos da fração leve(100).

Outra alternativa para melhorar o desempenho destes extratantes é o emprego de agentes complexantes como o EDTA, DTPA e ácidos cítricos em adição aos agentes de "salting out"(101,102). Estes reagentes, com propriedades de complexação diferenciais ao longo da série lantanídica,

introduzem diferenciais de extração entre elementos adjacentes permitindo o aumento dos fatores de separação entre eles.

Um exemplo da aplicação comercial (103) de sistemas envolvendo amônio derivados é dado pela empresa norueguesa Megon Ltd. Esta produz anualmente cerca de 30t de óxido de ítrio purificado aplicando compostos quaternários de amônio como extratantes. O processo é aplicado ao tratamento de concentrados de xenotima. O ítrio, neste caso, é processado em meio nítrico o que impõe a este elemento um comportamento de extração similar aos lantanídeos da fração pesada sendo mantido com estes no refinado da extração. A seguir, este refinado é submetido a uma segunda etapa de extração, desta vez com adição de tiocianato de amônio. Nestas condições o ítrio tende a comportar-se como um elemento da fração leve e também mantido no refinado que agora é extraído de seus "contaminantes pesados" produzindo-se assim um concentrado final com até 99,999% de Y_2O_3 .

Baseado também em duas etapas Peppard e Mason (104) propõem um processo para recuperar ítrio porém com D2EHPA.

Neste caso em um primeiro ciclo de extração a baixa acidez (< 2N em HCl por exemplo impondo a extração de espécies catiônicas), o ítrio seria extraído com os pesados e a seguir reextraído com estes usando uma solução 6M em HCl.

No segundo ciclo, o reextrato resultante seria ajustado com adição de tiocianato de amônio até aproximadamente 1M e tratado com um solvente do tipo trialquil fosfato, ácido dialquil fosfórico, alquil fosfonato ou dialquil aril fosfonato. Nestas condições operacionais os pesados seriam então extraídos, deixando o ítrio em solução.

Vale comentar aqui que um processo com as características dos dois últimos citados poderia, em tese, ser também aplicado ao fracionamento dos terras raras presentes no minério de Pitinga - AM, uma xenotima.

3.3.7 Ácidos Carboxílicos e Naftênicos

Outros extratantes de características ácidas para a extração de terras raras têm sido também objeto de estudos(105,106,107,108) embora em número significativamente menor que os desenvolvidos para organofosforados. Entre estes encontram-se os ácidos carboxílicos, associações destes com extratantes neutros ou ainda os ácidos naftênicos, estes últimos, uma mistura de ácidos carboxílicos do tipo $R(CH_2)_nCOOH$ onde $n > 1$ e R representa um ou mais núcleos do tipo ciclano.

Estudos sobre o mecanismo de extração destes compostos para diferentes meios e diluentes revelam pequena seletividade entre os lantanídeos(106) sugerindo ainda a necessidade do emprego de complexantes(EDTA,DTPA) em fase

aquosa como forma de alcançar melhor discriminação entre as espécies extraídas. Outro possível recurso para tal é o emprego de efeitos sinérgicos entre ácidos carboxílicos e outros reagentes como as cetonas(109).

A ocorrência de tétrades no comportamento de extração com estes reagentes é também verificada(105) e o ítrio assume posições variáveis na escala de extratibilidade da série em meio nítrico(110) conforme a concentração de lantanídeos e NO_3 em fase aquosa(106) ou estéreos impedimentos oferecidos pelo radical ligado ao grupamento carboxila(111). Para baixas concentrações o Y situa-se junto aos lantanídeos da fração leve (La a Nd) enquanto para altas concentrações sua extratibilidade assemelha-se à dos lantanídeos da fração pesada (Gd a Er). Esta característica proporcionou o desenvolvimento de processos de separação e purificação do ítrio em circuitos contínuos comerciais de misturadores decantadores como descrito por Brown e Sherrington (112).

Agentes complexantes como as hidroxiquinoleínas são também reportadas na literatura(113,114) como potencialmente aplicáveis como extratantes para terras raras em meio ácido a fracamente ácido a partir de soluções nítricas, sulfúricas, clorídricas ou perclóricas com pH da ordem de 3 a 8. A ordem de extração é dita crescente com o aumento do número atômico ao longo da série.

3.3.8 Éteres Coroa

A aplicação dos chamados compostos macrocíclicos (éteres coroa) à extração por solventes de terras raras tem sido objeto de alguns trabalhos principalmente a partir da década de oitenta e ainda a nível de traços.

A literatura não aponta nenhuma experiência industrial com utilização destes reagentes que possuem ainda limitações com relação a custos de produção e baixas razões de distribuição(86). No sentido de melhorar a eficiência de extração destes reagentes são reportadas experiências empregando agentes de complexação em fase aquosa como o EDTA. Neste caso, assim como nos sistemas envolvendo sais quaternários de amônio, o efeito de aumento dos coeficientes de separação parece mais efetivo junto aos elementos da fração leve (115).

A principal vantagem de utilização dos éteres coroa em relação aos extratantes convencionais, seria a perspectiva de obter melhor seletividade com a síntese de moléculas capazes de acomodar em suas cavidades seletivamente apenas a espécie que se deseja extrair da fase aquosa.

Este aspecto é comentado por Bautista(86) que relata interessante estudo a cerca da aplicação de éteres coroa à extração de lantanídeos. Neste caso o reagente foi sintetizado de forma a inserir um grupamento ionizável à molécula do éter na tentativa de melhorar seu desempenho de

extração (dibenzo 16 coroa 5 ácido oxiacético dissolvido em uma mistura clorofórmio/heptanol). Foi constatado ainda neste trabalho que a eficiência de extração relativa entre os lantanídeos depende do tempo de contactação e composição da solução de alimentação ao processo.

3.3.9 Membranas Líquidas como Alternativa de Extração

Dentre os processos alternativos para fracionamento de terras raras o de membranas líquidas oferece perspectivas de aplicação recentemente estudada por alguns pesquisadores. Suas principais vantagens residem nas elevadas razões de separação teoricamente alcançáveis (até 1000) embora encontrem restrições de emprego devido a dificuldades operacionais nas etapas de formação e posterior quebra da emulsão(86).

O trabalho de Yongjun(116) et al estuda o processo de extração de lantânio com emprego de membranas líquidas constituídas de D2EHPA como agente carreador, um agente tensoativo e querosene. Os experimentos descritos são realizados em regime de batelada e contínuo. Nos experimentos em contínuo é empregada uma coluna com 10 cm de diâmetro que opera com um fluxo descendente de fase externa LaCl_3 e outro ascendente constituído por uma emulsão da fase interna e da membrana líquida. O equipamento proposto mostrou-se eficiente na extração de

lantânio, sendo ainda desenvolvido um modelo matemático em torno do mecanismo de transporte envolvido.

Nishiki e Bautista(117) também estudaram o comportamento do D2EHPA como membrana líquida impregnada nos poros de um filtro de teflon. Foi constatada sua aplicabilidade à extração de európio alcançando-se um fator de concentração superior a 20 para este elemento, desenvolvendo-se também um modelo matemático capaz de explicar o mecanismo de transporte para o sistema estudado.

A aplicação de princípios do processo de membranas líquidas empregando como extratante éteres coroa(116) é ainda outra das alternativas na busca de obter maiores índices de extração e seletividade entre os lantanídeos.

3.3.10 O Modelamento Matemático da Extração

A aplicação de modelamentos matemáticos e simulação de processos às operações de fracionamento de terras raras por extração por solventes ganhou especial impulso principalmente a partir da década de 70. Neste período haviam sido nucleados outros grupos de pesquisa em fracionamento de terras raras além daqueles pioneiros nos EUA em especial no Japão. Os anos 70 assistem também o início da generalização da aplicação de computadores ao modelamento e simulação de circuitos de extração.

De forma bastante genérica é possível classificar os modelos para representação de extração por solventes de metais em empíricos, semi empíricos e químicos(118).

Os modelos empíricos aplicam expressões matemáticas geralmente polinomiais buscando descrever o fenômeno da extração através do ajuste de dados experimentais à equação proposta(119). Limitados às condições experimentais em que foram gerados, os modelos empíricos são no entanto freqüentemente empregados para descrever o comportamento de sistemas multicomponentes como os encontrados no fracionamento de lantanídeos. Entre estes pode ser citado o modelo de Goto(120) desenvolvido para extração de La com D2EHPA e $Y(SCN)_3$ NH_4SCN com um sal quaternário de amônio.

Os modelos semi empíricos estabelecem analogias entre o fenômenos de extração e aqueles de equilíbrio líquido vapor ou de adsorção de um soluto em fase gasosa por um sólido. A semelhança entre as isotermas de adsorção e de extração por solventes é comentada no trabalho de Ellis(121).

Para o caso dos terras raras o trabalho de Ioannou et al (122) é um exemplo de desenvolvimento de modelo semi empírico com analogia estabelecida com equilíbrios do tipo líquido vapor. O trabalho trata de sistemas monocomponentes de Sm, Nd e Ce e multicomponentes com os três elementos, extraídos por D2EHPA a 1M em um diluente alifático. A capacidade de previsão do modelo apresentado pelos autores

é avaliada como boa, com desvios da ordem de 5% em relação aos resultados experimentais.

Os chamados modelos químicos baseiam-se essencialmente no conhecimento da química de extração do elemento em estudo. Neste caso, a disponibilidade de dados termodinâmicos de equilíbrio e atividades das espécies em solução é o que proporciona consistência ao modelo. Para o caso de sistemas multicomponentes de terras raras estes dados são escassos e com frequência particularizados a determinadas condições experimentais. Tal fato limita a aplicação de modelos deste tipo mais freqüentemente a sistemas monocomponentes(123). Além disto, deve-se lembrar que é razoável supor diferentes mecanismos de extração atuando ao longo do carregamento da fase orgânica tornando também difícil a generalização de modelos desta natureza.

Quando aplicados a sistemas contínuos de extração os modelos podem ainda ser classificados em estáticos ou dinâmicos, de acordo com sua proposta em descrever o sistema em regime estacionário ou não(124,125,126).

4. PROGRAMA EXPERIMENTAL:

4.1 Metodologia de Abordagem

É importante reiterar aqui, a natureza exploratória deste trabalho em sua parte experimental. Esta abordagem, como considerada, traz em sua proposta a realização de ensaios que evidenciem sobretudo tendências e onde o aprofundamento de um único aspecto, ceda lugar à busca por uma visão de conjunto do domínio experimental em estudo, ainda que com menor grau de detalhamento.

Um trabalho experimental desta natureza, abordando uma área que apresenta lacunas de informações publicadas, visa sobretudo propor soluções tecnológicas de desenvolvimento de processo com a aplicação de extração por solventes.

Para a realização dos ensaios objeto do programa experimental proposto, tomou-se como partida a solução estoque ST1 cuja composição pode ser vista na tabela 4.1.

Uma solução com estas características era regularmente produzida pela Nuclemon Minerquímica, única empresa nacional processadora de minérios de terras raras em larga escala no Brasil, até 1991. Sua composição em terras raras, no entanto, corresponde à de um produto semi processado obtido de matérias primas monazíticas e é semelhante à obtida de fontes bastnaesíticas. Desta forma, é possível estender as conclusões alcançadas com os ensaios realizados a outros licores comumente obtidos do tratamento

Tabela 4.1: Composição da Solução ST1 como Recebida Empregada nos Testes em Batelada:

Óxido Tr ₂ O ₃	Laudo Nuclemon* ₁ Óxido % Tr g/l	Plasma ICP* ₂ Tr g/l	HPLC* ₃ Tr g/l
La ₂ O ₃	< 0,1	< 0,08	-
CeO ₂	0,3	0,46	-
Pr ₆ O ₁₁	0,7	1,09	-
Nd ₂ O ₃	3,5	5,67	4,52
Sm ₂ O ₃	33,8	55,10	57,8
Eu ₂ O ₃	1,0	1,63	1,46
Gd ₂ O ₃	23,2	38,04	36,05
Tb ₄ O ₇	2,3	3,69	3,75
Dy ₂ O ₃	6,6	10,87	10,6
Ho ₂ O ₃	1,4	2,31	-
Er ₂ O ₃	0,9	1,49	-
Yb ₂ O ₃	< 0,1	< 0,08	-
Y ₂ O ₃	26,2	38,99	38,6

Acidez : 1,18 N HCl

Determinação gravimétrica: 189 g/l Tr₂O₃.

Titulação com EDTA : 1,19 M em Tr (0,57M Tr₂O₃).

Peso molecular médio de Tr₂O₃ adotado para cálculo: 335

* Analisados em conjunto Dy + Y = 44,43 g/l.

*1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X.

*2 Espectrometria de Plasma ICP.

*3 Cromatografia Líquida.

hidrometalúrgico destes minérios, mesmo que não produzidos pela citada empresa.

Trata-se então de realizar experimentos com um licor de elevado teor em terras raras totais, no qual alguns dos elementos (Sm, Gd, Dy e Y) apresentam-se como macro constituintes.

O extratante adotado para os experimentos foi o ácido 2 etil hexil fosfônico mono 2 etil hexil ester, neste trabalho denominado HEH(EHP). Este reagente é comercializado no mercado internacional sob o nome de PC88A pela empresa japonesa Daihashi Chemical Co., Ltd. e pela empresa norte americana Albright & Wilson Americas sob o nome de Ionquest 801.

Classifica-se, portanto, o extratante escolhido, no grupo dos organo fosforados ácidos (ácido fosfônico).

Refletiu-se na escolha deste reagente a intenção de estabelecer condições de extração para os terras raras a partir de soluções não muito ácidas como aquelas normalmente exigidas pelo ácido di 2 etil hexil fosfórico (HDEHP também denominado D2EHPA). Em adição a isto, com aplicação de um reagente do tipo ácido fosfônico é possível esperar condições mais brandas de reextração, como já comentado, levando a um menor consumo de ácido que aquele característico da utilização de ácidos fosfóricos (D2EHPA).

Algumas das propriedades fisico-químicas do extratante adotado, segundo seus fabricantes, podem ser vistas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Características do Extratante e Diluente Empregados nos Ensaios Realizados na parte Experimental deste Trabalho

 Extratante: HEH(EHP) Ácido 2 etil hexil fosfônico mono 2 etil hexil éster

Peso Molecular Médio	Densidade (20 °C)	Ponto de Fulgor(°C)	Teor(%)	Viscosidade (cSt)
306	0,952	190	≥ 95	36,765

 Diluente: Querosene com baixo teor de aromáticos

Peso Molecular Médio	Ponto Inicial de Ebulição	Ponto Final de Ebulição	Teor de Aromáticos (ppm)	Densidade (20°C)	Viscosidade (20°C)
170	170	210	<100	0,758	1,53

O diluente empregado para preparação do solvente é de fabricação nacional (Unipar Química) e comercializado com o nome de Isoparafina 17/21. Este reagente é um hidrocarboneto de baixo teor de aromáticos, cujas características encontram-se também na tabela 4.2.

Com a seleção de um diluente apolar e predominantemente alifático para emprego com o HEH(EHP), buscou-se atender às condições descritas na literatura como de maior probabilidade para reprodução do modelo de extração de terras raras através de dímeros de extratante. Segundo este modelo 1 mol de terras raras é extraído para cada 3 moles de H^+ gerados. Além disto, trata-se de um reagente de baixo custo e produção nacional, cujas características químicas são adequadas ao uso proposto.

Os reagentes orgânicos foram usados nos experimentos realizados sem qualquer pré condicionamento.

Todos os demais reagentes empregados foram de grau analítico, utilizando-se ainda água destilada para as diluições necessárias.

A concentração de extratante no solvente, empregada como base para todos os experimentos realizados, foi de 1 molar (base monômero), aproximadamente 33% em volume de extratante no solvente. Esta concentração pareceu-nos adequada levando também em conta a disponibilidade de dados da literatura e a natureza exploratória do estudo proposto.

A opção pelos limites do domínio experimental analisado basearam-se assim, fundamentalmente, nas

informações bibliográficas disponíveis, mantendo-se com isto o compromisso de buscar, com a realização de um número de experimentos não muito grande, condições preliminares para o fracionamento desejado em circuito contínuo a partir da matéria prima disponível.

As análises químicas de terras raras necessárias ao acompanhamento dos experimentos aqui relatados, foram realizadas em equipamento do tipo espectrômetro de plasma indutivamente acoplado (Plasma ICP/AES) Jarrel Ash, modelo Aton-Comp série 800.

As análises de acidez em soluções contendo terras raras foram realizadas segundo procedimento de neutralização com solução de hidróxido de sódio previamente padronizada, como sugerido em outros estudos (47,58,61). Utilizou-se um indicador misto consistindo de solução etanólica de alaranjado de metila e azul de metileno a 0,1 %. As análises para determinação de terras raras totais em solução como mistura e individualmente como constituintes de soluções monocomponentes, foram realizadas por titulação direta com EDTA conforme procedimento descrito por Fritz et al(127). As medidas de pH referidas no texto foram realizadas em peagâmetro digital Procyon modelo PHD-10 previamente calibrado.

Considerando a natureza exploratória dos ensaios realizados, as análises para determinação de terras raras foram realizadas sempre sobre fases aquosas, sendo as

concentrações referentes às fases orgânicas, quando reportadas, obtidas por balanço de massas.

Este procedimento é também utilizado por Quan et al(76) e foi considerado aceitável dentro dos limites de escopo do trabalho proposto, tendo em conta os níveis de carregamento impostos à fase orgânica e a solubilidade extremamente baixa(74) do HEH(EHP) em água ($3,1 \times 10^{-4}$ M a 25C). Pode-se esperar ser esta solubilidade ainda menor nas condições de ensaio, em função de sua diluição em isoparafina e aplicação ao tratamento de soluções de elevada concentração de sais como é o caso em estudo(23).

De forma a ganhar rapidez e racionalidade na interpretação dos resultados dos ensaios realizados, adotou-se o procedimento de avaliá-los através do acompanhamento do comportamento de alguns terras raras denominados elementos de controle, entre os majoritários presentes na solução em estudo.

Em certos experimentos em regime de batelada, cujos resultados são reportados adiante, os elementos de controle selecionados foram o Sm, Gd, Dy e Y. Em outros, apenas o Y, quando o grau de informação obtido pela observação do comportamento somente deste elemento (aquele para o qual são esperados maiores percentuais de extração) pareceu-nos satisfatório para alcançar o objetivo do ensaio.

A escolha destes elementos para controle de cada experimento, baseou-se sempre nos resultados observados nos demais e em informações disponíveis na bibliografia

referenciada, que permitissem antever tendências nos comportamentos de extração ou reextração examinados.

Procedimento análogo é adotado em outros estudos para desenvolvimento de processos de fracionamento de terras raras por extração por solventes (80,128).

Os trabalhos experimentais realizados podem ser divididos em dois módulos com ênfase nos ensaios em batelada (Módulo I) e em circuito contínuo em escala micropiloto (Módulo II.) como colocado a seguir:

4.2 Módulo I - Ensaios em Batelada

Neste módulo buscou-se conhecer, através de experimentos realizados em regime de batelada, tendências para o comportamento de extração / reextração dos elementos constituintes do licor em estudo. Com isto, foram selecionadas para exame algumas das variáveis fundamentais para alcançar o fracionamento almejado.

Avaliou-se assim, preliminarmente, o efeito da concentração total de terras raras, da razão de fases orgânico : aquoso e do tempo de contactação entre fases sobre o comportamento de extração, e da acidez da fase aquosa sobre a reextração dos elementos constituintes do licor em estudo. São reportados valores médios obtidos nos ensaios realizados.

As soluções necessárias aos experimentos, foram obtidas a partir da solução estoque ST1. Para tal, foram

preparadas por diluição com água destilada e através do ajuste de acidez aos níveis desejados com adição de solução de hidróxido de amônio P.A.

Manteve-se assim constantes, em todos os ensaios, as proporções entre as concentrações dos elementos constituintes das soluções preparadas, em valores iguais àqueles característicos da solução ST1.

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, em funis de separação de vidro com rolha e torneira de teflon e capacidade de 125 ml, agitados mecanicamente em agitador mecânico Fanem modelo 255-3.

Os níveis de agitação empregados foram suficientes para assegurar, por critério visual, a homogeneidade da dispersão. Os tempos de contato empregados foram medidos com cronômetro analógico.

Exceto quando da determinação do efeito da razão de fases sobre a extração, os ensaios foram realizados com a contactação de volumes iguais de fases aquosa e orgânica por um tempo de 10 minutos, identificado preliminarmente como suficiente, na prática, para alcançar o equilíbrio entre as fases.

Após cada contactação a dispersão era mantida em repouso por 20 minutos, tempo suficiente para que fosse identificada uma nítida interface e a seguir colhida amostra da fase aquosa para determinação dos teores dos elementos de interesse.

A partir dos resultados analíticos obtidos em cada bloco de experimentos de 1 a 5, foram calculados percentuais de extração (E) ou reextração (R), estabelecidos como índices para medida da resposta a cada conjunto de condições experimentais impostas e assim definidos:

• Percentual de Extração:

$$E (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

onde: C_i = concentração inicial do elemento de terras raras de interesse na fase aquosa.

C_f = concentração do elemento de terras raras de interesse na fase aquosa após extração.

• Percentual de Reextração:

$$R (\%) = \frac{C_{oi} - C_{of}}{C_{oi}} \times 100$$

onde: Coi = concentração do elemento de terras raras de interesse na fase orgânica carregada.

Cof = concentração do elemento de terras raras de interesse na fase orgânica após reextração.

. BLOCO 1 : Testando a Solução como Recebida

Foi examinado neste bloco o comportamento de extração da solução ST1 como recebida.

Foi aqui suposto que seu tratamento sem qualquer ajuste de concentração ou acidez poderia ser vantajoso do ponto de vista econômico em escala industrial, evitando consumo de reagentes, energia e operações de manuseio adicional que pudessem levar a perdas de recuperação.

Justifica-se assim a importância do exame da possibilidade de sua alimentação ao processo, sem qualquer tratamento de pré condicionamento.

. BLOCO 2 : Extração em um Contato

Com estes testes, realizados em aparato como descrito, objetivou-se conhecer o comportamento dos elementos constituintes da solução em estudo quando submetidos a extração em concentrações correspondentes ao intervalo de 0 a 1 M de Tr.

Y, Dy, Sm e Gd foram escolhidos como elementos de controle.

Ainda neste bloco é discutido brevemente o efeito da presença simultânea dos elementos da solução multi componente em estudo, sobre a extração individual de Y e Sm.

O detalhamento e razões que levaram à realização dos ensaios deste Bloco deverão ficar mais claros no item 5.1.

. BLOCO 3 : Efeito da Razão de Fases

O efeito da variação da razão de fases sobre a extração foi examinado com uma solução de concentração inicial de 0,30 M em Tr total (50 g/l Tr_2O_3) e pH inicial 2.

Neste caso, foram variadas as razões volumétricas orgânico : aquoso segundo valores correspondentes a 0,2, 0,25, 0,33, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 sempre com soluções frescas e colhendo-se amostras das fases aquosas para análise após os testes.

O elemento de controle escolhido para este bloco de experimentos foi o ítrio, identificado preliminarmente como o de extração mais provável a partir da mistura.

. BLOCO 4 : Tempo Necessário à Extração

Objetivou-se com os ensaios deste bloco, conhecer o perfil de carregamento da fase orgânica através do tempo, de forma a estabelecer, preliminarmente, o tempo de

residência necessário nas câmaras de mistura dos estágios de contactação do circuito contínuo micropiloto a ser operado.

Para cada tempo de contato pré determinado foi realizado um diferente ensaio, nas condições já descritas, sempre com solvente e fase aquosa frescos. Após contactação, a fase aquosa era amostrada, para análise dos elementos de interesse.

A solução empregada para este ensaio foi a mesma preparada para aquele referente ao Bloco 3.

. BLOCO 5 : Lavagem e Reextração

A partir de fases orgânicas previamente carregadas foram examinadas as condições de lavagem e reextração com ácido clorídrico em experimentos de apenas um contato.

A fase orgânica carregada submetida a reextração (HEH(EHP) a 1 M em Isoparafina 17/21) apresentava as seguintes concentrações nos elementos de interesse: Sm= 5,3mM, Gd= 2,5 mM, Dy= 6,6 mM, Y= 83 mM.

As fases orgânicas foram contactadas sempre com igual volume de fase aquosa (solução ácida de HCl) como já descrito, e esta última analisada após o teste.

Foram examinadas diferentes concentrações de HCl, buscando abranger condições que correspondessem às de lavagem e reextração da fase orgânica carregada.

4.3 Módulo II. - Ensaaios em Circuito Contínuo

A partir dos resultados obtidos nos experimentos correspondentes ao Módulo I do Programa Experimental proposto e das informações bibliográficas disponíveis, foram estabelecidas as condições preliminares para operação de um circuito micropiloto contínuo, objetivando o fracionamento da mistura de terras raras em solução segundo dois grupos.

A composição da solução aquosa ST2 empregada para a preparação da alimentação aos testes em contínuo pode ser vista na tabela 4.3. Esta composição, como se verifica, é algo diferente daquela da solução ST1 empregada nos testes do Módulo I.

Sendo as soluções objeto deste estudo produzidas por uma instalação industrial, deve-se entender esta diferença como resultado de suas variações operacionais sobre dois lotes diferentes de produto.

Em função da natureza exploratória deste estudo pareceu-nos pertinente examinar em contínuo o comportamento desta solução (disponível em volume necessário), devendo-se observar ainda que as tendências investigadas nos experimentos descritos no Módulo I continuam válidas para uma solução como a ST2 e suas possíveis variações consideradas aceitáveis dentro dos limites de escopo propostos.

A solução efetivamente utilizada para alimentar o circuito contínuo, foi preparada por diluição com água

Tabela 4.3: Composição da Solução ST2 como Recebida, Empregada nos Testes em Contínuo (análise via Plasma ICP):

Elemento Tr	Concentração (g/l)
Nd	1,42
Sm	45,9
Eu	1,15
Gd	26,9
Tb	2,56
Dy	9,58
Ho	1,32
Y	30,0

Conc. Tr_2O_3 = 0,43 M
Acidez = 1,1 N HCl

destilada da solução ST2 proporcionando uma concentração correspondente a cerca de 0,2 M de Tr_2O_3 e teve sua acidez ajustada para o correspondente a um pH de 1,5 com uma solução de hidróxido de amônio P.A.. Adotou-se para teste preliminar estas condições de concentração de Tr_2O_3 e pH, levando-se em conta principalmente os seguintes aspectos:

- O pH inicial de 1,5, avaliado nos experimentos em batelada referentes ao Módulo I, revelou indícios positivos para o fracionamento da alimentação. Sabendo ainda, que a alimentação aquosa à etapa de extração é uma composição das correntes aquosa de lavagem e aquosa nova, não era desejável que a acidez da alimentação composta fosse alta o suficiente para proporcionar grande queda nos índices de extração.

- Quando da adição da solução de hidróxido de amônio para ajuste da solução em estudo a níveis de acidez compatíveis com a utilização do extratante HEH(EHP), localmente, no seio da solução em neutralização, podem ocorrer pontos onde o pH alcance valores capazes de induzir à hidrólise e precipitação dos terras raras.

O ajuste simultâneo de concentração e acidez para os valores especificados acima, permite o emprego de pequenas quantidades de hidróxido de amônio e soluções diluídas, reduzindo problemas de manuseio deste reagente e minimizando possíveis perdas de terras raras por precipitação.

- A fase aquosa nova que alimenta o circuito contínuo recebe, como já comentado, uma corrente aquosa de retorno da etapa de lavagem do solvente. Por hipótese esta corrente deveria ter baixa concentração de Tr_2O_3 podendo acarretar uma diluição da alimentação. Não era desejável porém que esta diluição proporcionasse uma alimentação muito pobre. Adotou-se assim uma concentração tentativa de 0,4 M em Tr (cerca de 0,2 M em TR_2O_3) para a qual obteve-se boa seletividade e extração de Y nos ensaios realizados no Bloco 2 do Módulo I.

O equipamento empregado nos ensaios em contínuo foi desenvolvido especificamente para este fim.

Constituiu-se em um conjunto de células do tipo misturador decantador fabricadas em acrílico tipo cristal na forma de prisma retangular, cujo desenho básico, e volumes são apresentados na figura 4.1.

O misturador é alimentado no fundo e as fases orgânica e aquosa são nele admitidas por ação do bombeamento proporcionado pelo agitador. A passagem da dispersão do misturador ao decantador dá-se através de um vertedouro com anteparo, de forma a minimizar a propagação das perturbações da câmara de mistura à de decantação.

As células são montadas sobre estrutura metálica construída em cantoneiras de aço carbono de 1" x 1 x 3/16" como colocado na figura 4.2.

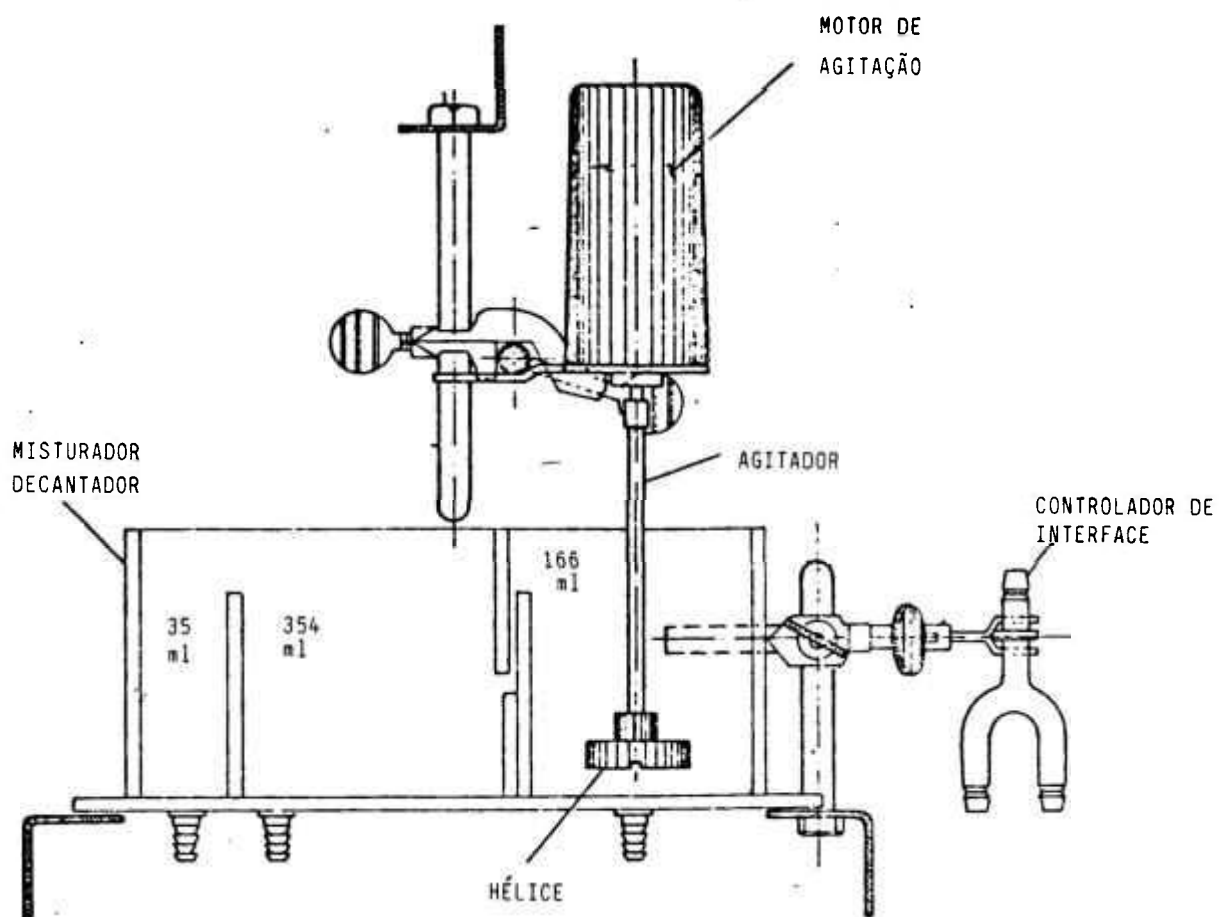


Figura 4.1: Desenho Esquemático da Célula Tipo Misturador Decantador Empregada nos Ensaios Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.

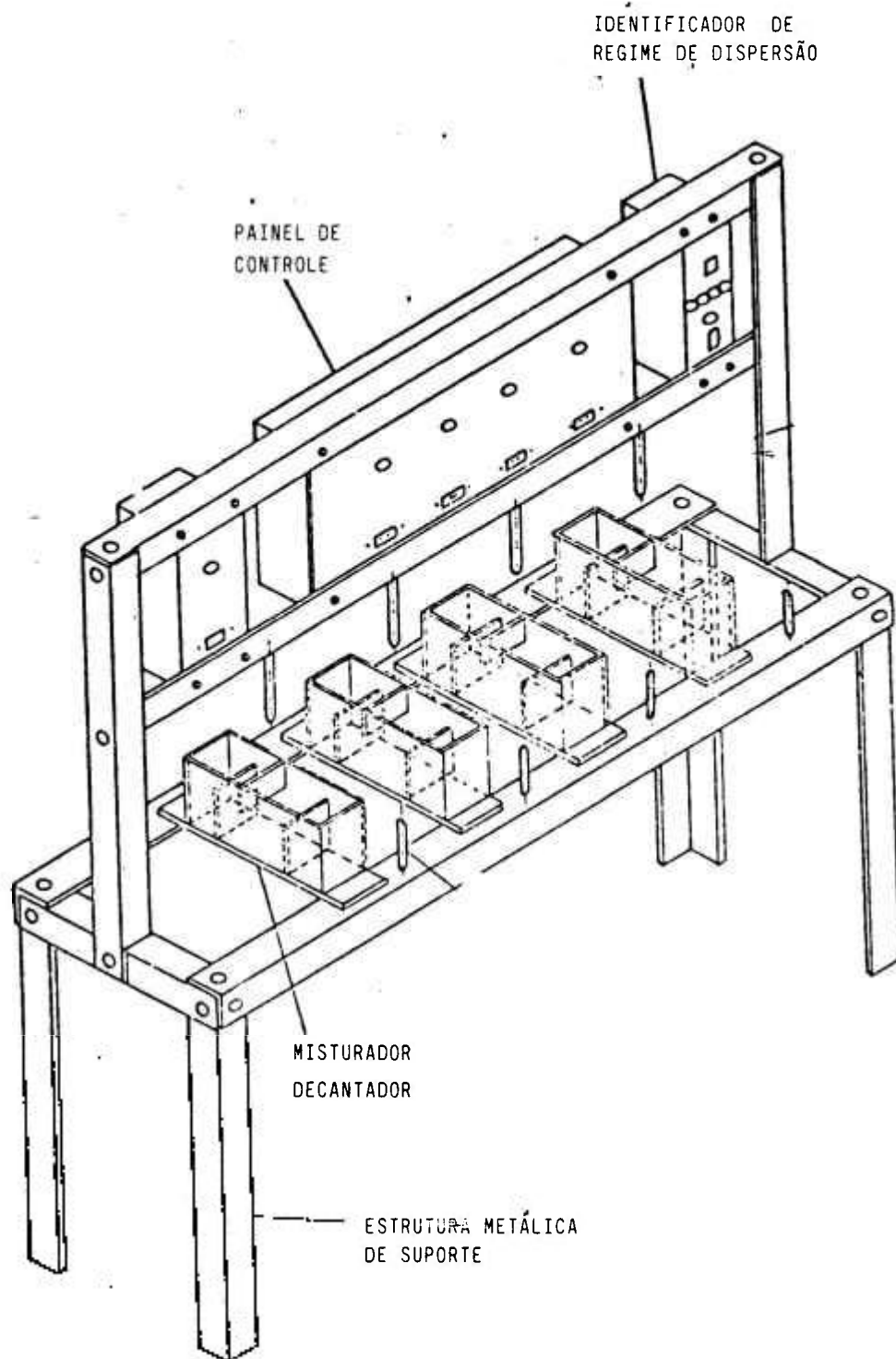


Figura 4.2: Desenho Esquemático do Conjunto Estrutura de Suporte, Painel de Controle e Misturadores Decantadores Empregados nos Ensaio Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.

Esta estrutura de sustentação das células, é encimada por um painel dotado de controladores que permitem o ajuste individual e contínuo da velocidade dos motores de agitação.

O painel é dotado ainda de um sensor de regime de dispersão que permite a identificação da fase contínua em cada estágio ao longo do experimento através de sua condutividade iônica.

O controle de interfaces é realizado com ajuste do nível de transbordo da fase aquosa de cada decantador através de um "Y" de vidro montado como pode ser visto na figura 4.3.

Os eixos dos agitadores foram confeccionados em aço inox 316 revestidos externamente com polietileno de alta densidade. Suas hélices, do tipo turbina de fluxo radial, foram desenhadas de forma a proporcionar o efeito de bombeamento desejado entre os estágios ("pump mixer").

O acionamento dos agitadores dá-se por meio de motores de corrente alternada com potência nominal de 85 W cat. WZC23-8 de fabricação da Singer. A velocidade de agitação foi medida com fototacômetro Cole Parmer modelo 8221 e mantida para todos os ensaios aproximadamente em 800 rpm.

Para a interligação entre os estágios de contato foram empregadas mangueiras de PVC transparente, em montagem como apresentado na figura 4.4. Os bloqueios de

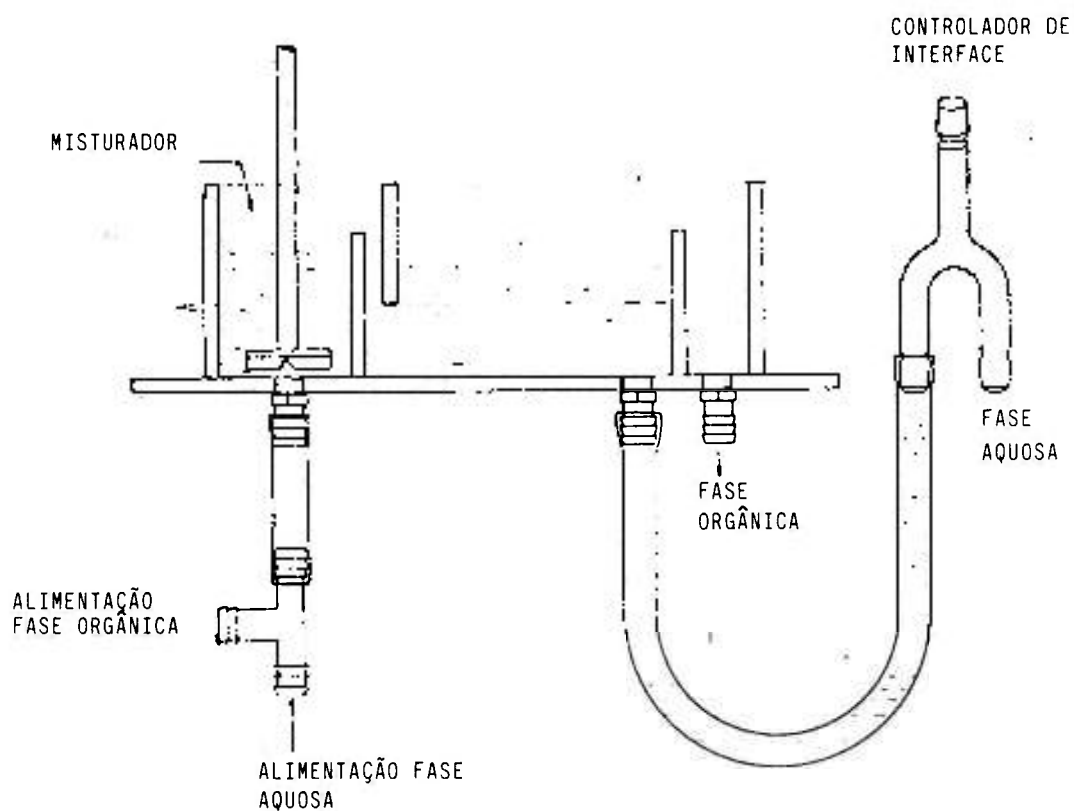
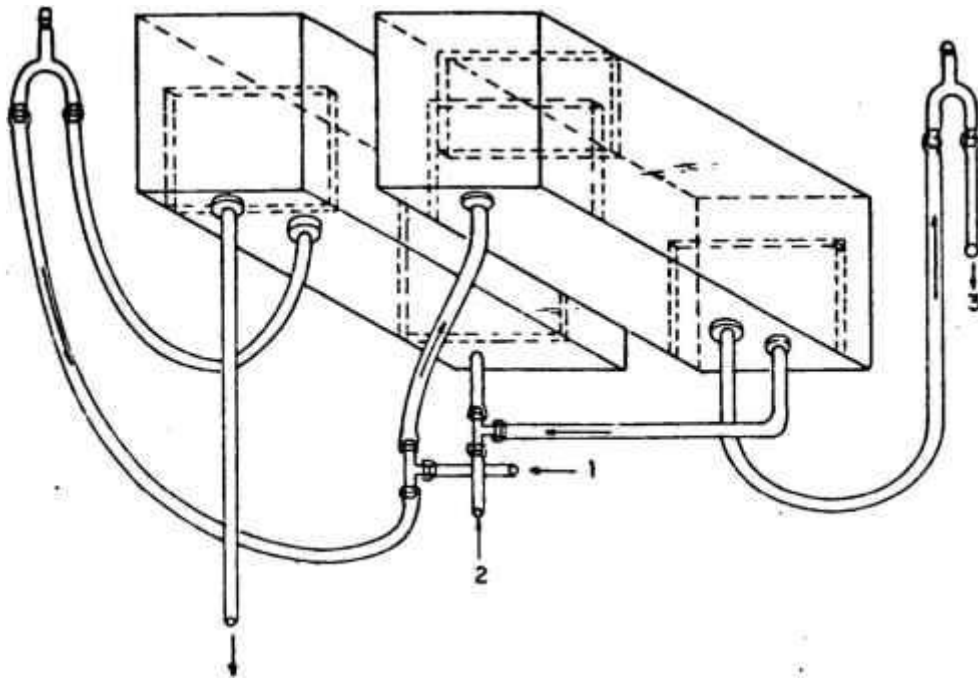


Figura 4.3: Conjunto Misturador Decantador e Sistema de Controle de Interfaces Empregados nos Ensaio Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.



LEGENDA

- 1- ALIMENTAÇÃO FASE ORGÂNICA
- 2- ALIMENTAÇÃO FASE AQUOSA
- 3- DESCARGA FASE AQUOSA
- 4- DESCARGA FASE ORGÂNICA

Figura 4.4:Esquema de Interligação entre Misturadores Decantadores Adjacentes Empregado nos Ensaios Contínuos Realizados em Escala Micropiloto.

mangueiras, quando necessários, foram realizados com pinças de Hoffman.

A leitura e controle de vazões dos fluidos alimentados no circuito foi realizada através da instalação de rotâmetros de precisão de fabricação da Gilmont Instruments com corpo e flutuadores esféricos confeccionados em vidro. Para a realização dos ensaios, os rotâmetros foram previamente calibrados com os fluidos de suas respectivas linhas com auxílio de provetas graduadas e um cronometro analógico.

O sistema de alimentação apresentado na figura 4.5 era constituído de um tanque de vidro para depósito da solução estoque TQ01 com volume de aproximadamente 25 l a partir do qual esta era transferida à linha de alimentação com auxílio da bomba peristáltica BP01. O elemento seguinte nesta linha é um pequeno recipiente cilíndrico de vidro com volume de aproximadamente 100 ml identificado como TQ02, dotado de transbordo lateral com retorno do excesso de fluido nele alimentado ao tanque TQ1. Tal dispositivo foi instalado a montante do rotâmetro, de forma a manter constante a pressão sobre este instrumento, garantindo poucas oscilações e proporcionando a estabilidade da vazão desejada ao longo do ensaio. O controle desta vazão foi estabelecido através de uma válvula do tipo "stopcock" de vidro com a torneira de teflon VC01, colocada imediatamente antes do rotâmetro RT01. A partir do rotâmetro o fluido vertia livremente no recipiente cilíndrico de vidro

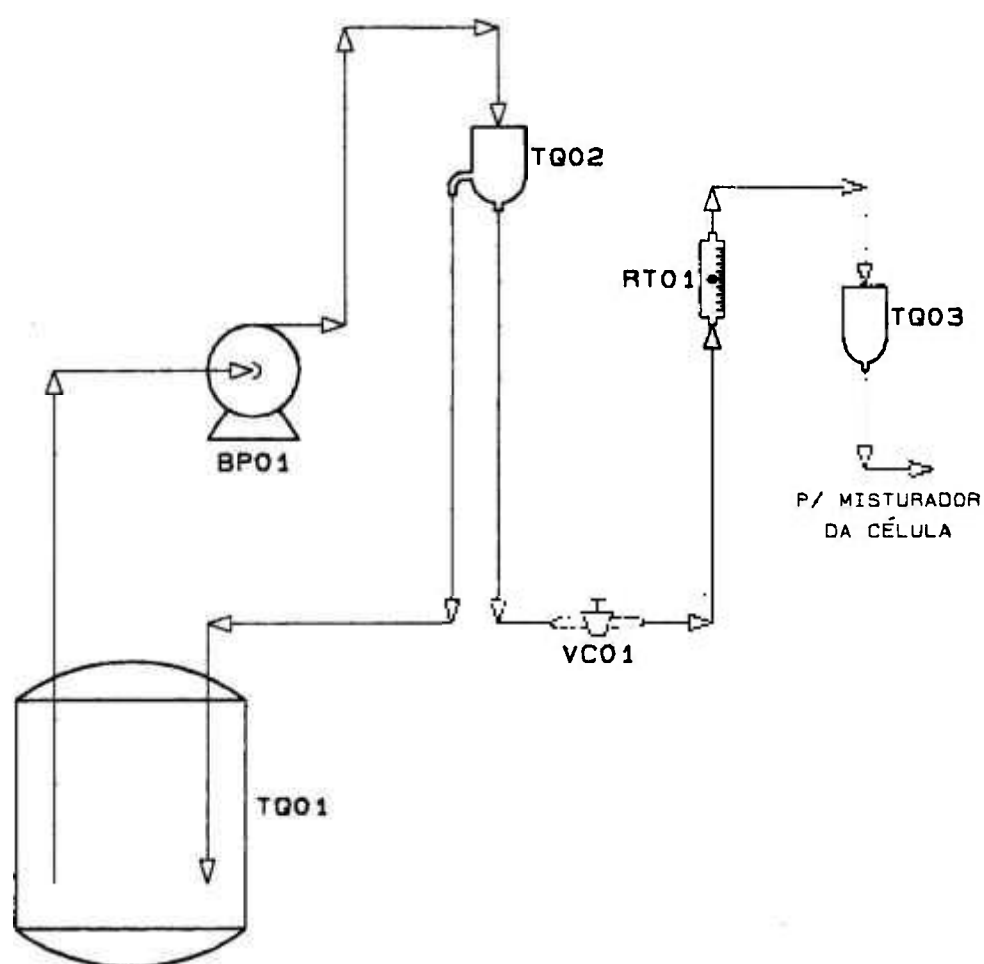


Figura 4.5: Desenho esquemático do Sistema para Alimentação dos Misturadores Decantadores Empregados nos Ensaio Contínuos Realizados em Escala Micropiloto

identificado como TQ03 e a partir daí era alimentado ao misturador da primeira célula da bateria. Com a instalação deste último trecho de linha isolada do rotâmetro buscou-se impedir que o efeito de bombeamento imposto pelo agitador da célula alimentada prejudicasse a leitura da vazão.

A montagem básica do circuito contínuo empregado previu etapas de extração, lavagem e reextração para realização dos testes, montadas em conjunto e operadas simultaneamente como pode ser visto no desenho esquemático da figura 4.6. A figura 4.7 apresenta ainda uma visão de conjunto do sistema em operação durante os testes.

Um conjunto de alimentação como o descrito foi instalado em cinco pontos ao longo do circuito operado, correspondentes às admissões de fase aquosa fresca, soluções ácidas de lavagem e reextração e alimentação de fase orgânica às etapas de extração e reextração.

A partir da montagem apresentada na figura 4.6, foram testadas cinco variações de condições experimentais (configurações) a partir dos resultados parciais obtidos.

A operação de cada configuração foi conduzida em regime de campanha por cerca de 35 a 40 horas com interrupção a cada 8 horas mantendo-se o circuito cheio com os reagentes e inoperante por períodos de no máximo 16 horas. O acompanhamento de cada campanha foi feito através de amostragem da fase aquosa em cada decantador de cada estágio do circuito submetida a análise química para determinação dos teores de Sm, Gd, Dy, e Y.

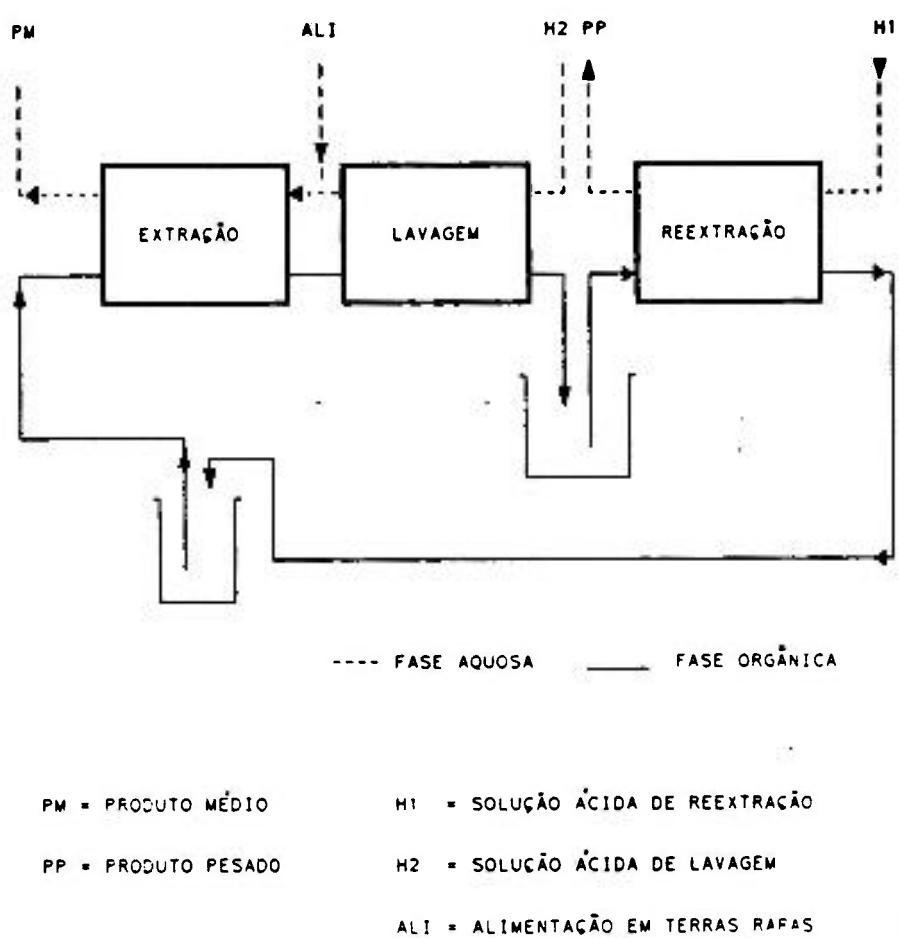


Figura 4.6: Diagrama de Blocos Representativo da Montagem e Interligação das Etapas do Circuito Contínuo



Figura 4.7: Vista Geral do Circuito Contínuo de Extração por Solventes Desenvolvido para os Ensaios realizados, em Operação no Laboratório.

De acordo com este procedimento, foi tomado pelo menos um lote de amostras (conjunto de amostras colhidas de cada estágio do circuito) ao final do período de cada campanha, representativo da situação de equilíbrio de cada configuração.

A tabela 4.4 apresenta um resumo das condições experimentais examinadas.

Uma breve discussão do critério de escolha das condições experimentais para a primeira das configurações testadas encontra-se no item 5.2. Esta discussão apoia-se parcialmente sobre a apresentação e análise dos resultados dos ensaios em batelada, tendo nos parecido mais adequada sua inserção após esta.

TABELA 4.4. RESUMO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS ENSAIADAS NO MÓDULO II
ENSAIOS EM CONTÍNUO

CONFIGURAÇÃO	EXTRAÇÃO			LAVAGEM			REEXTRAÇÃO		
	Nº TOTAL DE ESTÁGIOS	Nº DE ESTÁGIOS	RAZÃO O/A	Nº DE ESTÁGIOS	RAZÃO O/A	ACIDEZ (N)	Nº DE ESTÁGIOS	RAZÃO O/A	ACIDEZ (N)
A	35	9	4	21	15	0,46	5	4	7,5
B	35	9	4	21	15	1,40	5	4	7,5
C	35	9	4	21	8	1,40	5	4	7,5
D	28	9	4	16	8	1,00	3	4	5,0
E*	30	9	4	16	8	1,00	5	4	5,0

* EMPREGADO PRODUTO PESADO (PP) DILUÍDO

5.RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO:

5.1 Resultados Obtidos no Módulo I

. BLOCO 1 : Testando a Solução como Recebida

Os elementos analisados neste bloco foram Sm, Gd, Dy e Y.

Nas condições de realização do ensaio, somente foi constatada a extração de Y com 11,5% e de Dy, com percentual inferior a 5%. Não foi identificada extração de Sm ou Gd.

Estes resultados sugerem, embora ainda de forma pouco clara (percentuais de extração muito baixos), um comportamento preferencial de extração para Y e Dy frente a Sm e Gd.

O ítrio é o elemento de maior facilidade de extração entre os examinados, confirmando ainda tendência indicada pela literatura (31,70). Este, em função de suas características de basicidade, deveria comportar-se, quando em sistemas de extração por solventes empregando organofosforados ácidos, como um elemento com número atômico entre o Ho (NA = 67) e o Er (NA = 68) e portanto devendo alcançar, como constatado, percentual de extração superior ao de qualquer dos elementos analisados.

Os reduzidos percentuais de extração, obtidos para todos os elementos analisados, podem ser atribuídos à

elevada acidez inicial (1,18 N HCl) imposta à reação com o ensaio da solução ST1.

Esta, dando-se segundo mecanismo proposto por Peppard (70) é uma reação de troca catiônica envolvendo hidrogênios ácidos. A elevada acidez inicial induz, assim, o deslocamento de seu equilíbrio no sentido dos reagentes.

O emprego de concentrações iniciais elevadas de terras raras em solução é ainda apontado por Santos(129) como agente de redução de seus percentuais de extração podendo também ser apontado como causa dos reduzidos níveis alcançados mesmo para Y e Dy.

O ensaio realizado possibilitou ainda comprovar os baixos resultados de extração esperados para o tratamento da solução aquosa ST1 como recebida .

A diluição e ajuste da acidez inicial é assim fundamental para empregar o solvente HEH(EHP) ao tratamento do referido licor.

. BLOCO 2 : Extração em um Contato

Cabe neste ponto um esclarecimento adicional a cerca das condições de realização dos ensaios deste Bloco como previsto no item 4.2.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios realizados no Bloco 1 e em referências bibliográficas consultadas como comentado, optou-se por ajustar a acidez

da solução ST1 na busca de obter melhores resultados de extração em particular para Y e Dy.

Sabe-se, como já comentado, que o mecanismo de troca iônica de hidrogênios ácidos por espécies de terras raras presentes em solução aquosa é o predominante para a reação com o extratante empregado(70), este ajuste deveria ser realizado no sentido de reduzir-se o valor de acidez inicial.

Arbitrou-se então um pH de trabalho de 1,5, obtido pela adição de uma solução de hidróxido de amônio à ST1. As soluções assim preparadas denominam-se neste Bloco, soluções multicomponentes.

Para o pH 1,5, foi examinado o efeito de diferentes concentrações iniciais de terras raras no intervalo de 0 a 1 M.

Ítrio e samário, representativos do comportamento de extração das frações média e pesada que se desejava separar, foram ainda escolhidos para exame em soluções sintéticas constituídas apenas por estes elementos (monocomponentes).

Estas soluções foram preparadas através da dissolução com HCl concentrado, de óxidos de Sm e de Y de fabricação da Johnson Matthey, com pureza de 99,99 % .

Os intervalos de concentrações examinados neste caso abrangem os das concentrações de ocorrência de Y e Sm nas soluções multicomponentes (0,01 a 0,30 M em Tr).

As soluções de alimentação multicomponentes empregadas neste bloco e aquelas obtidas após as contactações, foram analisadas para Tr total por titulação direta com EDTA e os resultados comparados com a somatória dos obtidos pelo método de Plasma ICP para todos os elementos, obtendo-se reprodução de valores com diferenças sempre inferiores a 10 %. Este índice foi considerado satisfatório.

Para as amostras sintéticas constituídas por elementos puros (amostras monocomponente), da mesma forma que para as anteriores, todas as amostras foram analisadas por ICP e titulação direta com EDTA, revelando reprodução satisfatória de resultados com diferenças inferiores a 5% entre os dois métodos.

As figuras 5.1 e 5.2 apresentam os perfis de extração respectivamente para Sm e Y, em soluções monocomponentes destes elementos.

Observa-se inicialmente, para ambos os elementos, tendência para redução de percentuais de extração com o aumento da concentração das fases aquosas de alimentação.

Santos et al(129) observaram este mesmo fenômeno para o sistema HEH(EHP)/ SmCl_3 , obtendo redução de cerca de 80% no percentual extraído de Sm com o aumento de sua concentração inicial em fase aquosa no intervalo de concentrações de 0,1 a 0,8 M e acidez inicial constante de 0,1N em HCl.

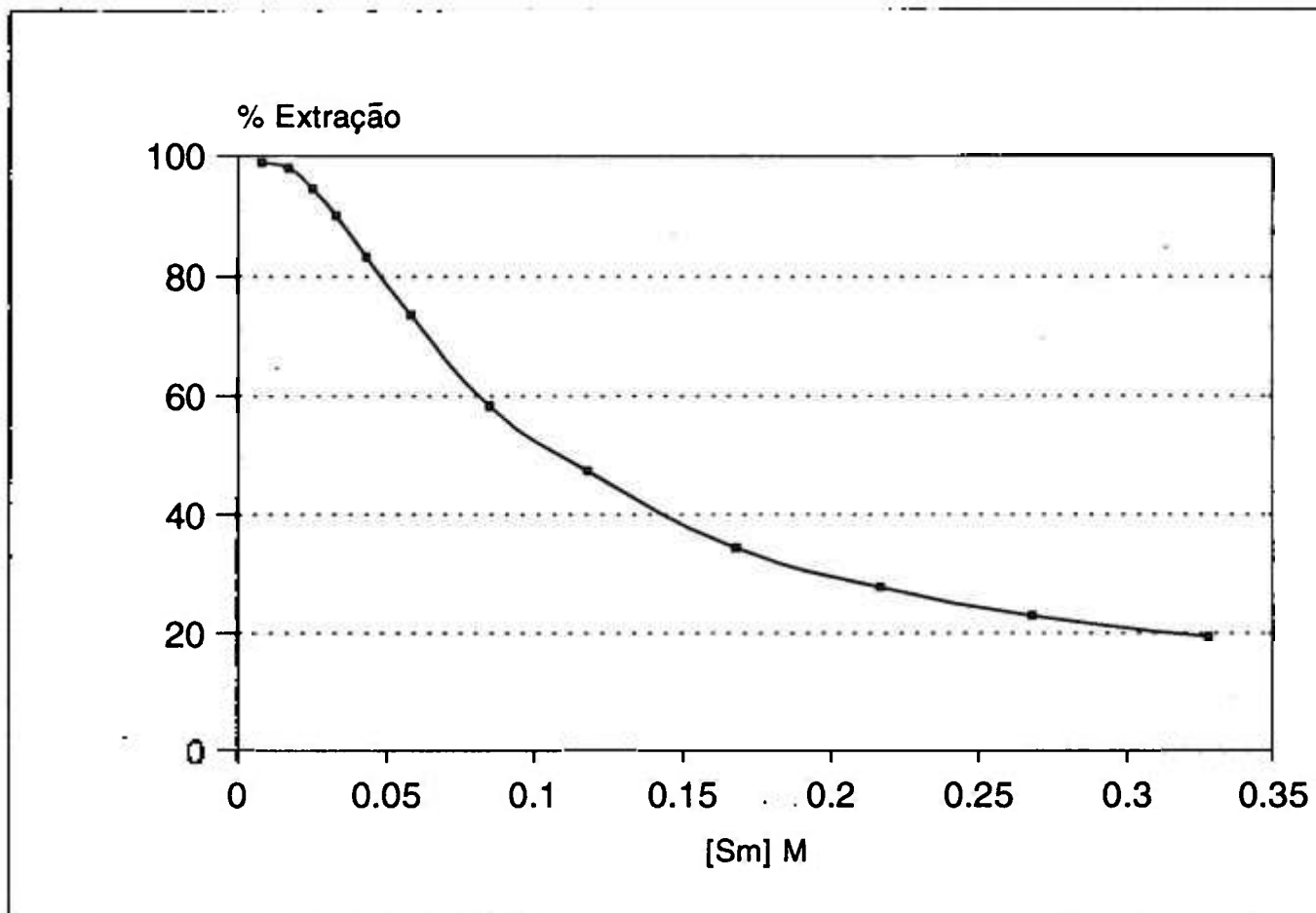


Figura 5.1: Perfil de Variação da Extração de Sm em Solução Monocomponente deste Elemento com o Aumento de sua Concentração Inicial em Fase Aquosa.

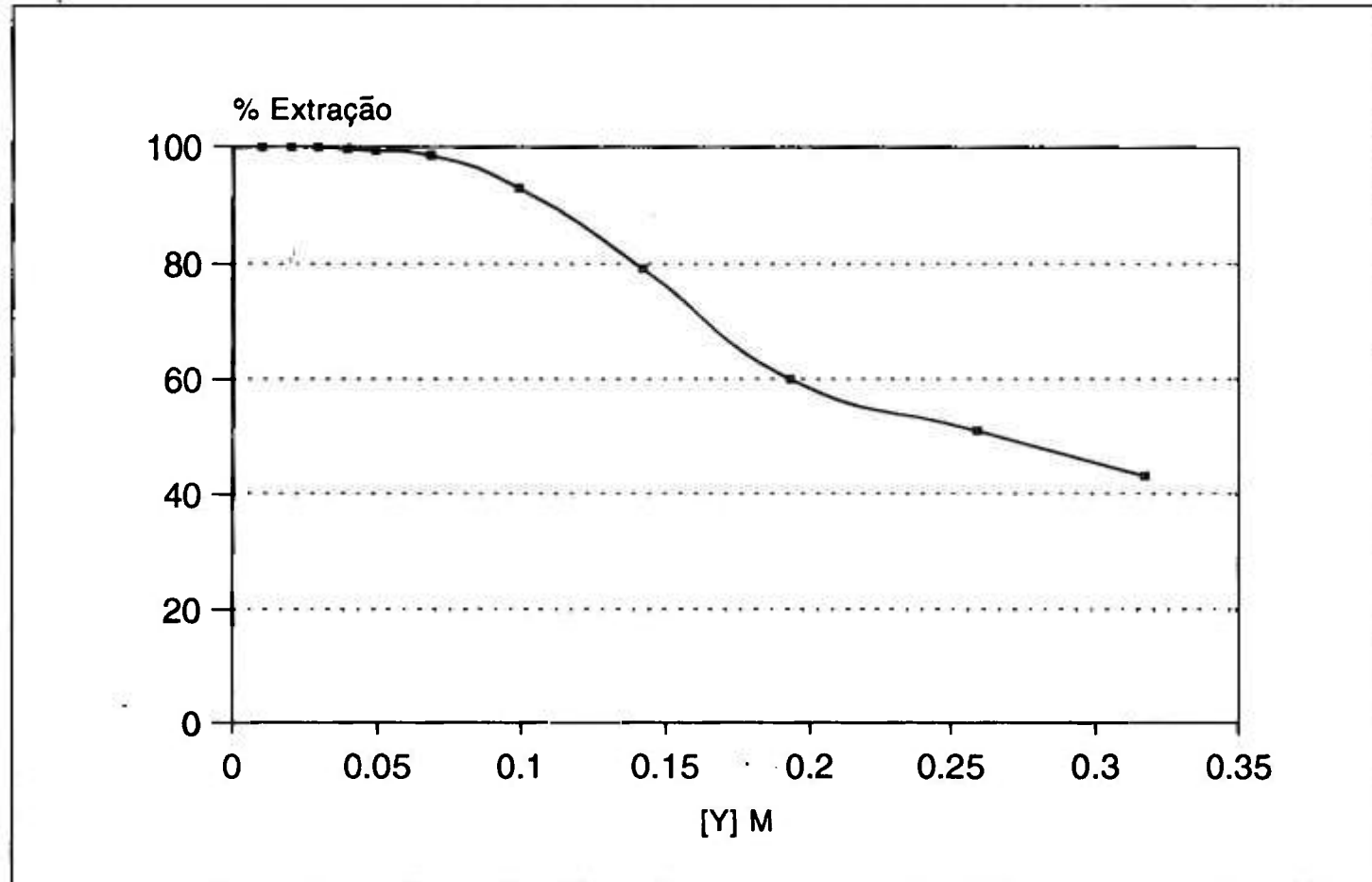


Figura 5.2: Perfil de Variação da Extração de Y em Solução Monocomponente deste Elemento com o Aumento de sua Concentração Inicial em Fase Aquosa.

Uma possível causa para esta queda de extração seria a redução da disponibilidade de extratante livre com o aumento do carregamento da fase orgânica, como proposto por Ellis (121) em seu modelo, que reproduz uma Isoterma de Adsorção de Langmuir.

Por outro lado, parece interessante verificar, no intervalo de concentrações considerado, como variam as atividades destes cloretos de terras raras em fase aquosa.

Como se sabe, estas podem ser entendidas como uma medida da concentração molar disponível para reação de extração, afetando portanto seu desempenho. Para tal, é necessário calcular os coeficientes de atividades médios (gama) destes eletrólitos.

Meissner e Tester (130) propõem um modelo para a estimativa destes coeficientes em eletrólitos fortes em concentrações elevadas, que pode ser aplicado ao caso em análise. O modelo segundo seus autores, alcança forças iônicas de até 20.

Tomando o caso do ítrio, entre as soluções em estudo, e desprezando a contribuição da reduzida acidez das soluções preparadas deste elemento, trata-se de trabalhar com valores de força iônica de 0,06 a 1,80 (relativas à faixa de concentração examinada).

A partir destes valores obtém-se, através do modelo, para o caso do ítrio, coeficientes de atividades estimados de 0,50 e 0,27 associados às soluções com forças iônicas de 0,06 e 1,80 respectivamente.

Este último valor de gama está ainda de acordo com o encontrado experimentalmente por Spedding et al (131) para soluções de YCl_3 de igual concentração (gama = 0,29).

No citado trabalho (131), são também reportados valores de gama para soluções de $SmCl_3$, para concentrações de 0,1 a 0,3 molal (inclusive em nossa faixa de observação para Sm).

Neste mesmo intervalo verifica-se, como já constatado acima para o Y, gamas decrescentes com o aumento da concentração assumindo valores entre 0,3271 a 0,2760. Tal fenômeno acarreta desvios negativos com relação à idealidade obtendo-se atividades em soluções monocomponentes menores que suas concentrações.

Spedding et al (131) constatam ainda um crescimento de cerca de 2,5 vezes nas atividades de ambos os elementos na citada faixa de concentrações. Este crescimento possivelmente revela um importante efeito na redução da disponibilidade de extratante para a extração, com o aumento da concentração da fase aquosa, mesmo para o intervalo em questão, onde ocorre redução dos valores de gama.

É provável que, como constatado por Thomas et al(132) apud Owens e referindo-se ao equilíbrio de lantanídeos da fração pesada em meio cloreto com D2EHPA, tal comportamento seja, em verdade, decorrente dos efeitos conjugados da concentração total de cloreto na fase aquosa,

da disponibilidade de extratante livre no equilíbrio e da acidez da fase aquosa.

O comportamento de decréscimo de extração com o aumento da concentração em sistemas monocomponentes em meio clorídrico com HEH(EHP) a 1,0 M é também constatado por Han (119).

Em seu modelo empírico, Han propõe ainda equações que permitiriam prever esta queda de extração a partir do conhecimento da acidez inicial da fase aquosa e sua concentração em terras raras no equilíbrio.

Para Y e Sm as equações propostas são válidas para concentrações de terras raras no intervalo de 0,05 a 0,3 M em Tr e acidez em HCl de 0,10 a 0,30 N para o caso do Sm e 0,10 a 2,0 N para aquele do Y.

Embora estejamos estudando concentrações de Sm e Y no intervalo de validade do modelo de Han, tratamos de acidez menor ($\text{pH}=1,5$). Ainda assim, pareceu-nos um exercício interessante comparar os resultados obtidos neste Bloco com aqueles previstos pelo modelo, pelo menos buscando identificar semelhanças e divergências.

A figura 5.3 apresenta as curvas de extração previstas pelo modelo de Han para uma acidez de 0,1 N (ponto limite de validade do modelo), no intervalo de concentrações iniciais de terras raras para o qual foram levantados os dados experimentais deste Bloco. Em adição, foram ainda reproduzidas na figura 5.3, trecho das curvas experimentais já apresentadas nas figuras 5.1 e 5.2.

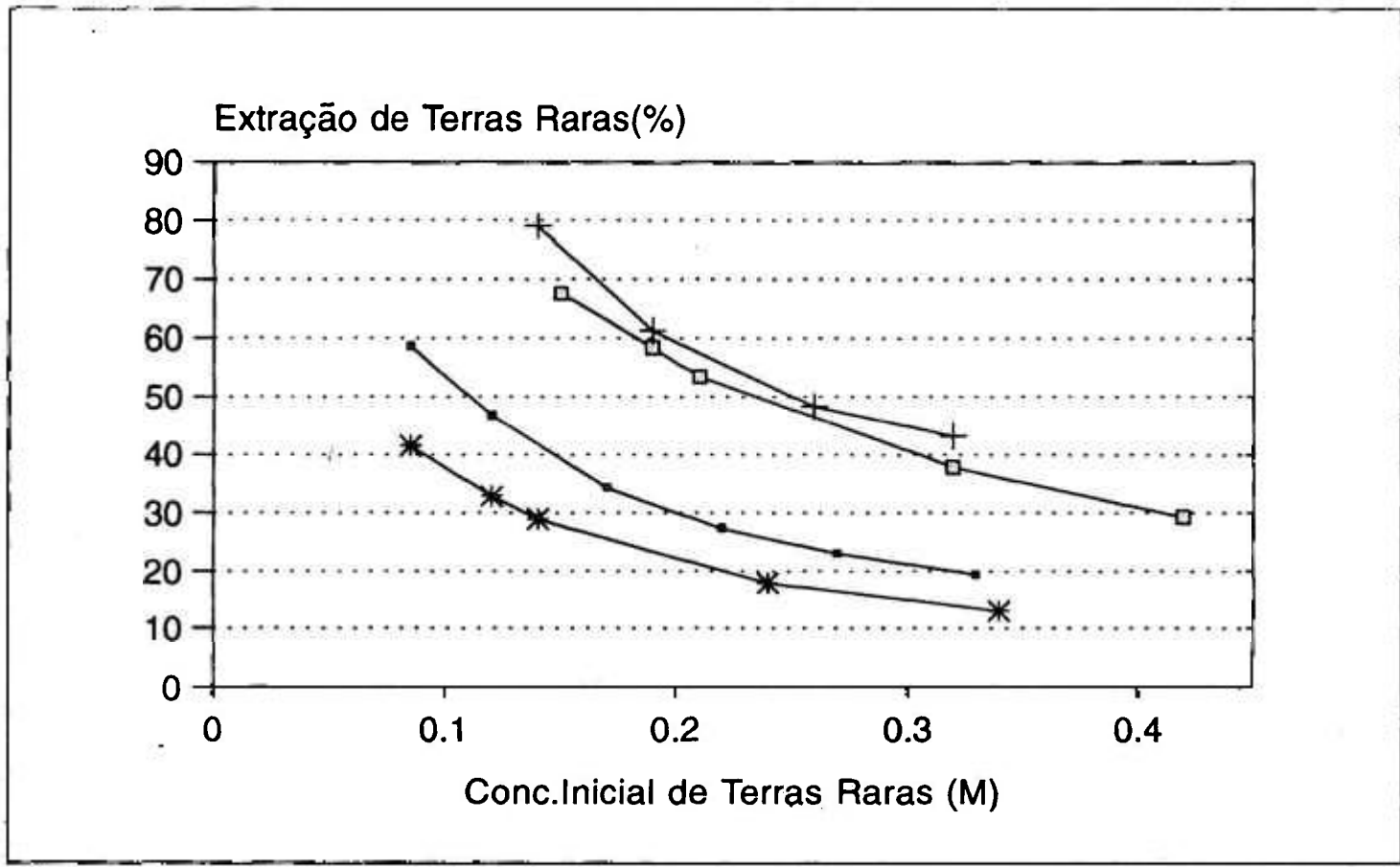


Figura 5.3: Perfis de Extração para Sm e Y em Soluções Monocomponentes destes Elementos Segundo Previstos pelo Modelo de Han e Aqueles Obtidos neste Trabalho.

Verifica-se inicialmente que as curvas experimentais possuem perfil bastante semelhante àquelas do modelo.

Observa-se ainda que aquelas relativas aos resultados experimentais encontram-se deslocadas para valores correspondentes a percentagens de extração maiores, provavelmente como decorrência do menor valor de acidez inicial imposto nos experimentos realizados, quando comparado àquele do modelo.

Observando as curvas referentes ao modelo teórico, é ainda interessante notar que o percentual de extração associado ao samário, assim como nos resultados experimentais obtidos, apresenta-se mais sensível ao aumento da concentração que aquele referente ao Y.

De fato, para o intervalo de concentrações iniciais de 0,15 a 0,30M em terras raras, as quedas dos percentuais de extração previstas pelo modelo de Han são da ordem de 45% para Sm e 41 % para o Y. Com os resultados experimentais obtidos estas reduções são de cerca de 47 e 42% respectivamente.

Novamente aqui estas diferenças podem ser atribuídas às condições de acidez diversas daquelas para as quais o modelo de Han é integralmente válido.

A figura 5.4 apresenta o perfil de extração para as terras raras totais com a variação da concentração na fase aquosa antes do contato.

Reproduz-se aqui o comportamento de percentagens decrescentes com o aumento das referidas concentrações,

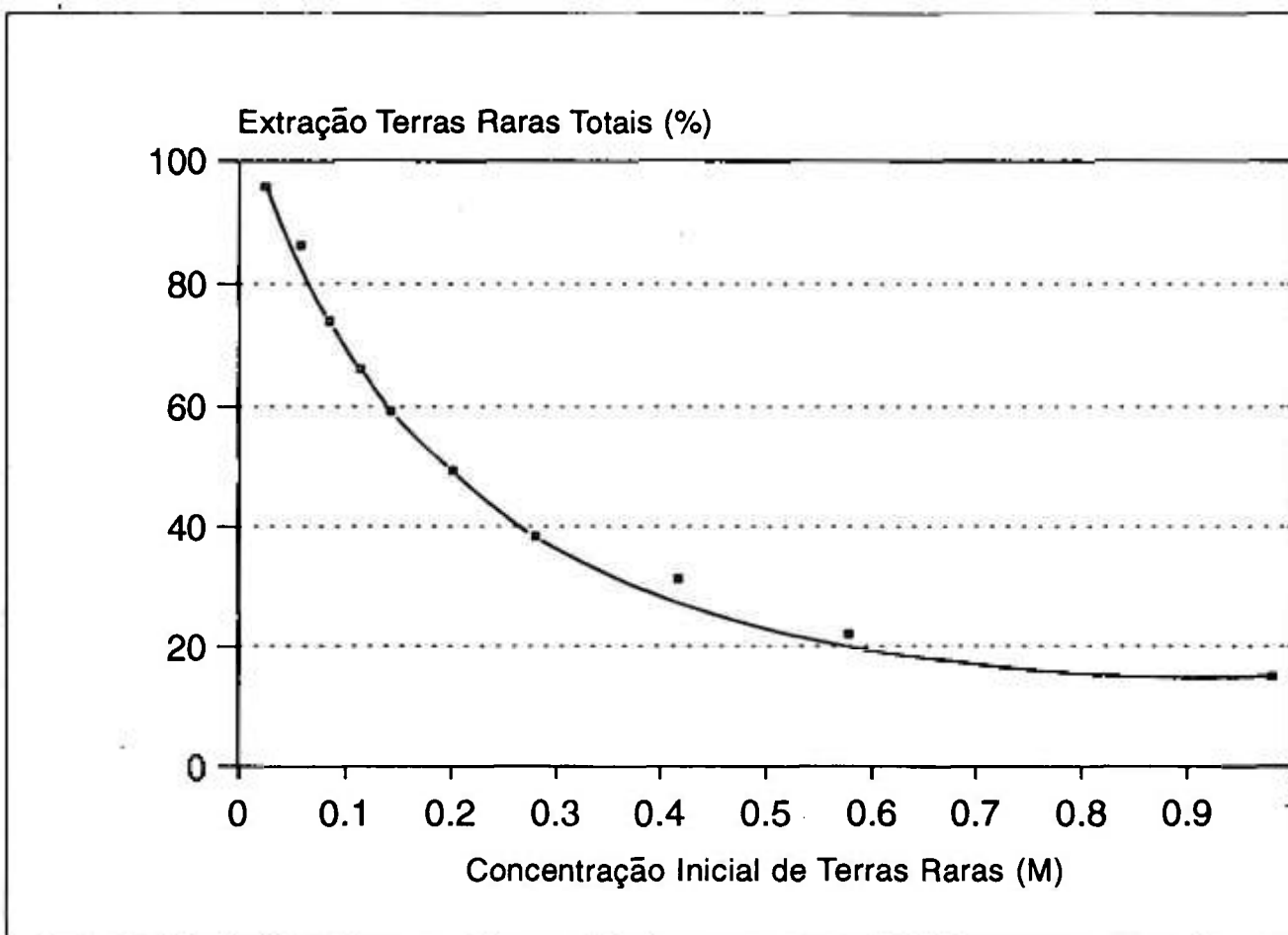


Figura 5.4: Perfil de Extração para Raras Totais Totais a partir da Solução em Estudo. Ajustada a pH = 1,5 com o Aumento da Concentração Inicial de terras Raras Totais.

como já observado nas figuras de 5.1 a 5.3. Para concentrações de terras raras da ordem de 0,6 M em Tr (percentagens de extração de cerca de 20%), o carregamento obtido para a fase orgânica é da ordem de 0,13 M correspondendo a cerca de 80 % da saturação segundo o modelo proposto por Peppard(70). Não foram observados precipitados na fase orgânica ou formação de polímeros insolúveis nas condições ensaio.

É interessante lembrar que quando D2EHPA é o extratante empregado, outros trabalhos (53,54) indicam a precipitação de polímeros de extratante e terras raras nesta faixa de carregamento ou mesmo para carregamentos de 50% do máximo estequiométrico.

A figura 5.5 apresenta os perfis de extração para Y, Dy, Gd e Sm, na solução multicomponente em estudo.

Como para as curvas das figuras de 5.1 a 5.4, observa-se também aqui uma tendência à percentagem de extração decrescente com o aumento da concentração inicial de terras raras.

Nota-se ainda uma depressão do comportamento de extração obtido para Y e Sm em relação àquele referente aos sistemas monocomponentes destes elementos (figuras 5.1 e 5.2).

Uma possível explicação para o observado é de que se trata de reflexo da presença das diversas espécies em solução além de Sm e Y e que, a despeito de proporcionarem um aumento de sua força iônica, competem pelo extratante.

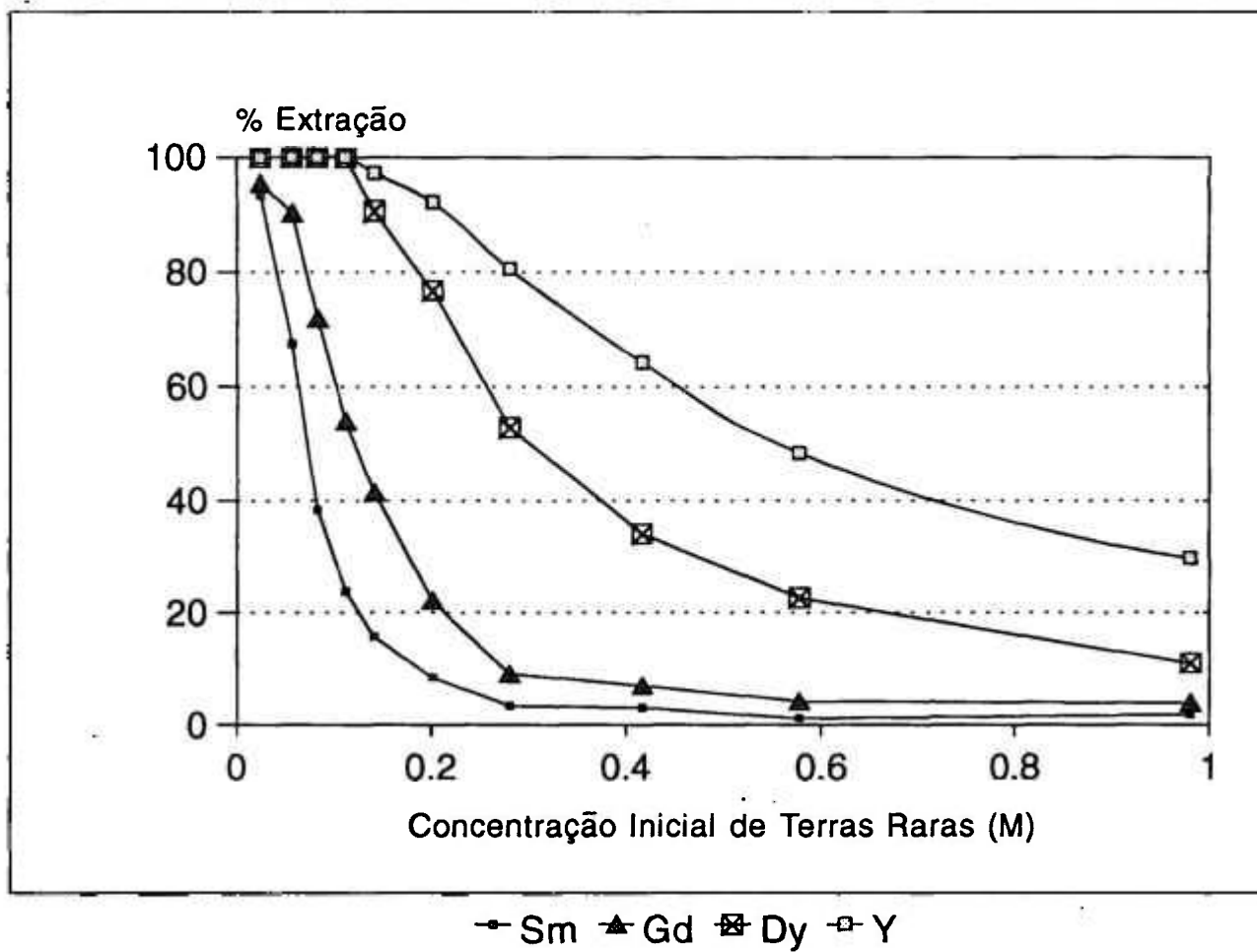


Figura 5.5: Perfil de Extração dos Elementos Majoritários Presentes na Solução em Estudo Ajustada a pH= 1,5 com o Aumento da Concentração Inicial de Terras Raras Totais.

Os resultados obtidos nestes ensaios permitem ainda discutir os fatores de separação entre os terras raras analisados.

A tabela 5.1 apresenta alguns fatores de separação disponíveis na literatura para extrações destes elementos com HEH(EPH). Os números colocados na primeira linha da citada tabela, são os mesmos das referências colocadas ao final deste trabalho, nas quais os fatores são reportados.

Tabela 5.1. Valores de fatores de separação (betas) encontrados na literatura e aqueles obtidos neste trabalho.

R E F E R Ê N C I A S Nº							ESTE
PARES	76	71	130	75	80		TRABALHO
Y/Dy	3,23	35,7	3,82	-	3,3		3,64
Dy/Gd	-	20,3	16,36	3,8	14,2		12,2
Gd/Sm	-	5,43	3,51	2,87	3,4		3,53
Y/Sm	464	438	219	-	158,7		164
Y/Gd	-	724,7	62,5	-	46,86		44,5

Observa-se que os testes realizados conduziram a valores próximos àqueles obtidos em outros trabalhos.

Estes valores refletem a posição relativa entre as curvas obtidas e referem-se ao intervalo de concentrações iniciais de 0,15 a 0,3 M.

Tomando, por exemplo, concentrações de terras raras muito baixas, verifica-se que é mais difícil distinguir entre percentuais de extração muito altos e próximos para os quais as diferenças de concentração residual na fase aquosa após reextração são muito pequenas. Analogamente quando os níveis de extração caem muito com o aumento da concentração inicial, como é observado no caso do Sm, é também mais difícil, com a metodologia analítica adotada, distinguir diferenças de concentração deste elemento na solução de alimentação ao ensaio e naquela de equilíbrio.

De toda maneira, tomando a posição relativa entre as curvas apresentadas, é possível constatar uma nítida diferença entre os comportamentos de extração devidos ao Y e Dy e aqueles associados ao Sm e Gd, com predominância de extração para os primeiros.

O Y é identificado ainda como elemento majoritariamente extraído da mistura em todo o intervalo de concentrações examinado.

. BLOCO 3 : Efeito da Razão de Fases

Na figura 5.6 é apresentado o comportamento de extração do ítrio em função da razão volumétrica de fases orgânico / aquoso (O/A).

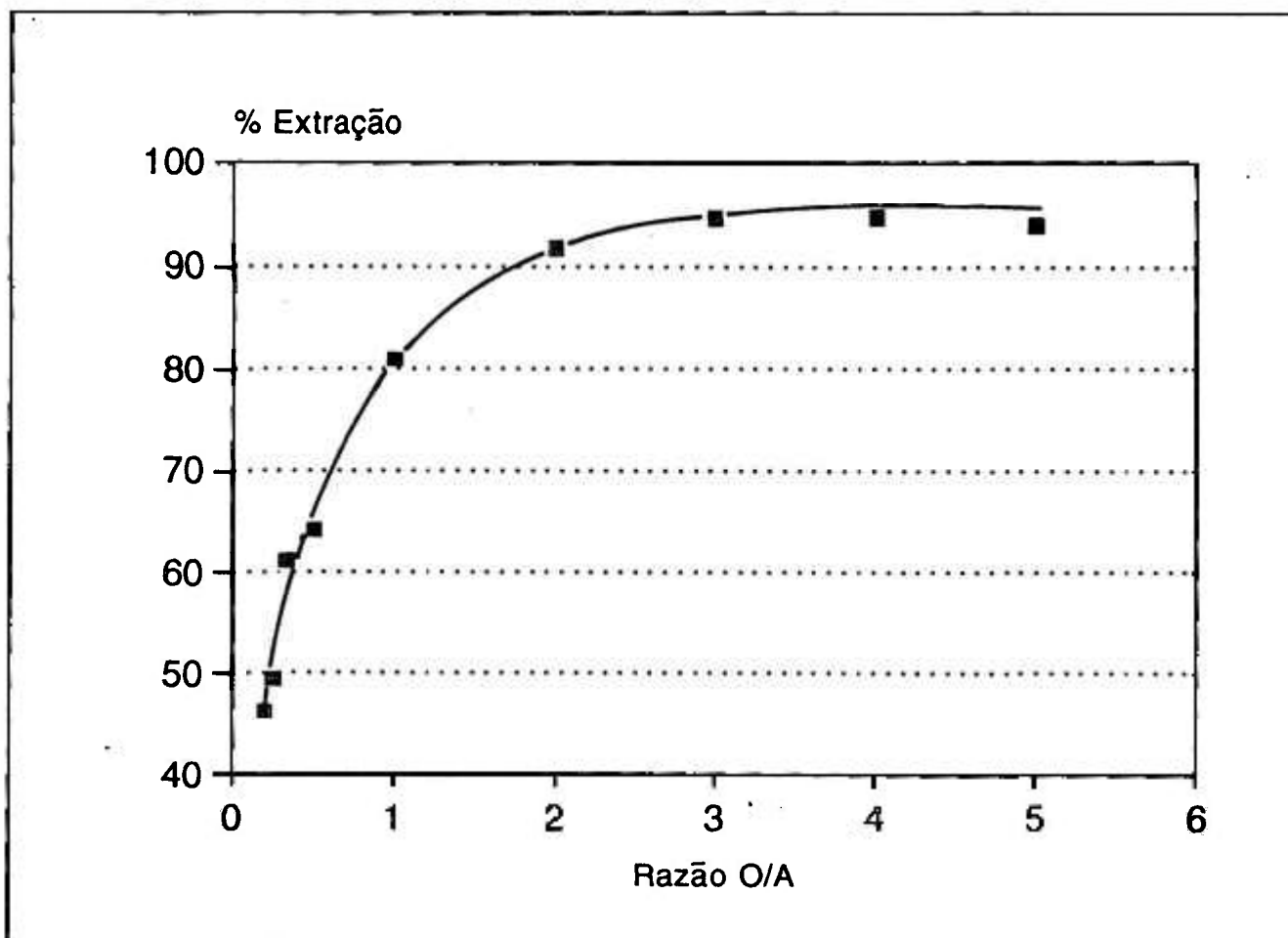


Figura 5.6: Comportamento de Extração para Y em Função da Variação da Razão de Fases Volumétrica Fase Orgânica/Fase Aquosa(O/A) para a Solução em Estudo a 0,3M em Tr e pH=2,0.

Este elemento foi aqui adotado como controle pois, como constatado nos Blocos anteriores, tende a exibir os maiores índices de extração dentre aqueles majoritários na composição da solução de alimentação empregada.

O teste foi realizado com 0,3 M em terras raras totais (cerca de 50 g/l de Tr_2O_3), condição escolhida a partir das evidências positivas de extração para o Y e reduzida extração para o Sm junto a esta concentração obtidas no Bloco 2.

Observa-se, na citada figura, o crescimento do percentual de extração alcançado com o aumento da razão de fases empregada.

Tal fato pode ser explicado como decorrente do aumento da disponibilidade de extratante para reação representado pelo emprego de razões O/A maiores, o que corresponde também à ampliação das razões molares mol de extratante / mol de terras raras a extrair.

Verifica-se ainda que a partir de O/A aproximadamente igual a 2, praticamente todo o ítrio é extraído.

Foi obtido nos ensaios referentes ao Bloco 2 um valor de 3,64 para o fator de separação do par Y/Dy. Como comentado, a literatura aponta fatores de separação em meio clorídrico para HEH(EHP) tais como os reportados por Deshpande (80) ou Balint (133), da ordem de 3,3 e 3,82 respectivamente. Com estes valores, não se pode esperar que nas condições mais favoráveis para extração do Y seja

possível remove-lo isoladamente da fase aquosa devendo-se prever uma coextração de Dy.

O emprego de concentrações de Tr_2O_3 próximas a 50 g/l (0,3M em Tr) e razões de fase O/A superiores a 3 deverão, no entanto, permitir a extração praticamente integral do Y nas condições de acidez inicial examinadas.

O resultado do ensaio de um contato realizado para uma solução com 50 g/l de TR_2O_3 , pH = 1,5 e razão O/A = 4 com solvente fresco é apresentado na tabela 5.2.

Tabela 5.2 : Percentagens de extração para HEH(EHP) a 1M razão O/A = 4, Tr_2O_3 = 50 g/l e pH inicial = 1,5

Sm	Gd	Dy	Y
< 2	< 2	96,0	99,5

Observa-se a partir dos resultados apresentados, que para a condição mais favorável à extração de Y deverá carregar também Dy e provavelmente algum Gd e Sm, justificando-se assim a previsão de uma etapa de lavagem quando da operação do circuito contínuo, de forma a remover estes últimos.

Embora não tenham sido analisados neste Bloco elementos com número atômico inferior a 62 (Sm) como o Ce,

Pr e Nd é possível afirmar, com base em trabalhos similares realizados com o mesmo extratante (71,77,119,133), que serão desprezíveis seus percentuais de extração com razão O/A = 4 e pH = 1,5 uma vez que corresponderão a valores inferiores aos do Sm.

Analogamente, elementos presentes na solução a ser submetida ao fracionamento com número atômico superior ao do Gd (Tb,Dy,Ho,Er,Yb), deverão apresentar maiores razões de distribuição que este, devendo carregar-se preferencialmente na fase orgânica.

. BLOCO 4 : Tempo Necessário à Extração

A figura 5.7 apresenta o perfil de extração com o tempo para Dy e Y.

Observa-se que a partir de 3 minutos é praticamente alcançado um patamar de extração a partir do qual não é obtido aumento significativo na extração de qualquer dos elementos analisados.

Não foi observado comportamento de extração ao longo do período examinado, que permita supor ganho de seletividade baseado em extrações diferenciais para os elementos analisados, nas condições experimentais impostas.

Neste Bloco foi também constatada, mais uma vez, a extração preferencial do Y sobre os demais elementos de terras raras em solução.

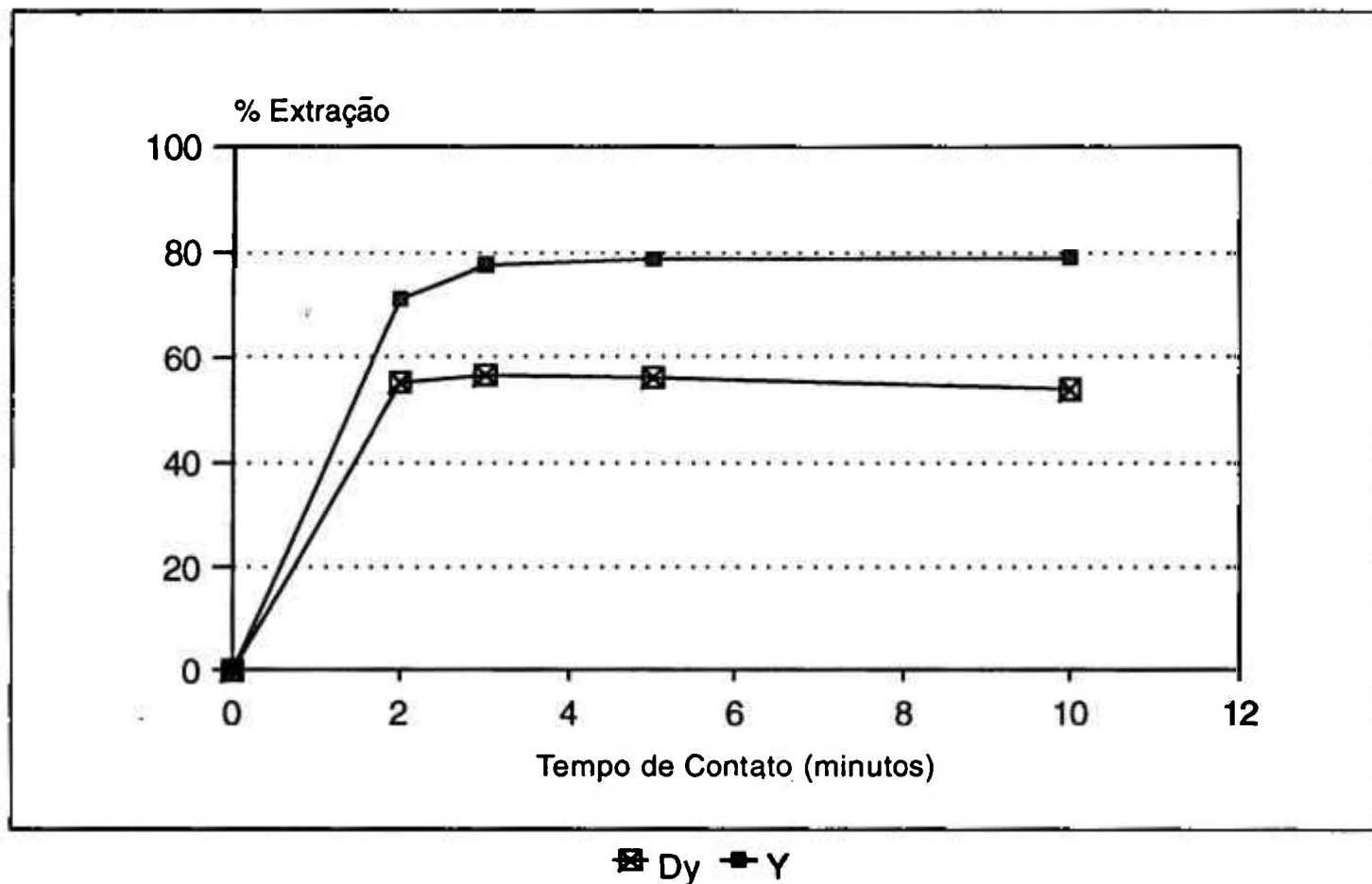


Figura 5.7: Comportamento de Extração para Dy e Y com o Tempo de Contactação entre as Fases para a Solução em Estudo Ajustada a pH=2,0.

A determinação do tempo de equilíbrio é particularmente importante quando se trata de operar unidades contínuas de extração por solventes empregando misturadores decantadores. Um longo tempo de equilíbrio se refletirá em última análise no aumento do tamanho da câmara de mistura destes equipamentos, ampliando o inventário de solvente imobilizado na operação e afetando, portanto, o investimento fixo da instalação.

No caso particular de terras raras, onde o número de estágios para fracionamento pode ser grande, é importante que o tempo de equilíbrio seja reduzido (inferior a 10 minutos).

Os tempos de equilíbrio obtidos nos experimentos realizados estão de acordo com os reportados por outros pesquisadores.

Na verdade, reduzidos tempos de contato para alcançar o equilíbrio em sistemas semelhantes com lantanídeos (da ordem de 5 minutos ou inferiores) são apontados em diversos outros trabalhos (70,77,80).

Santos et al (129), trabalhando com uma solução de SmCl_3 da ordem de 0,4 M em Sm, observaram um tempo de equilíbrio da ordem de 3 minutos para HEH(EHP). Benedetto et al (134) também em estudo com HEH(EHP), obtiveram igualmente tempos de equilíbrio de 3 minutos com uma solução de 35 g/l de Tr_2O_3 constituída de SmCl_3 e GdCl_3 .

Ballint(133), trabalhando com concentrações bem mais reduzidas de Tr_2O_3 e condições de acidez diversas daquelas

presentes nos citados estudos, também propõem tempos de equilíbrio inferiores a 5 minutos com HEH(EHP).

Tais resultados permitem supor que a acidez do meio ou sua concentração em lantanídeos, não tem efeito em grande extensão sobre esta variável.

. BLOCO 5 : Lavagem e Reextração

O comportamento de reextração obtido para diferentes níveis de acidez da fase aquosa é apresentado nas curvas da figura 5.8. Y e Dy os elementos de particular interesse neste Bloco já que se tratam daqueles para os quais é esperada a reextração mais difícil (comportamento de extração mais favorável).

Observa-se que o comportamento de reextração para Y e Dy, elementos majoritariamente extraídos, é bastante semelhante nas condições experimentais examinadas.

Com níveis de acidez da ordem de 4 ou 5 N em HCl, Y é praticamente reextraído em sua totalidade a partir de uma concentração da ordem de 83 mM na fase orgânica com uma razão O/A = 1. Este resultado é compatível com o encontrado na literatura(77) para condições de carga 10% superiores às obtidas neste trabalho. No citado estudo, cerca de 99% do Y é reextraído em 1 contato com 5,7 N de HCl, a partir de uma fase orgânica constituída de HEH(EHP) a 1 M previamente carregada com 92 mM deste elemento.

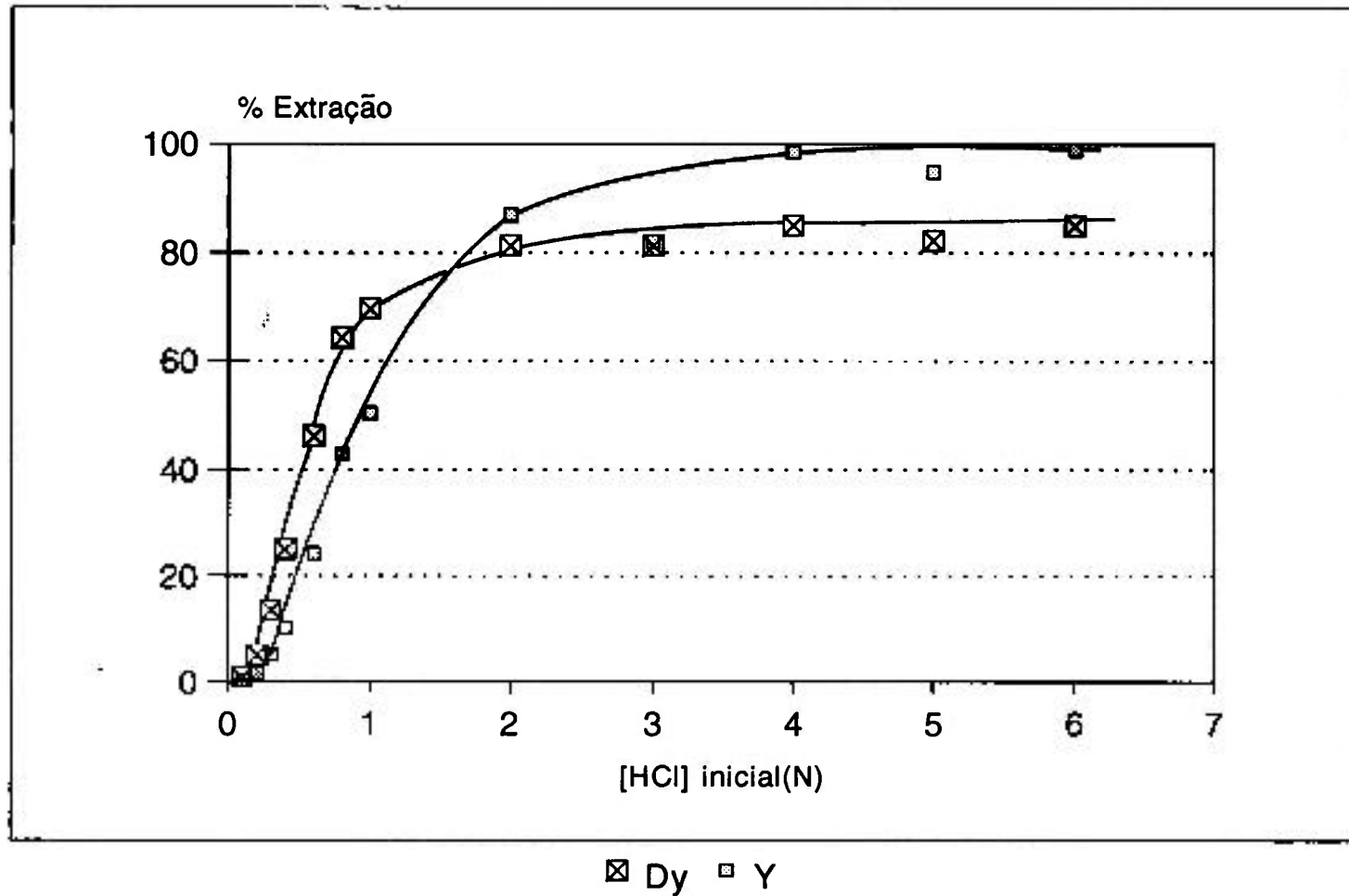


Figura 5.8: Comportamento de Reextração para Dy e Y com a Variação da Acidez Inicial da Fase Aquosa.

Dy, o elemento que na fase orgânica é segundo em concentração (6,6mM), tem comportamento de reextração semelhante ao observado para o Y.

Note-se que nos ensaios realizados com HEH(EHP) para níveis de acidez inferiores a 2 N em HCl, o acréscimo de reextração obtido com o aumento da acidez é bastante significativo para Y ou Dy. A partir daí, a triplicação desta acidez (2 para 6 N) corresponde a um aumento de cerca de 20 % na percentagem de reextração alcançada. Valores de acidez superiores a 5 M parecem garantir em apenas um contato a reextração de todo o Y previamente carregado que em tese é o elemento de mais difícil reextração entre os examinados, em função de seu comportamento identificado nos ensaios de extração.

Não existem motivos para crer que o Dy possa ter comportamento de reextração menos favorável que aquele do Y no sistema em estudo, podendo-se atribuir a aparente inversão de tendências observadas na figura 5.8 a partir de 2 N de acidez inicial, às reduzidas concentrações de Dy na fase orgânica e às dificuldades em detectá-lo na fase aquosa de reextração em presença de grande quantidade de Y.

Cabe ainda lembrar aqui a diferença entre uma reextração estática em um único contato com uma fase aquosa constituída somente por uma solução aquosa de HCl como a ensaiada e aquela representada por um circuito contínuo operando em contracorrente. Neste último caso, as concentrações de equilíbrio de cada elemento ao final das

etapas do circuito, ocorrem como resultado de um balanço entre sua extração e reextração a cada estágio, estando em jogo a acidez de equilíbrio e atividades do elemento em ambas as fases no início e final de cada contactação.

Este cuidado é particularmente importante quando se trata de escolher, a partir dos resultados obtidos em batelada, a acidez da fase aquosa mais adequada para a etapa de lavagem/reextração.

Os resultados obtidos porém, indicam de forma bastante clara que, a aplicação de soluções com concentrações inferiores a 4 N em HCl, deverá exigir repetidos contatos sucessivos para a completa remoção do Y a partir da fase orgânica carregada no sistema estudado. Com isto, em um circuito contínuo, a adoção de níveis de acidez mais baixos tenderá a aumentar significativamente o número de estágios necessários na etapa de reextração.

É interessante notar ainda que estudos realizados com D2EHPA(60), indicam que com valores de acidez da ordem de 6 N em HCl em um único contato e razão O/A = 1, só é possível reextrair cerca de 50 % do Y previamente carregado na fase orgânica.

Tal resultado revela condições de reextração mais desfavoráveis com este reagente quando comparado ao desempenho do HEH(EHP) na mesma etapa. Maior acidez do produto reextraído implica em consumo maior de reagentes e/ou energia para neutralização caso seja objetivo recuperar concentrados de terras raras por precipitação, ou

mesmo ajustar a fase aquosa obtida de forma a adequa-la nova etapa de fracionamento.

5.2 Resultados Obtidos no Módulo II.

Os resultados obtidos nos ensaios em contínuo são apresentados a seguir inicialmente tratados em seus aspectos gerais e a seguir segundo cada uma das configurações examinadas em escala micro piloto (condições de ensaio colocadas na tabela 4.4).

As vazões de alimentação empregadas na operação do circuito micropiloto em todas as configurações testadas significaram índices de decantação de cerca de $6 \text{ l/min} \times \text{m}^{-2}$ na etapa de lavagem e $7 \text{ l/min} \times \text{m}^{-2}$ nas etapas de extração e reextração. Para estas condições observou-se a presença de bandas de dispersão ao longo do decantador com espessura da ordem de 6 mm revelando uma separação lenta.

Pode-se ainda aqui ilustrar estes resultados, assinalando que são significativamente inferiores àqueles encontrados industrialmente em circuitos de extração por solventes de cobre, onde são comuns índices da ordem de até $60 \text{ l/min} \times \text{m}^{-2}$ sem identificação de tais bandas(135).

Tal fato sugere que o aspecto separação de fases, deve ser examinado com atenção por ocasião de um futuro dimensionamento de circuito de maior escala.

Operando com estes índices, porém, não houve "flooding" (afogamento ou inundação) de nenhum dos decantadores do circuito, obtendo-se ainda descargas de fases aquosas e orgânicas límpidas (critério visual) para todos os estágios.

As razões de fases empregadas impuseram continuidade de fases em orgânico contínuo nas três etapas do circuito, o que é particularmente benéfico junto à descarga dos produtos aquosos médio e pesado obtidos, reduzindo-se assim a probabilidade de entranhamento de fases orgânicas nestes fluxos.

Não foi observada a formação de precipitados de produtos extraídos ou formação de borras ou "crud" ao longo do circuito contínuo em nenhum dos testes realizados.

De forma a garantir maior facilidade no controle da posição da interface nos decantadores, optou-se por operá-los colocando-as à metade da altura entre o fundo e a altura do vertedouro de fase orgânica para todos os estágios em todos os ensaios.

Como já comentado no item 4.3, parte das condições de operação do circuito micropiloto em sua primeira configuração foram estabelecidas a partir dos resultados obtidos nos ensaios em batelada, e podem aqui ser melhor compreendidas como se segue:

O tempo de residência médio imposto nas câmaras de mistura dos misturadores decantadores ensaiados nas

configurações A e B (tabela 4.4), foi da ordem de 4,2 minutos para as etapa de extração e reextração e de 4,9 minutos para a etapa de lavagem. Estes períodos estão de acordo com os obtidos nos ensaios realizados no módulo I Bloco 4. Para as demais configurações, por imposição da mudança das vazões, estes tempos de residência passaram a 4,2 e 4,6 minutos respectivamente, ainda atendendo ao critério estabelecido de um mínimo de 3 minutos de contato.

Para a etapa de extração impôs-se uma razão de fases $O/A = 4$ buscando satisfazer condições de maximização da extração do Y e Dy (conforme resultados bloco 3).

Arbitrou-se inicialmente em 9 os estágios para a etapa. Um número grande, se levado em conta o bom desempenho de extração destes elementos identificado nos ensaios em batelada. Tal característica deveria também permitir verificar o efeito de um superdimensionamento do número de estágios, deixando ainda possibilidade de absorver alterações de concentração de terras raras e acidez de alimentação, decorrentes das características da corrente de retorno da etapa de lavagem.

. Para a etapa de lavagem, a expectativa era de que fosse possível uma remoção seletiva do Sm e Gd eventualmente carregados à fase orgânica, sem dela remover o Dy e o Y.

Considerando o mau desempenho revelado para a remoção destes elementos (remoção "fácil") nas condições examinadas nos ensaios em batelada (Bloco 5), optou-se aqui por elevar a razão O/A a um valor de 15, como recurso à redução da lavagem esperada. A acidez de alimentação a esta etapa foi fixada 1,4 N na expectativa de que, reduzida pela lavagem do Sm e Gd eventualmente presentes na fase orgânica, não chegasse elevada à etapa de extração comprometendo seu desempenho.

A etapa de lavagem foi ainda a escolhida para avaliação pouco mais detalhada entre as demais.

Identificados comportamentos de extração e reextração diferentes nos ensaios em batelada para os pares de elementos majoritários Y, Dy e Sm Gd, a etapa de lavagem assume importância especial na melhor definição do ponto de "corte" da mistura a fracionar, e que deverá localizar-se entre estes dois pares.

O número de estágios da etapa foi arbitrado em 21 correspondendo a uma lavagem longa, tendo em conta uma possível queda de eficiência associada ao emprego de elevada razão O/A.

E razoável propor para a etapa de reextração de um circuito de extração por solventes com as características daquele em exame, o emprego de razões O/A elevadas. Tal prática é cabível, como forma de obter maiores concentrações nas fases aquosas. No caso em estudo

estas deverão ser o produto pesado a ser submetido a processamento posterior para separação de seus constituintes. A reextração, em sua primeira configuração, foi operada com uma razão O/A = 4 atendendo a esta observação. A acidez imposta a esta etapa foi aquela indicada pelos resultados obtidos no Módulo I Bloco 5, aumentada em cerca de 90 % na busca de se manter a reextração em níveis elevados a despeito do aumento da razão O/A.

Os resultados das operações são apresentados a seguir sob a forma de perfis de concentração da fase aquosa ao longo dos estágios e avaliados em suas tendências.

Para tal, estes foram segmentados segundo cada configuração em suas etapas de extração, lavagem e reextração. Os resultados de análise de acidez referidos no texto encontram-se na Tabela 5.3.

A numeração dos estágios adotada em cada etapa é sempre crescente no sentido do fluxo de fase orgânica através do circuito. Assim, por exemplo, em uma configuração ensaiada na etapa de extração com 9 estágios, o estágio 1 será o de admissão da fase orgânica recirculada da reextração e o estágio 9 aquele correspondente à obtenção da fase orgânica carregada. Esta, por sua vez, será admitida no estágio 10, primeiro da etapa de lavagem.

A tabela 5.4 apresenta a distribuição percentual dos elementos constituintes majoritários da solução alimentada

nos circuitos contínuos ensaiados, segundo os produtos médio (PM) e pesado (PP).

A tabela 4.4, já apresentada, indica de forma resumida as condições operacionais impostas para cada uma das cinco configurações ensaiadas de A a E.

Tabela 5.3: Acidez das Fases Aquosas de Equilíbrio por Estágio para as Configurações Ensaçadas em Circuito Contínuo (expressa em N de HCl).

ESTÁGIO Nº	C O N F I G U R A Ç Ã O					
	A	B	C	D	E	
1	-	0,80	-	-	-	E
2	-	0,69	-	0,65	0,73	X
3	0,64	0,66	0,75	-	-	T
4	-	0,64	-	0,60	0,69	R
5	0,57	0,63	0,77	0,60	-	A
6	-	0,60	-	-	0,66	Ç
7	-	0,60	0,77	0,60	-	Ã
8	-	0,58	-	-	0,63	O
9	-	0,53	0,70	0,53	-	
10	-	0,58	-	-	0,66	
11	-	-	-	0,57	0,74	L
12	0,29	0,61	0,94	-	-	
13	-	-	-	0,62	0,79	A
14	0,29	0,64	0,95	-	-	
15	-	-	-	0,63	0,76	V
16	-	0,69	0,93	-	-	
17	-	-	-	0,65	0,81	A
18	-	0,76	0,73	-	-	
19	-	-	-	0,66	0,91	G
20	-	0,82	0,96	-	-	
21	0,30	-	-	0,67	0,84	E
22	0,30	0,86	0,95	-	-	
23	-	-	-	0,69	0,90	M
24	0,32	0,89	0,96	-	-	
25	-	-	-	0,67	-	
26	0,32	0,89	0,96	-	-	
27	-	-	-	-	-	R
28	0,32	0,89	0,95	3,36	3,22	E
29	-	-	-	x	3,36	E
30	0,33	0,94	0,99	x	3,36	X
31	-	4,60	-	x	x	T
32	-	5,08	-	x	x	R
33	4,94	5,08	5,09	x	x	A
34	4,80	5,04	5,31	x	x	Ç
35	4,70	5,08	5,33	x	x	Ã
						O

- não analisado.

x estágio não existente.

Tabela 5.4: Distribuição Percentual dos Elementos Majoritários Presentes na Alimentação das Operações Realizadas em Circuito Contínuo Segundo os Produtos Médio (PM) e Pesado (PP)

C O F I G U R A Ç Õ E S										
	A		B		C		D		E	
	PM	PP	PM	PP	PM	PP	PM	PP	PM	PP
Sm	92	8	100	0	100	0	100	0	100	0
Gd	54	46	97	3	100	0	100	0	100	0
Dy	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
Y	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100

PM = Produto Médio (refinado da extração).

PP = Produto Pesado (aquoso da reextração).

5.2.1 CONFIGURAÇÃO A

Para esta configuração, os perfis de concentração obtidos encontram-se nas figuras de 5.9 a 5.11.

Na figura 5.9 verifica-se que para as condições impostas ao circuito contínuo referentes à configuração A, a concentração de Sm mantém-se aproximadamente constante ao longo da etapa de extração. Nota-se ainda nesta figura, a extração do Gd crescente na direção do estágio 1 (alimentação da fase orgânica).

Y e Dy já não são detectados no fluxo aquoso que deixa o estágio 9 (estágio de alimentação aquosa da etapa de extração).

Como previsto pelos ensaios em regime de batelada (Blocos 2 e 3), a extração de Dy e Y deu-se em apenas um estágio e foi expressivamente maior que a observada para Gd ou Sm.

A operação da etapa de extração, superdimensionada em quantidade de solvente disponível e número de estágios, aparentemente proporciona uma extração indesejada de Gd e Sm.

Na etapa de lavagem, referenciada na figura 5.10, observa-se remoção de Sm e Gd carregados na fase orgânica na extração. Embora estes sejam lavados, mantem-se com concentração estável ao longo dos estágios, denotando ineficiência na operação. Embora com grande número de estágios, a reduzida acidez empregada para a solução de

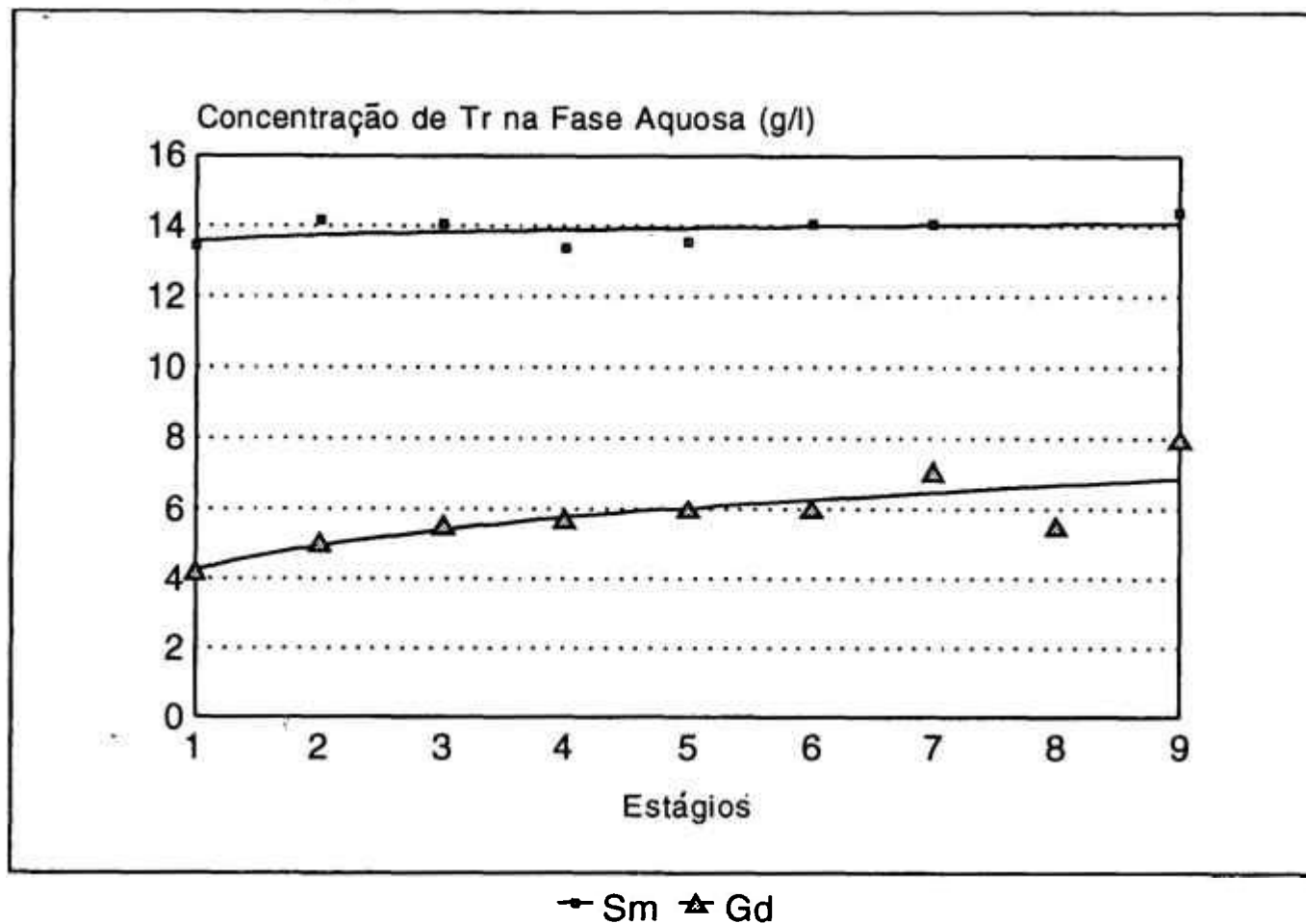


Figura 5.9: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração A.

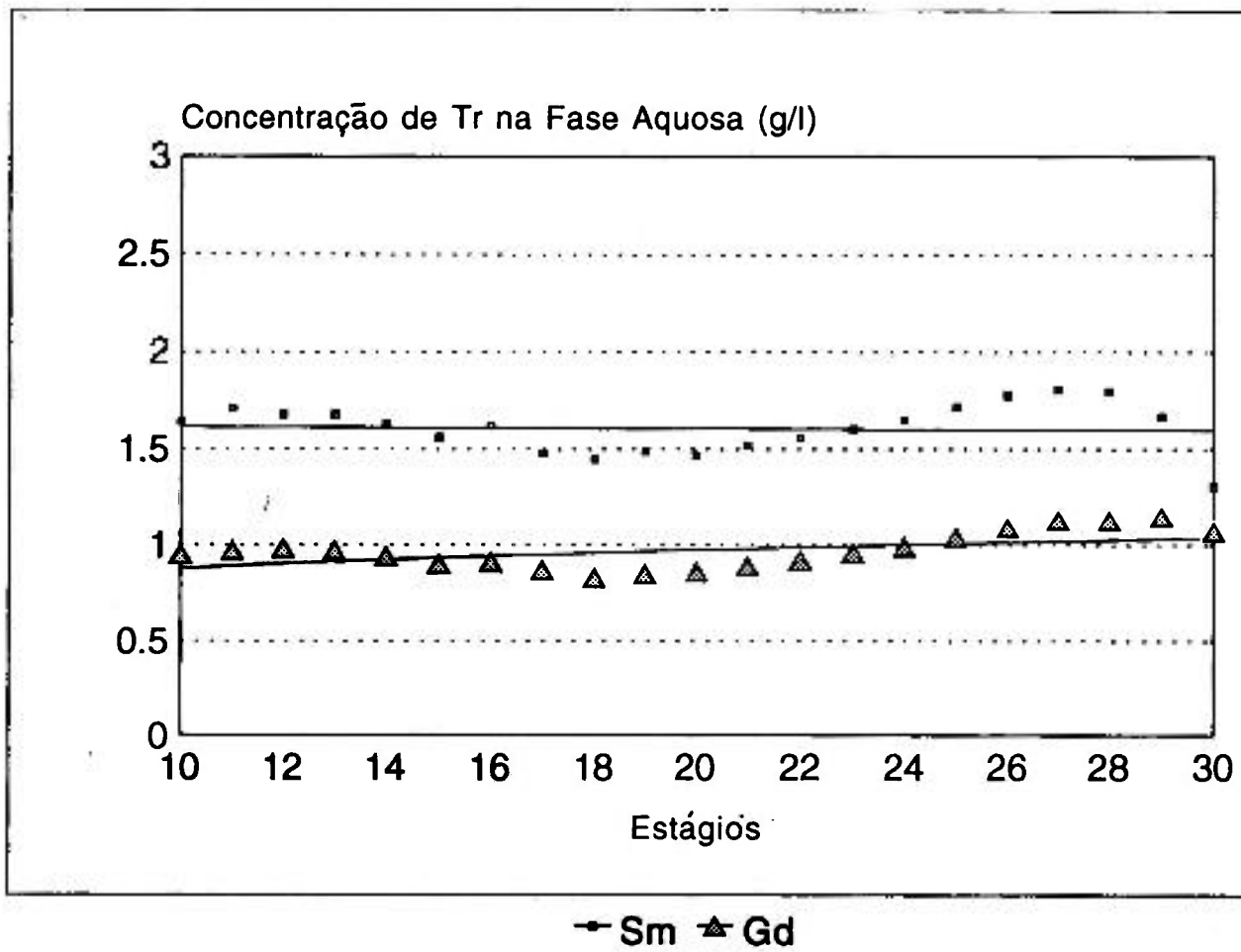


Figura 5.10: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração A.

lavagem proporcionou baixo nível de remoção (inferior a 5%) destes elementos.

Nas condições experimentais impostas o Y e o Dy não foram identificados na corrente aquosa ao longo dos estágios, indicando que estes elementos não foram lavados.

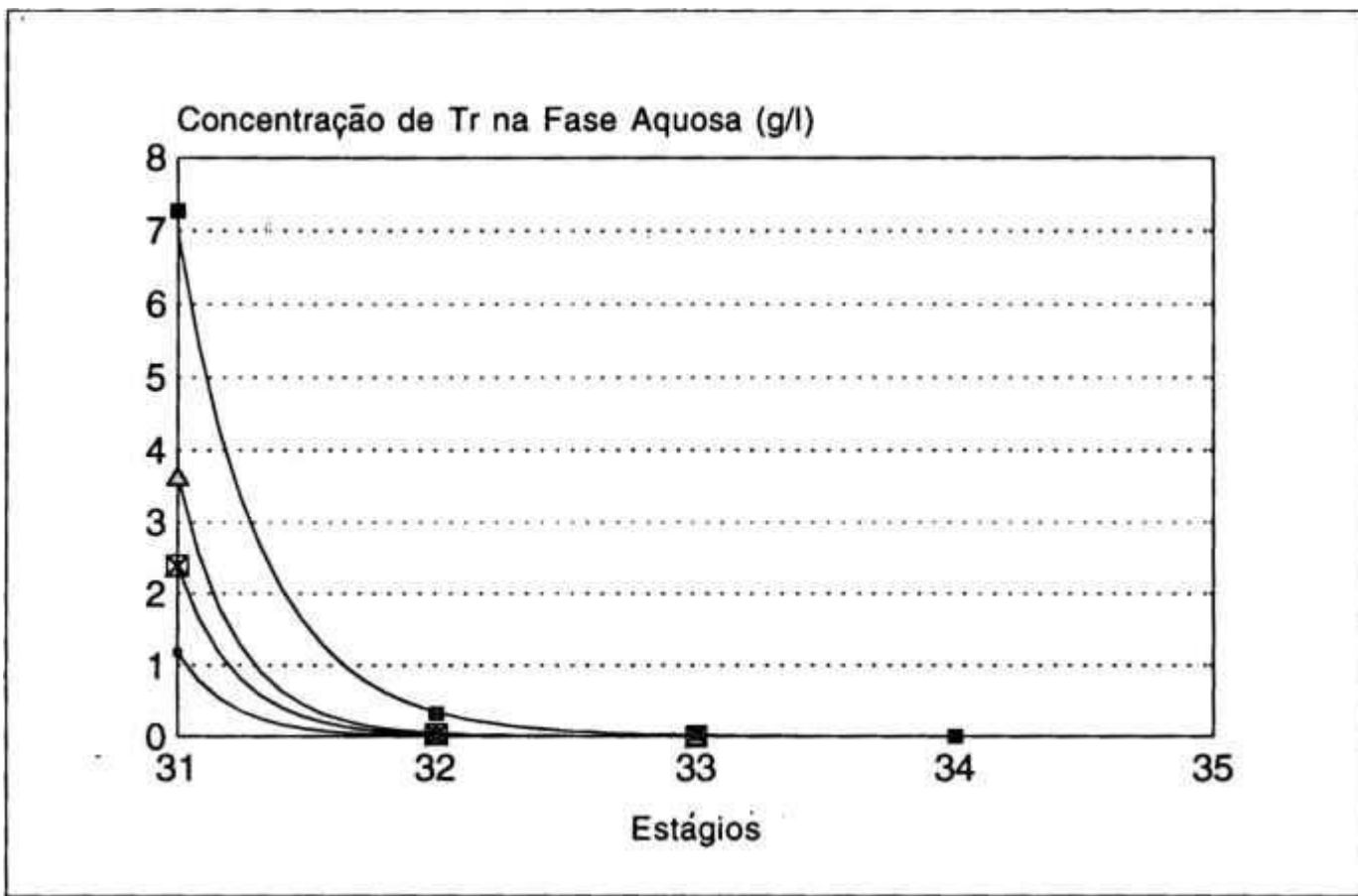
A operação da etapa de lavagem foi ainda prejudicada neste ensaio, por uma elevada razão O/A imposta ao circuito. Foi possível perceber, através do material transparente com o qual foi confeccionado o misturador - decantador, gotas de fase orgânica não perfeitamente dispersas na fase aquosa, denotando redução da área de interface e conseqüente piora na reação de lavagem.

Na reextração (figura 5.11) o Y é integralmente removido da fase orgânica em 3 dos 5 estágios operados.

Sm e Gd são detectados no produto pesado. A presença destes elementos confirma a ineficiência da etapa de lavagem na remoção dos médios (Sm e Gd assumidos como representativos do comportamento da fração).

Três estágios parecem ser suficientes para reextração completa nas condições experimentais impostas. Optou-se, a partir dos resultados obtidos, por manter, neste ponto, a configuração da reextração e estudar melhor o comportamento da etapa de lavagem, buscando garantir sempre baixos teores de elementos residuais na fase orgânica de retorno à extração.

Como pode ser verificado na tabela 5.4 para a Configuração A, Gd apresenta distribuição mais desfavorável



— Sm — Gd — Dy — Y

Figura 5.11: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração A.

que o Sm no produto pesado (46% contra 8%), confirmando o comportamento já previsto nos ensaios em regime de batelada (Bloco 2)

5.2.2 CONFIGURAÇÃO B

A etapa de extração (figura 5.12) referente à configuração B, tem comportamento semelhante ao observado para a configuração A.

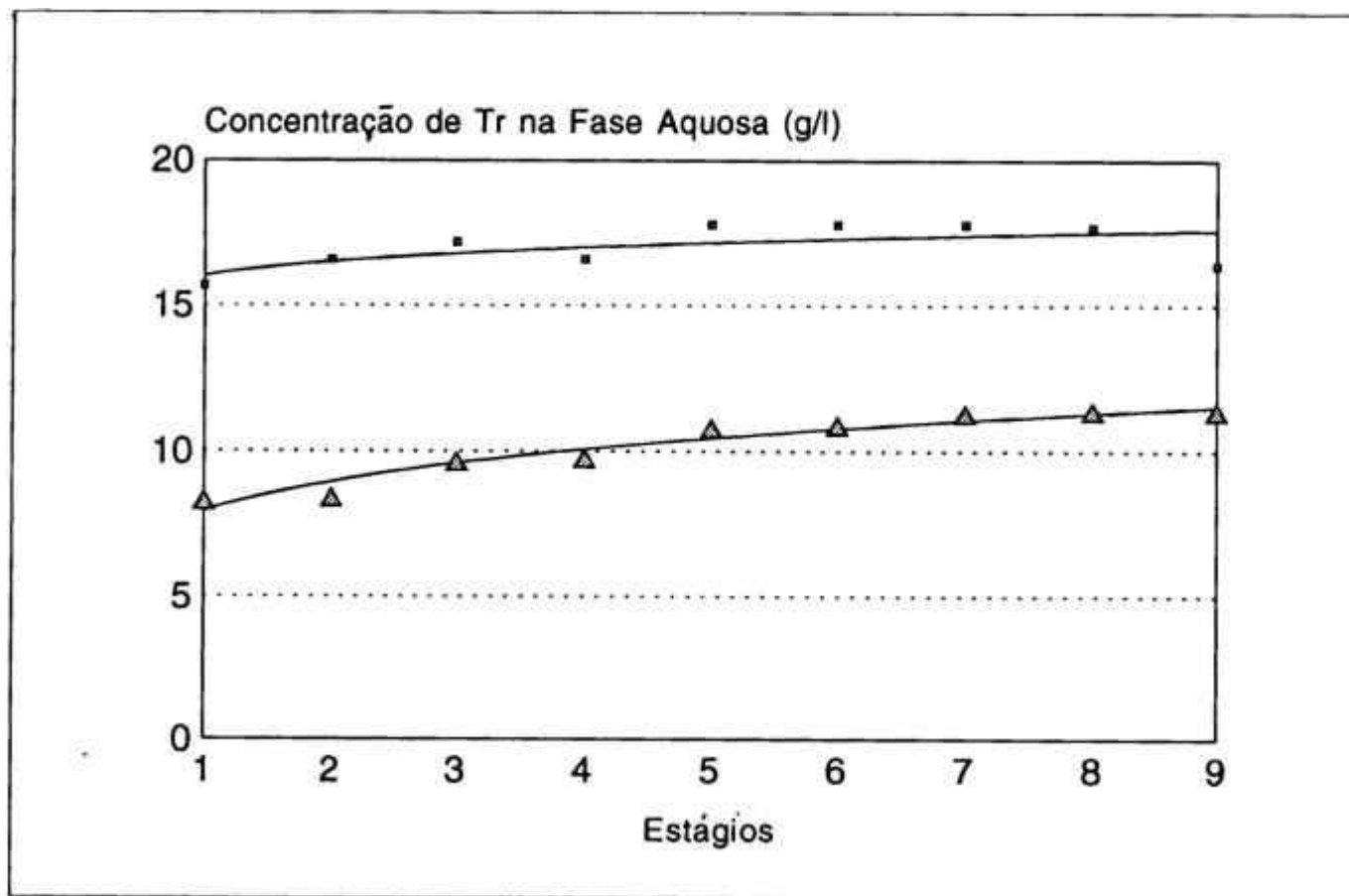
Sm e Gd tem concentrações praticamente constantes ao longo dos estágios da etapa, embora com tendência à queda junto a descarga de produto aquoso (estágio 1).

Os níveis dos patamares relativos às concentrações de Sm e Gd representados na referida figura, são também pouco mais elevados que aqueles relativos à configuração A.

Considerando que as condições operacionais (exceto a acidez de lavagem aumentada para 1,4N) foram mantidas constantes, este comportamento pode denotar uma melhora no desempenho da etapa de lavagem destes elementos.

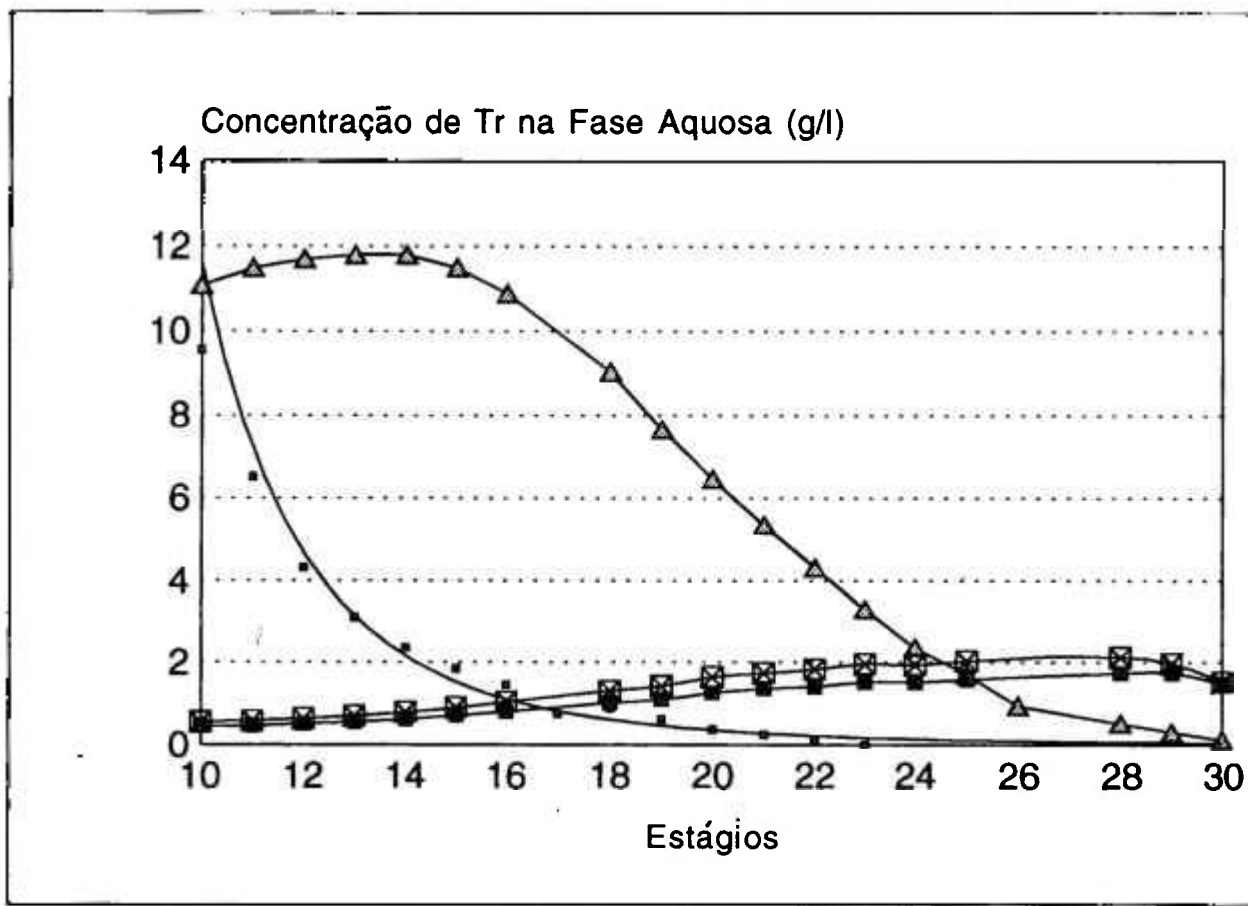
A figura 5.13 confirma um comportamento de lavagem bastante diferenciado do obtido na configuração A.

Verifica-se um perfil de tendência crescente para Sm e Gd no sentido do fluxo da fase aquosa. Dy e Y são também lavados junto ao estágio 30 porém são extraídos novamente à fase orgânica, o que é favorecido por níveis de acidez menores junto ao estágio 10 (0,58 N).



—■— Sm —▲— Gd

Figura 5.12: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração B.



— Sm ▲ Gd ◻ Dy ■ Y

Figura 5.13: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração B.

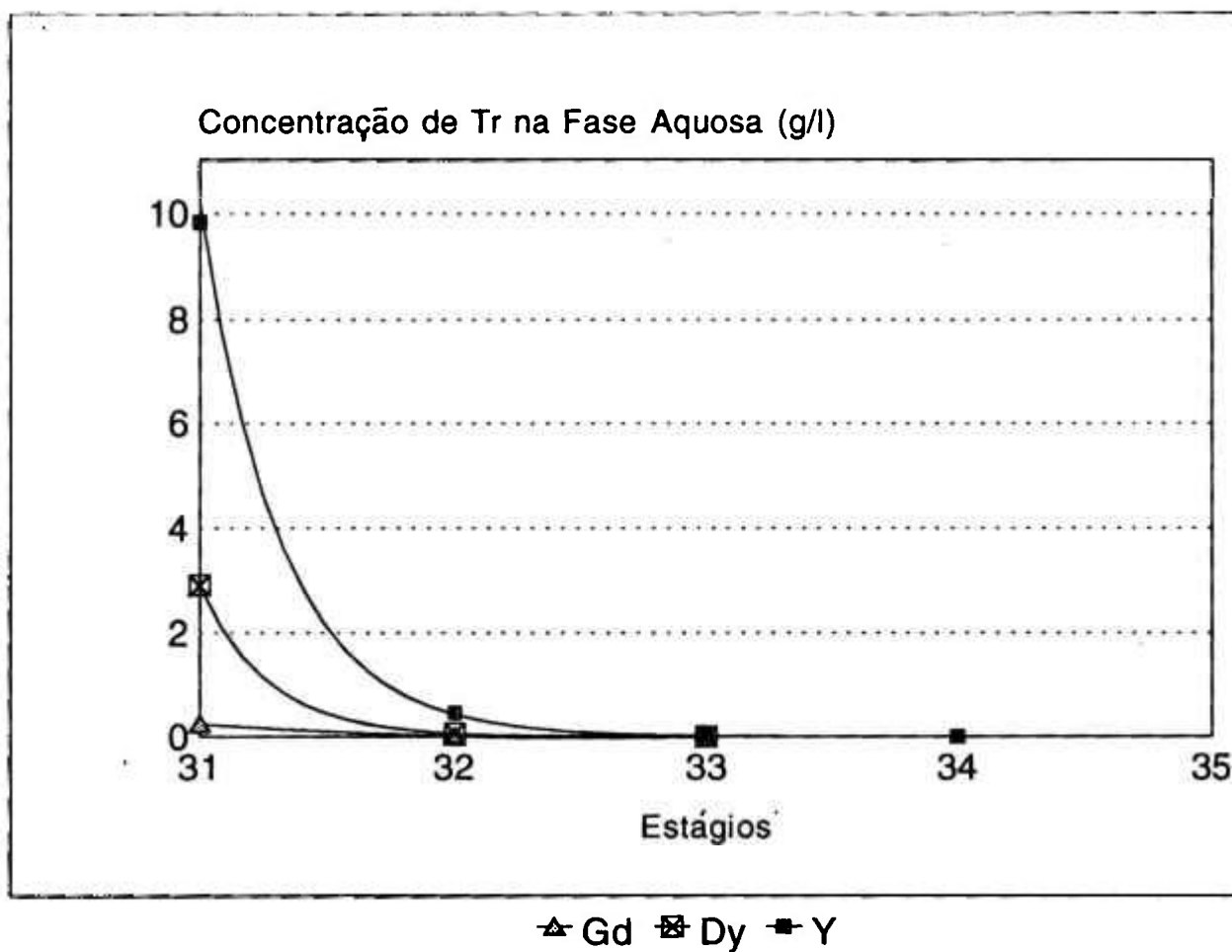


Figura 5.14: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração B.

Na etapa de reextração representada na figura 5.14 observa-se que em 3 estágios, como na configuração A, a fase orgânica é regenerada.

Somente Gd continua sendo detectado na fase aquosa obtida no estágio 31, tendo sido eliminada a presença de Sm neste produto pesado.

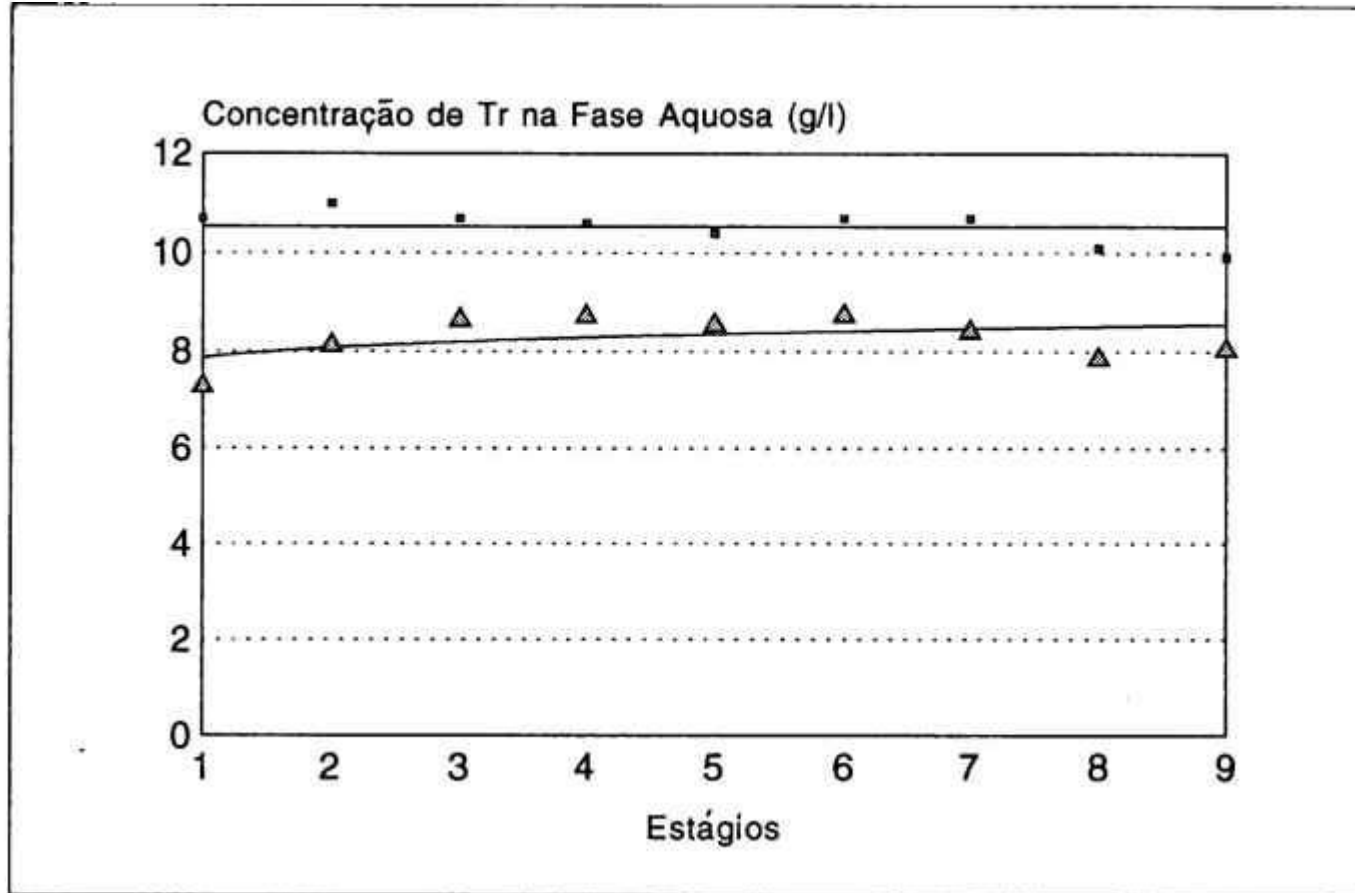
Do ponto de vista dos produtos médio e pesado obtidos, como pode ser visto na tabela 5.3, obteve-se significativa melhora de desempenho em relação à Configuração A com Gd distribuindo-se quase integralmente apenas no produto médio.

5.2.3 CONFIGURAÇÃO C

Os perfis de Sm e Gd para a etapa de extração com a Configuração C representada na figura 5.15, assemelha-se em forma àqueles observados para as configurações A e B.

Trata-se também de perfis com concentrações praticamente inalteradas até aproximadamente a metade da etapa, e a partir daí com tendência a queda para Gd e mantendo-se ainda inalterado para Sm até junto ao estágio 9. Y e Dy são extraídos completamente em um estágio.

A redução da razão de fases orgânico / aquoso na etapa de lavagem de 15 (configurações. A e B) para 8 (configuração.C) foi a modificação introduzida neste ensaio.



→ Sm ▲ Gd

Figura 5.15: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração C.

Identifica-se uma redução nas concentrações do produto médio (descarga do estágio 1) em relação à configuração B, em função da diluição proporcionada pelo aumento da vazão da fase aquosa imposta para alcançar uma razão de fases de 8 na etapa de lavagem (vazão de fase aquosa de lavagem aumentada em 100%).

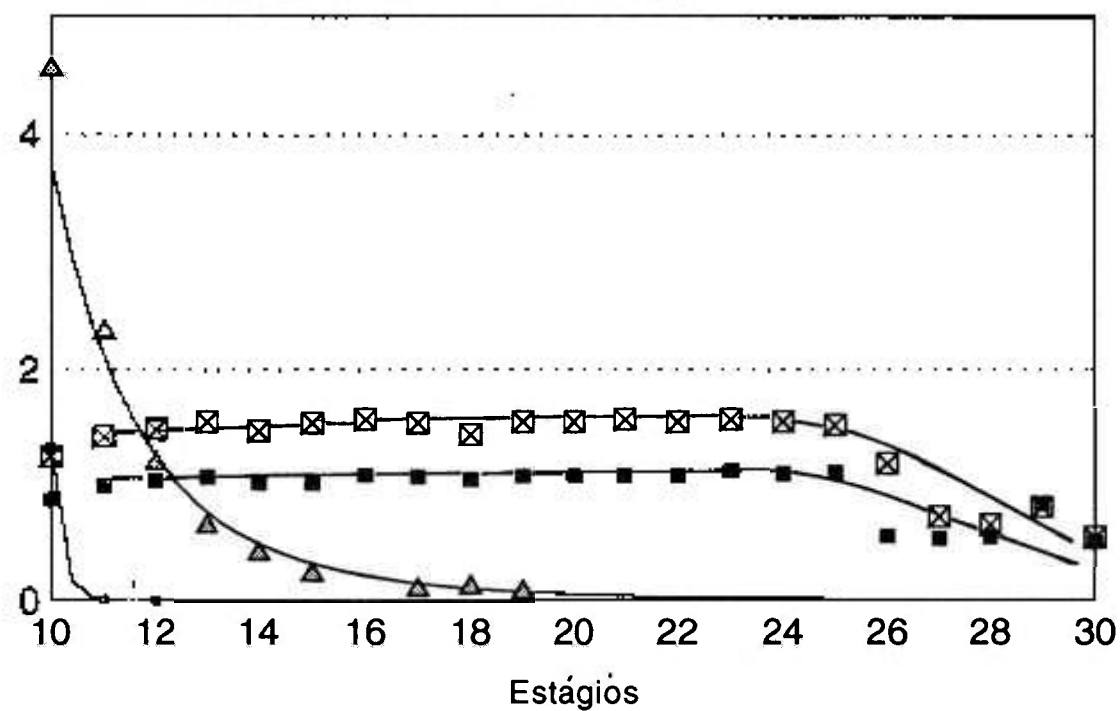
Deve-se ter em conta ainda, na análise dos resultados desta configuração, que a massa de terras raras admitida no circuito por unidade de tempo (e seus teores na alimentação do circuito) caíram em relação às configurações A ou B. Os ajustes de vazão impostos significaram a redução da vazão de alimentação nova em 32%.

Nestas condições, o carregamento da fase orgânica cai, significando menor massa de fração média eventualmente extraída a remover na etapa de lavagem (acidez final da etapa mais alta que a da Configuração B).

A fase aquosa composta que alimenta a extração é também mais ácida que aquela da configuração B, já que mistura-se com uma solução vinda da etapa de lavagem mais ácida e em maior volume que a correspondente solução obtida na Configuração B. Este aumento de acidez na etapa de extração parece não afetar Y ou D_y . Ambos não são detectados nos perfis de concentração já desde o estágio 1 da etapa de extração desta configuração.

Os perfis de concentração para a etapa de lavagem são apresentados na figura 5.16. Estes perfis, em particular para Sm e Gd revelam, no intervalo entre os

Concentração de Tr na Fase Aquosa (g/l)



— Sm ▲ Gd ☒ Dy ■ Y

Figura 5.16: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração C

estágios 10 e 20, semelhança com os perfis obtidos para os mesmos elementos na etapa de lavagem da configuração B entre os estágios 17 e 30.

Esta semelhança é confirmada pelos níveis de acidez de equilíbrio observadas para ambos os casos na faixa de 0.9 a 0.95 N em HCl.

A lavagem de Sm e Gd acontece ainda em cerca de 11 dos 21 estágios disponíveis, deixando antever a perspectiva de reduzir o número de estágios desta etapa sem prejuízo da operação.

Y e Dy nesta mesma etapa são lavados da fase orgânica como também acontece na Configuração B alcançando porém um patamar na faixa de 1,5 g/l associado a níveis de acidez de 0,95 N que não propiciam a reversão deste elemento à fase orgânica, nesta etapa, já carregada em ambos.

Para a reextração (figura 5.17), como nas configurações anteriores, três estágios parecem ser suficientes para remover totalmente Y e demais elementos carregados na fase orgânica nas condições experimentais impostas .

A tabela 5.4 apresenta para a Configuração C uma distribuição dos elementos de controle entre os produtos médio e pesado com nítido corte entre Gd e Dy, e sem contaminação mútua.

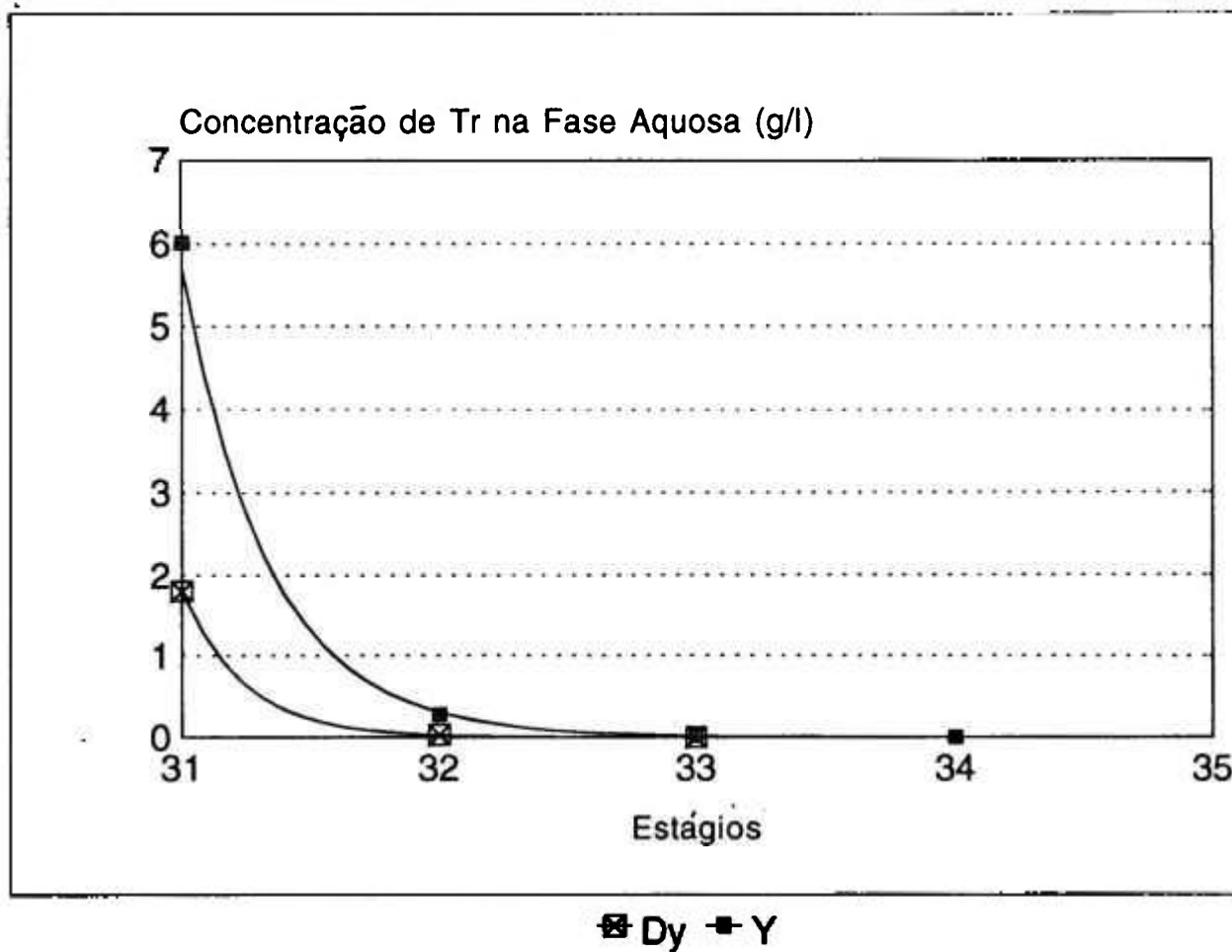


Figura 5.17: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração C.

5.2.4 CONFIGURAÇÃO D

Esta configuração foi ensaiada com um número de estágios menor que as anteriores na etapa de lavagem, reduzidos de 21 para 16 em função do desempenho observado nesta etapa para a remoção de Sm e Gd com a configuração C.

A acidez de lavagem foi ainda reduzida para 1,0 N em HCl na tentativa de maximizar o carregamento na etapa de extração e verificar o efeito sobre a lavagem em particular de Sm e Gd.

A redução do número de estágios para reextração foi associada à redução da acidez de operação, respaldados pelos resultados obtidos, para esta etapa, nas configurações anteriores. Estes resultados, como já comentado, sugeriam a redução.

A figura 5.18 apresenta o perfil de concentrações para a etapa de extração.

Observa-se níveis de concentração na fase aquosa para Sm e Gd, inferiores àqueles obtidos na mesma etapa para a configuração C. denotando pior desempenho de extração (Sm e Gd são elementos indesejáveis na fase orgânica).

A etapa de extração opera neste caso sob níveis de acidez menores, já que a corrente de fase aquosa que sai da etapa de lavagem e será composta com a alimentação nova,

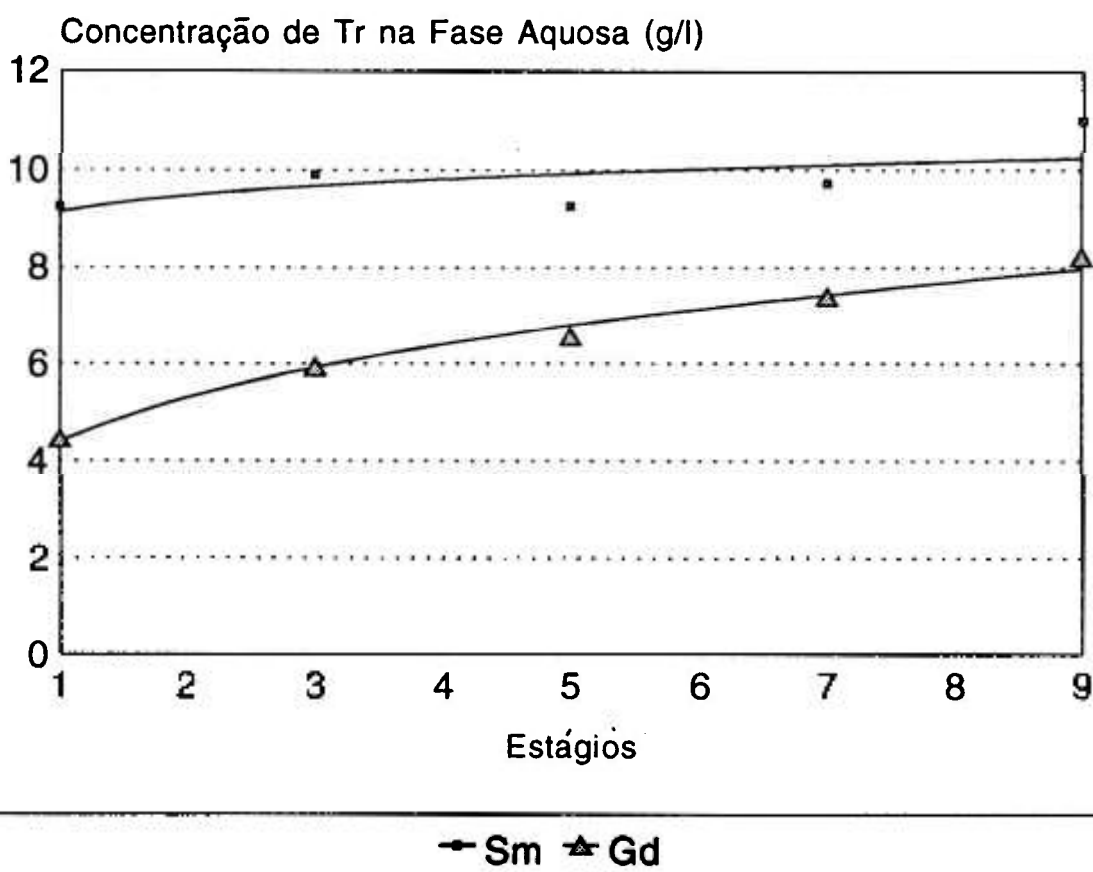


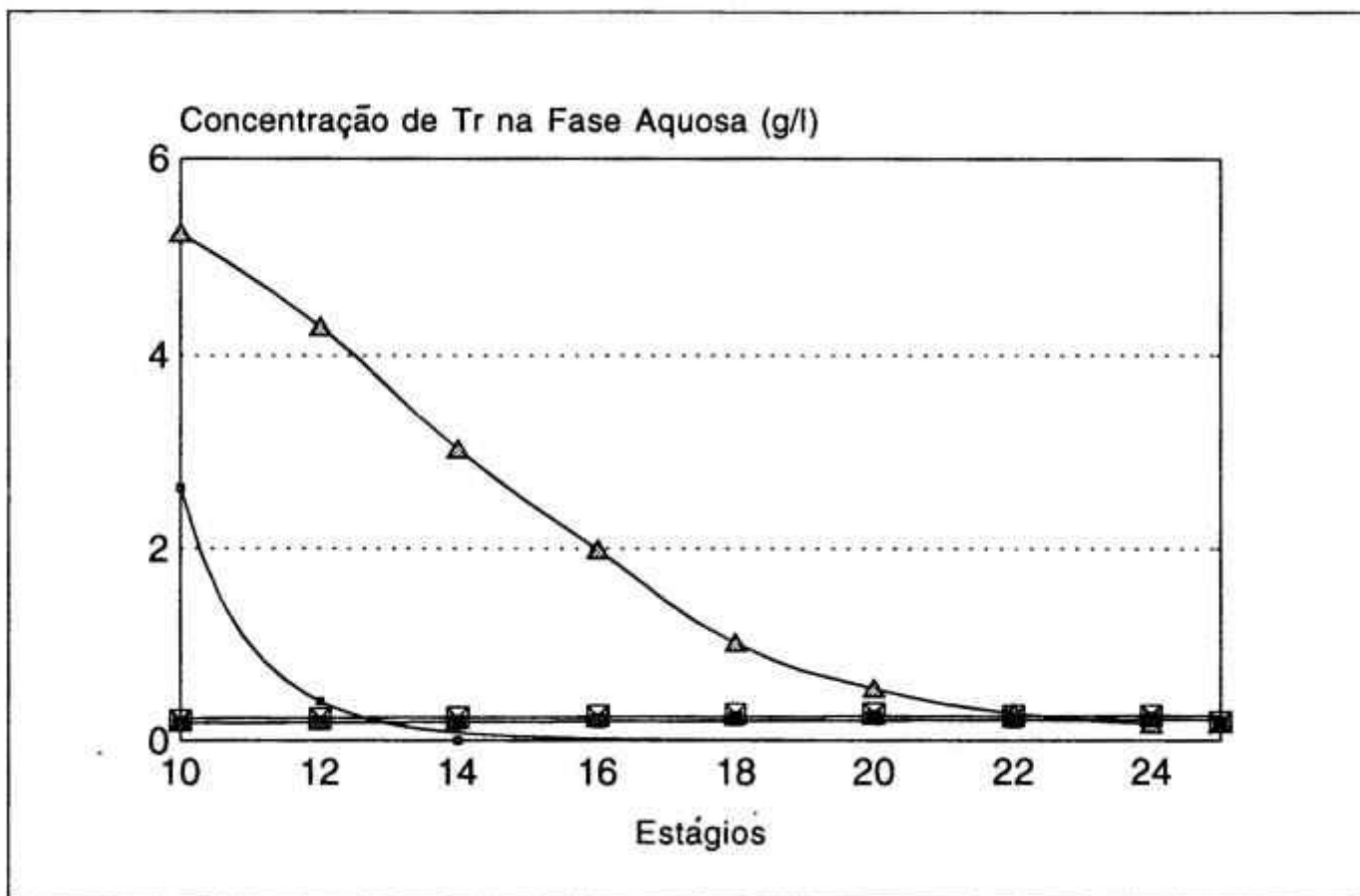
Figura 5.18: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração D.

tem acidez menor (cerca de 0,55N) que a corrente correspondente na configuração. C (cerca de 0,85N).

Os perfis de lavagem apresentados na figura 5.19 sofreram um "alongamento" em relação àqueles obtidos com a configuração. C para Sm e Gd. Este comportamento certamente se deve à redução da acidez de lavagem imposta na configuração D. As concentrações de Y e Dy sofrem redução na fase aquosa em relação às obtidas para a configuração. C, denotando desejável redução na lavagem destes elementos e melhor eficiência da operação.

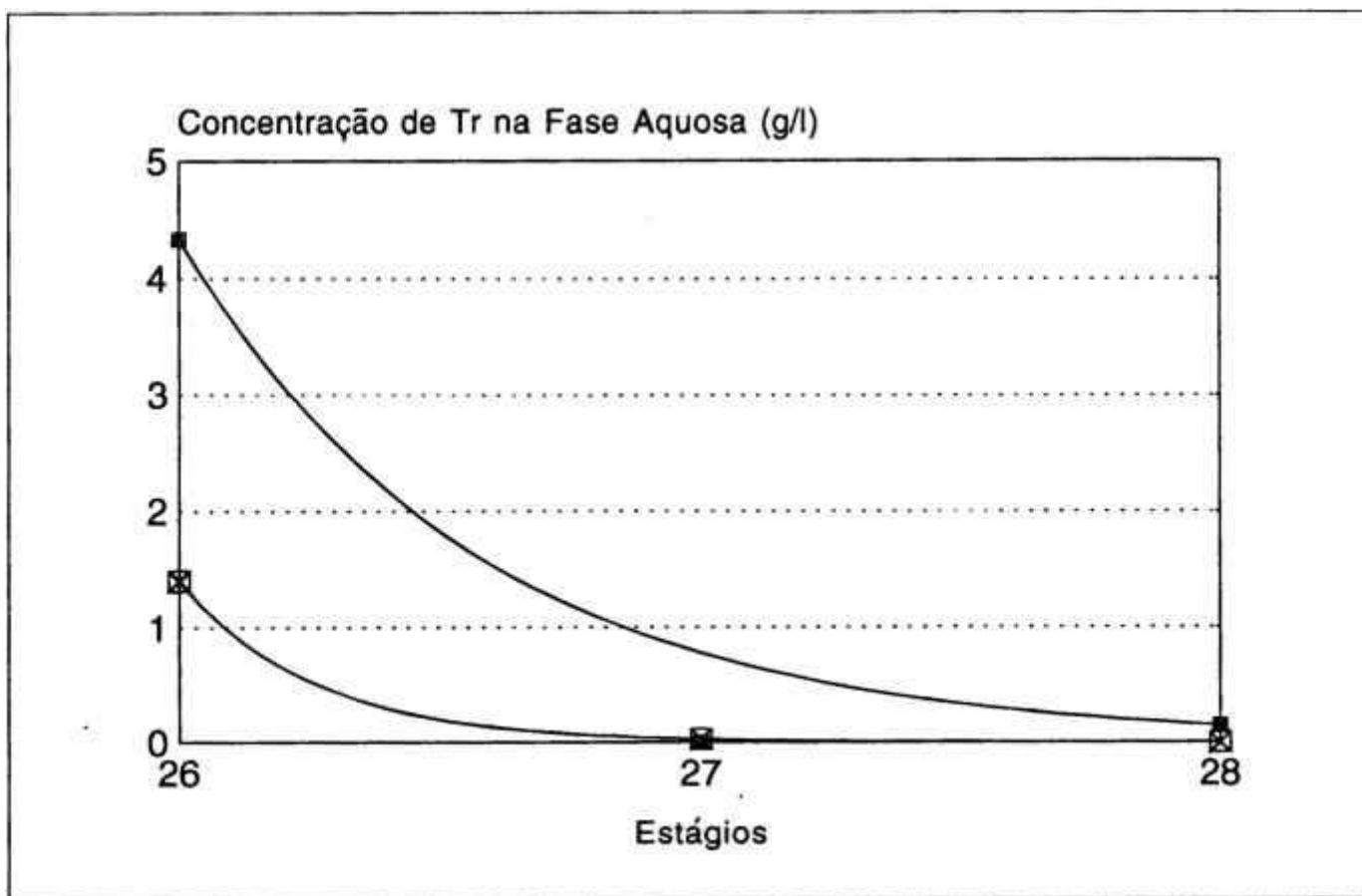
Na etapa de reextração representada na figura 5.20. Observa-se que o número de estágios impostos e a redução de acidez testada levaram ao desenvolvimento de um perfil de reextração para o Y que se anula junto ao estágio 28 (último estágio do circuito). Este comportamento sugere que, com a redução de acidez imposta ao sistema de 7,5 para 5,0N, três estágios parecem ser apenas suficientes para a reextração do Y, sem deixar qualquer segurança no número de misturadores decantadores nesta etapa.

Na tabela 5.4 observa-se desempenho equivalente entre esta Configuração e a Configuração C. Neste caso porém tal desempenho foi obtido com um número menor de estágios totais em particular com a redução da etapa de lavagem. Reduziu-se ainda a carga circulante representada pelos elementos Y e Dy removidos da fase orgânica em maior extensão de forma indesejável na etapa de lavagem das configurações anteriores.



● Sm ▲ Gd ◻ Dy ◆ Y

Figura 5.19: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração D.



□ Dy □ Y

Figura 5.20: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração D.

Ainda outra vantagem aqui obtida com relação à Configuração C corresponde à redução da acidez de reextração embora neste caso com risco de perda de eficiência na etapa por conta da redução do número de estágios.

5.2.5 CONFIGURAÇÃO E

As figuras de 5.21 a 5.23 apresentam os perfis de concentração de terras raras associados à operação com esta configuração.

A operação da Configuração E foi levada a cabo com o objetivo de verificar as perspectivas de remover as espécies indesejáveis extraídas (em particular o Sm e Gd) com o recurso do emprego de uma solução carregada principalmente com Y.

Esta alternativa foi verificada sob a motivação de evidências experimentais obtidas dos resultados das operações com as configurações anteriores e referências da literatura.

Para tal, parte do fluxo da fase aquosa obtida da etapa de reextração (produto pesado rico em Y) sofreu um ajuste por adição de água destilada antes da admissão na etapa de lavagem. Este ajuste correspondeu a uma diluição já que a corrente aquosa deixa a etapa de reextração com acidez da ordem de 3,0N em HCl. Estas alterações foram

introduzidas sem que se modificasse a razão de fases $O/A=4$ imposta à etapa de reextração nas demais configurações.

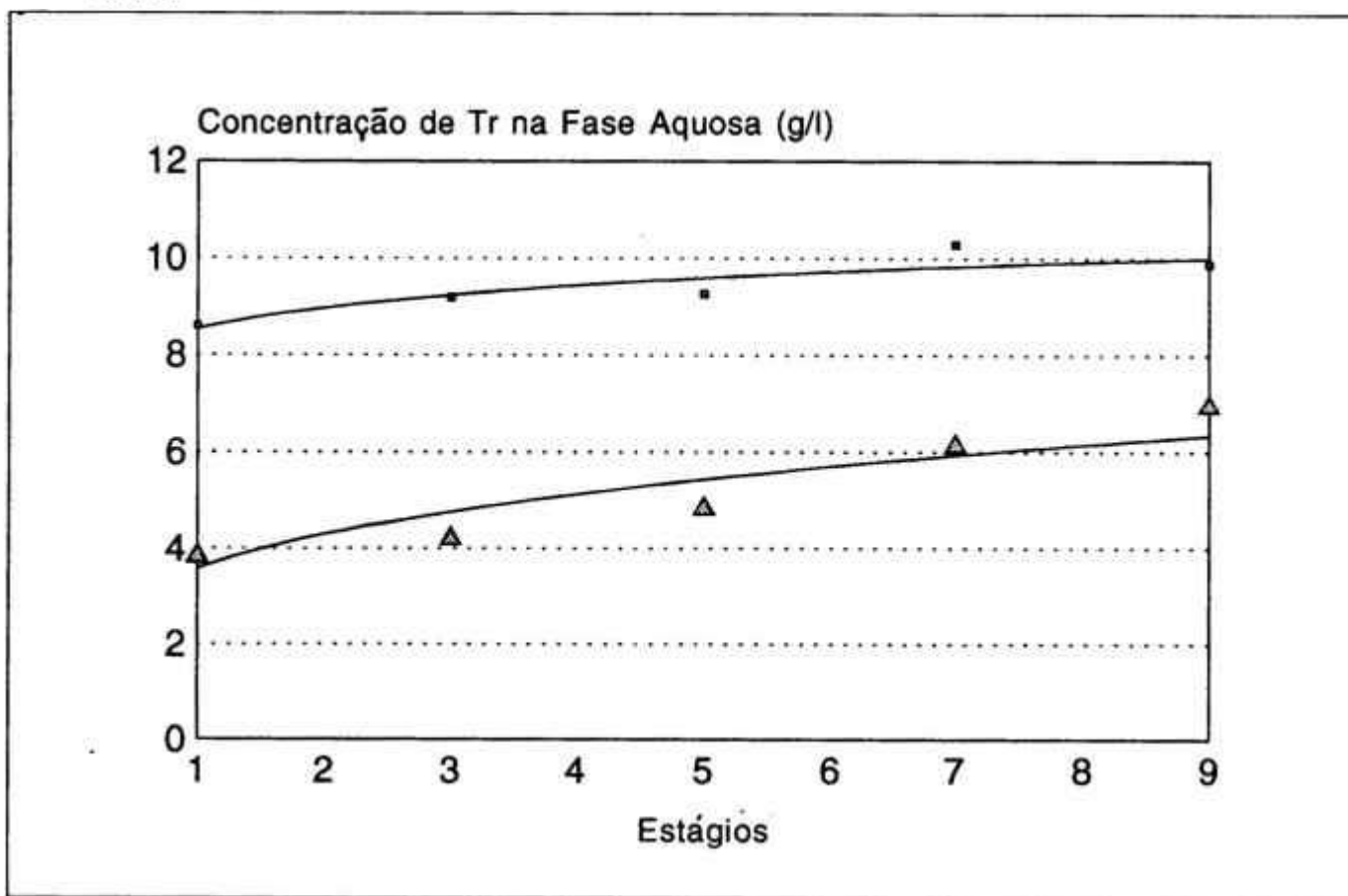
A acidez resultante deste ajuste, cerca de 1,0N, é igual àquela empregada na etapa de lavagem da Configuração D e a concentração de Y é de 2,0 g/l..

A etapa de lavagem, que tem o perfil de concentrações representado na figura 5.22, revela uma concentração de Y junto ao estágio 25 maior que aquela verificada para a Configuração D, em virtude deste elemento ser introduzido neste estágio, na solução de lavagem. Seu perfil no entanto é decrescente em direção ao estágio 10 assim como aquele relativo ao D_y , denotando extração para a fase orgânica.

Observa-se ainda que o perfil de concentração para G_d apresenta-se menos alongado que aquele obtido com a Configuração D, estendendo-se sobre um número menor de estágios. Sm é removido da fase orgânica também em quatro estágios como naquela Configuração.

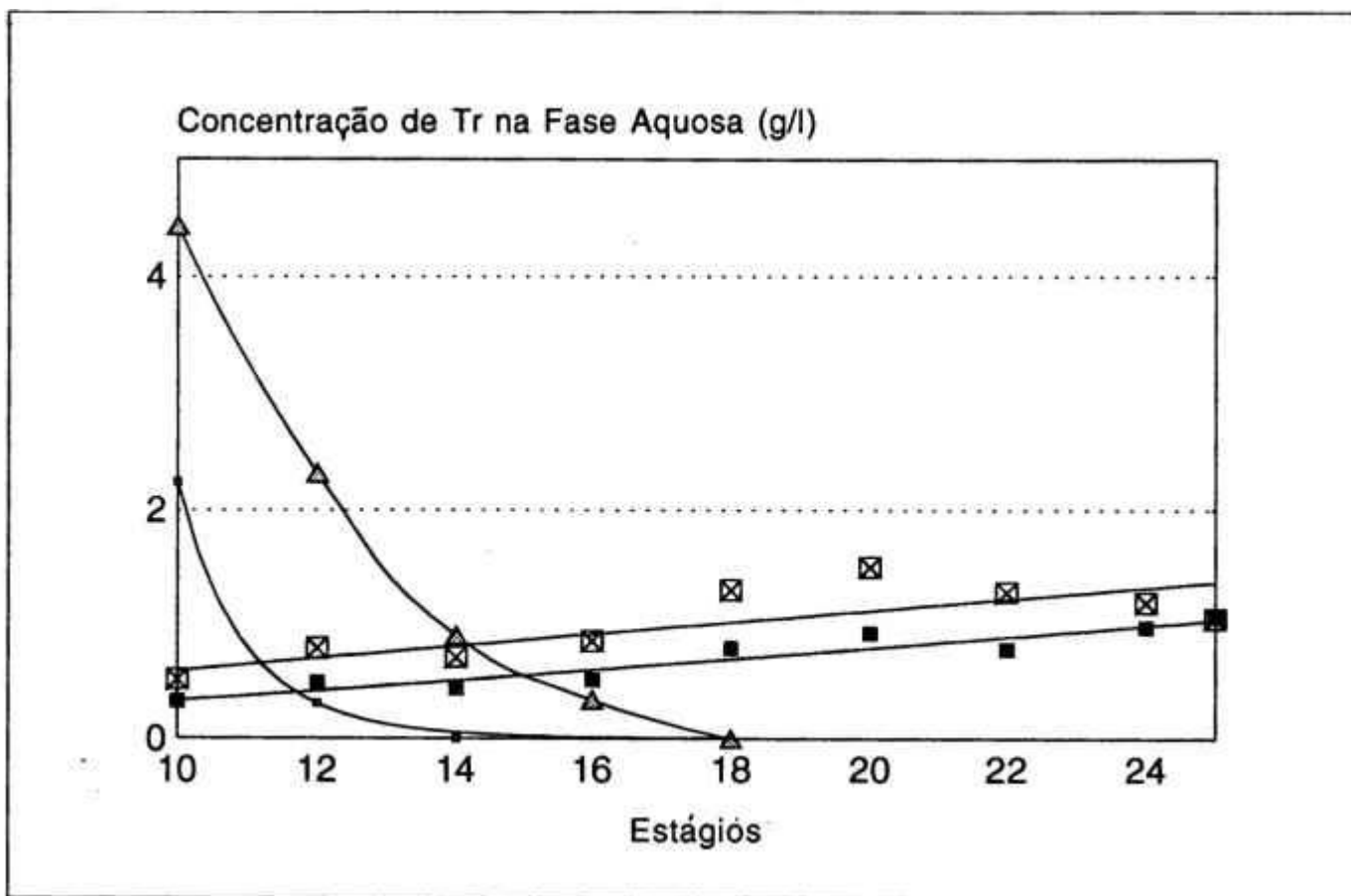
Este comportamento indica um melhor desempenho da etapa de lavagem com relação ao G_d , que o obtido com a configuração anterior, sugerindo que a etapa de lavagem poderia operar com menor número de estágios e resultado comparável.

O teor de Y que chega à etapa de extração com esta configuração (0,33g/l) é mais elevado que o observado para a Configuração D (0,17 g/l) onde este elemento não está presente na solução que alimenta a etapa de lavagem.



—■— Sm —▲— Gd

Figura 5.21: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Extração da Configuração E.



— Sm ▲ Gd ⊠ Dy ■ Y

Figura 5.22: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Lavagem da Configuração E.

A etapa de extração, por sua vez, operando com razão de fases $O/A = 4$, absorve quaisquer aumentos de carga oriundos de lavagens adicionais de Y. Assim, a extração continua carregando completamente este elemento.

A etapa de extração (figura 5.21), apresenta perfis de concentração para Sm e Gd bastante semelhantes aos obtidos com a Configuração D.

De maneira geral o circuito operou nas etapas de lavagem e extração, com níveis de acidez de equilíbrio maiores (0,9 a 0,7N) que aqueles observados para a Configuração D (0,7 a 0,6N). Este é o efeito de ter sido empregada uma fase aquosa de lavagem com acidez igual a anterior, acrescida de elemento que é trocado na lavagem sem consumir ácido da fração pesada. Tal aumento de acidez, no entanto, parece não ter afetado o desempenho da etapa de extração com relação ao Y.

Na etapa de reextração, cujos perfis são apresentados na figura 5.23, verifica-se que o aumento do número de estágios em relação à Configuração D, proporcionou remoção integral do ítrio com níveis de acidez inferiores aos das configurações de A a D.

Na tabela 5.4 verifica-se que a distribuição dos elementos majoritários obtida entre os produtos médio e pesado é equivalente àquela já obtida com as configurações C e D. Os resultados obtidos na etapa de lavagem porém, como já comentado, apontam positivamente para a redução do número de estágios o que indica uma perspectiva de melhora

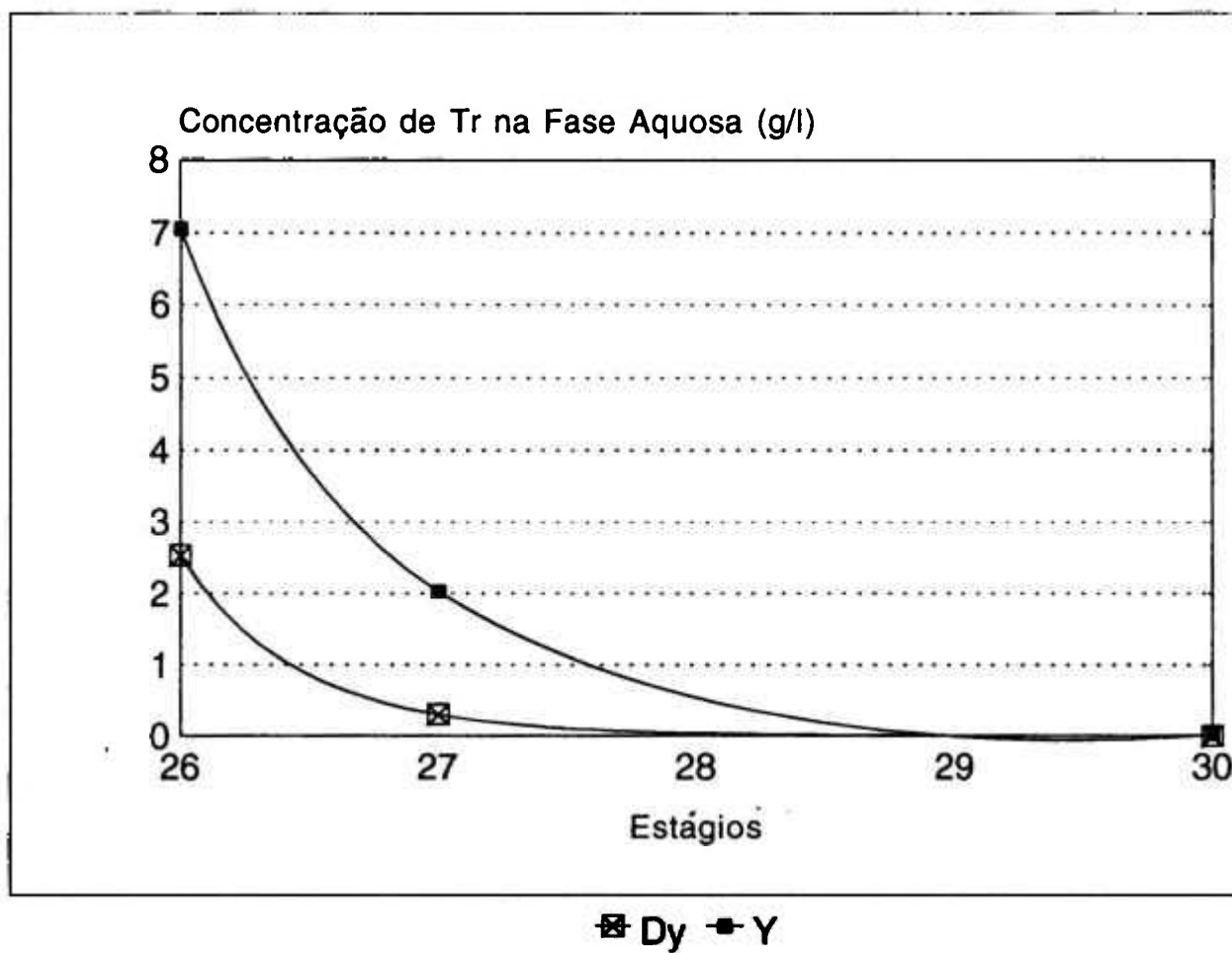


Figura 5.23: Perfil de Concentrações na Fase Aquosa para a Etapa de Reextração da Configuração E.

de eficiência da operação a partir da redução do inventário de solvente e investimento em instalações.

Os resultados obtidos sugerem que o caminho em busca da otimização do fracionamento almejado em trabalhos futuros poderá contemplar a intensificação do uso de elementos pesados na etapa de lavagem. A redução do número de estágios de extração e da razão de fases desta mesma etapa são também alterações que poderiam ser investigadas à luz dos resultados obtidos.

E também possível imaginar uma alternativa de tratamento da solução estudada envolvendo um circuito específico para remoção apenas do Y com níveis de acidez de alimentação superiores àqueles testados em contínuo. Esta suposição é respaldada pelo fato de que o emprego de níveis de acidez elevados para a solução de alimentação prejudica menos a extração de Y com HEH(EHP) que os demais elementos da mistura.

6. CONCLUSÕES

Como conclusões deste trabalho reunimos aqui os aspectos mais importantes a cerca do tema proposto e da abordagem segundo a qual foi desenvolvido, como se segue:

O perfil mundial de aplicação dos terras raras assinala nitidamente tendência para consumo crescente de elementos individualizados. Esta tendência multiplica a importância das tecnologias de fracionamento como etapa fundamental do processo de industrialização do setor.

Para a etapa de fracionamento a alternativa de troca iônica em resinas pode ganhar espaço como prática de processamento a nível mundial. Esta tendência vem associada a necessidades manifestadas pelos mercados quanto a pequenas quantidades de alguns lantanídeos, com especificações de pureza extremamente rigorosas.

A alternativa de extração por solventes porém, detém ainda a liderança como prática industrial para o fracionamento de lantanídeos, em especial para as primeiras etapas de processamento na obtenção daqueles menos abundantes.

A abordagem desenvolvida neste trabalho, em seus aspectos teórico e experimental, permitiu a proposição e operação de uma configuração preliminar de circuito de extração por solventes, capaz de separar em médias e pesadas a mistura de terras raras em estudo.

Os ensaios realizados em regime de batelada indicaram aspectos do comportamento dos constituintes da mistura de terras raras em estudo, face ao sistema orgânico considerado, permitindo ainda estabelecer algumas das condições operacionais para o circuito contínuo.

O extratante organofosforado catiônico do tipo ácido fosfônico e o meio clorídrico adotados na parte experimental deste trabalho demonstraram-se adequados ao fracionamento da mistura de terras raras em grupos como proposto.

A realização de ensaios em contínuo confirmou as evidências obtidas com os resultados experimentais dos ensaios em batelada, de que o fracionamento para a mistura estudada dá-se preferencialmente entre os elementos Gd e Dy.

A configuração E foi a de melhor desempenho global, associado a um menor número de estágios, entre as examinadas, permitindo alcançar discriminação entre as

frações média e pesada com as seguintes condições operacionais:

EXTRAÇÃO: n° de estágios = 9
 Tr_2O_3 = 0,4 M
 pH alim. = 1,5
 razao O/A = 4

LAVAGEM: n° de estágios = 16
 H^+ = 1 N
 razao O/A = 8

REEXTRAÇÃO: n° de estágios = 5
 H^+ = 5N
 razão O/A = 4

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Kapplan, S. Rare Earths: Worldwide Markets Applications Technologies. Norwalk, B.C.C.- Business Communications Company Inc. GB-118, 1988.
2. Riella, H.G. Desenvolvimento do Processo de Fabricação de Pastilhas de $UO_2.Gd_2O_3$ In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR. Energia Nuclear: Anais do 2º Congresso Geral de... realizado no Rio de Janeiro, abril, 1998. Rio de Janeiro, 1988.
3. Driscoll, M. Rare Earths: Enter the Dragon. Ind. Min. p. 21-55, nov 1988.
4. Moeller, T. The Chemistry of the Lanthanides- Chapter 44 of Comprehensive Inorganic Chemistry. Oxford, Pergamon Press, 1975.
5. Spedding, F.G.; Daane, A.H. The Rare Earths, N. York, John Wiley & Sons Inc., 1961.
6. Gschneidner, K.A. The Fascinating World of Rare Earth Research Rare Earths and Actinides. Conference Series, n.37, The Institute of Physics London, Ed. by W.D. Corner, London, 1977.
7. Poirier, P. New Developments in Rare Earth Markets. In: International Congress: Proceedings of the 4th Industrial Minerals... London, 1980. London 1988, p.205-209.
8. Maciel, A.C.; Cruz, P.R. Perfil Analítico do Tório e Terras Raras - DNPM Boletim n.28, Rio de Janeiro, 1973.
9. Ata da Segunda Reunião Plenária da Câmara Setorial das Terras Raras, Centro de Tecnologia Mineral- CETEM, Rio de Janeiro, 27/06/90.
10. Henderson, P. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1984.
11. Departamento Nacional da Produção Mineral- DNPM. Sumário Mineral. v.27, Brasília, 1992.
12. Departamento Nacional da Produção Mineral- DNPM. Anuário Mineral Brasileiro. Brasília- DF, 1988
13. Borges, L.F. Terras Raras. Relatório DNPM, Departamento Nacional da Produção Mineral, DNPM, Brasília, 1988.
14. Turner, R. Brazilian Titanium. Eng. Min. Journ., 187(1): 40-42, 1986.

15. Brasil Patente 8700122. Processo para Recuperação de Elementos de Terras Raras. João Duarte Neto. 14 jan, 1987.
16. Rocha, P.C.P.; Trindade, R.B.E. Estudo de Processos Extrativos de Terras Raras do Silexito de Catalão(GO). In: Academia de Ciências do Est. de S. Paulo: Simpósio Anual da... Publicação ACIESP n. 88 Resumos, S. Paulo, 1993.
17. Zelikman, A.N.; Krein, O.E.; Samsonov G.V. Metallurgy of Rare Metals. 2 ed. Moskva, Belyaevskaya, 1964.
18. Korkisch, J. Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions Oxford, Pergamon Press, 1969.
19. Ritcey, G. M.; Ashbrook, A.W. Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I, N. York, Elsevier Science Publishers, 1984.
20. Moeller, T.; Kremers H. E. The Basicity Characteristics of Scandium Yttrium and the Rare Earth Elements. Chem. Rev., 37 (1): 97-159, 1945.
21. Abrão, A. Operações de Troca Iônica. Publ. Inst. de Química da Universidade de São Paulo - IQ/USP, 1972.
22. Jamrack, W.D. Rare Metal Extraction by Chemical Engineering Techniques. New York, Pergamon Press, 1963.
23. Marcus, Y; Kertes, A.S. Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. London, John Wiley & Sons, 1969.
24. Stewart, D.C.; Kato, D. Analysis of Rare Earth Mixtures by a Recording Spectrophotometer. Anal. Chem. 30, 162-172, 1958.
25. Rozen, A. M. Problems in the Physical Chemistry of Solvent Extraction. In: Solvent Extraction Chemistry, North Holland, Amsterdam, 1967.
26. Alegret, S. Developments in Solvent Extraction. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry, Ellis Horwood Ltd. Barcelona, 1988.
27. Monhemius, A.J. An Introduction to Metallurgical Solvent Extraction. PD.1/75, Rio de Janeiro, Ed. COPPE/UFRJ, 1975.
28. Barnes, J.E.; Edwards J.D. Solvent Extraction at Inco's Acton Precious Metal Refinery. Chem. Ind. 6, 151-155, Mar. 1982.
29. Masson, I.O.C.; Soares, P.S.M. Recuperação do Cobre do Minério Oxidado de Caraiba por Extração por Solventes em

Escala Semi Piloto. DNPM Série Tecnologia Mineral, n.19, Brasília, 1981.

30. Peppard, D.F.; Faris, J.P.; Gray, P.R.; Mason, G.W. Studies of the Solvent Extraction Behaviour of the Transition Elements 1. Order and Degree of Fractionation of the Trivalent Rare Earths. J. Phys. Chem., 57, 294-301, 1953.

31. Peppard, D.F.; Masson, G.W.; Lewey, S. A Tetrad Effect in the Liquid Liquid Extraction Ordering of Lanthanides (III). J. Inorg Nucl.Chem., 31, 2271- 2272, 1969.

32. Peppard, D.F.; Blomquist C.A.A.; Howitz E.P.; Lewey S.; Mason G.W. Analogous Actinide (III) and Lanthanide (III) Tetrad Effects. J. Inorg Nucl.Chem., 32, 339- 343, 1970.

33. Hesford, E.; Jackson E.E.; Mac Kay H.A.C. Tri n Butil Phosphate as an Extraction Agent for Inorganic Nitrates VI Further Results for the Rare Earth Nitrates. J.Inorg. Nucl. Chem., 9, 279-289, 1959.

34. Alstad, J.; Augustson, J.H.; Danielssen, T.; Farbu, L. A Comparative Study of the Rare Earth Elements in Extraction by HDEHP/Shellsol T from Nitric and Sulfuric Acid Solutions. In: Soc. Chem. Eng. London. Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in Lyon, 1974. London, 1974, v.2, London, 1974. p. 1083-1102.

35. Ames Laboratory Research Group Separation of Monazite Rare Earths by Solvent Extraction. Ind Eng. Chem., 50 (2): 1958.

36. Fletcher, J.M.; Hardy, C.J. Extraction of Metal Nitrates by TBP. HNO₃. Nucl. Sci. Eng., 16, 421-427, 1963.

37. Ferraro, J.R.; Peppard, D.F. Structural Aspects of Organophosphorus Extractants and their Metallic Complexes as Deduced from Spectral and Molecular Weight Studies. Nucl. Sci. and Eng., 16, 389-400, 1963.

38. Sato, T.; Keiichi, S. Extraction of Lanthanum(III) and Yttrium(III) from Aqueous Thiocyanate Solutions by Organophosphorus Compounds. In: Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in Kyoto, 1990, Part A. Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p. 997-1002.

39. Blake, C.A.; Baes C.F.; Brown K.B.; Coleman C.F.; White J.C. In: UNITED NATIONS. Peaceful Uses of Atomic Energy: Proceedings of the 2nd International Conference on.... 1959, v.28, p. 289.

40. Healy, T.V. Synergism with Thencyl Trifluoroacetone in the Solvent Extraction of Metallic Species. Nucl. Sci. Eng., 16, 413-420, 1963.
41. Baes, C.F. Jr. The Synergistic Effects in Organophosphate Extraction Systems. Nucl. Sci. Eng., 16, 405-412, 1963.
42. Davis, M.W.; Holt, J.W.; Tournier, R.A. Actinide-Lanthanide Separation in the Sinergistic System Kerosene Tri n Butil Phosphate Thenoiltrifluoroacetone. In: Soc. of Chem Ind., London, Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in The Hague, 1971. v.2, 1971. p. 974-992.
43. Nedden, P.J.; Jamil, M.; Duyckaerts, G. Effect of a Second Organic Solvent on the Extraction of Trivalent Europium by Organophosphorus Acids into Benzene. In: Soc. of Chem Ind., London, Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in The Hague, 1971. v.2, 1971. p. 993-1003.
44. Peppard, D.F.; Mason, G.W.; Mayer, J.L.; Driscoll, W.J. Fractional Extraction of the Lanthanides as Their Di Alkil Orthophosphates. J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 334-343, 1957.
45. Peppard, D.F.; Ferraro, J.R.; Mason, G.W. Hydrogen Bonding in Organophosphoric Acids. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 231-244, 1958.
46. Ferraro, J.R.; Peppard, D.F. Proton Magnetic Resonance Studies of Acidic Organophosphorus Compounds. J. Phys. Chem., 67, 2639-2643, 1963.
47. Brill, K.; Federgun, L.; Lourenço, A. Obtenção de Ítrio, Európio e Terras Raras Pesadas a Partir da Monazita. Publicação IEA 116, São Paulo, 1965.
48. Mason, G.M.; Lewey, S.; Peppard, D.F. Extraction of Metallic cations by Mono Acidic Ortophosphate Esters in a Monomerizing Diluent. J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2271-2284, 1964.
49. Peppard, D.F.; Masson, G.W.; Driscoll, W.J.; Sironen, R.J. Acidic Esters of Orthophosphoric Acid as Selective Extractants for Metallic Cations - Tracer Studies. J. Inorg. Nucl. Chem., 7, 276-285, 1958.
50. Lenz, T.G.; Smutz, M. A Comparison of Monomerized and Dimerized di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid as Lanthanide Extractants :The System $\text{SmCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O-1M D2EHPA}$. J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1119-1120, 1966.
51. Lenz, T.; Smutz, M. The Extraction of Neodimium and Samarium by Di(2 ethilhexil) Phosphoric Acid from Aqueous

Chloride Perchlorate and Nitrate Systems. J. Inorg.Nucl.Chem., 30, 621-637, 1968.

52. Pierce, T.B.; Peck, P.F. The Extraction of the Lanthanide Elements from Perchloric Acid by Di 2 ethylhexyl hydrogen phosphate. Analyst, 88, 217-221, 1963.

53. Peppard, D.F.; Mason, G.W. Some Mechanisms of Extraction of M(II), (III), (IV), and (VI) Metals by Acidic Organophosphorus Extractants. Nucl. Sci. Eng., 16, 328-388, 1963.

54. Estados Unidos US Patent 4,016,237. Process for Separation of the Rare Earths by Solvent Extraction. Mason, G.W.; Lewey, S.. Apr. 5, 1977.

55. Harada, T.; Smutz, M.; Bautista, R.G. Polymers of Iron and Rare Earths and Di-(2-Ethylhexyl)- Phosphoric Acid. In: Soc. of Chem Ind., London, Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in The Hague, 1971. v.2, 1971. p. 950-956.

56. Goto, T.; Smutz M. Separation Factors for Solvent Extraction Processes. J. Inorg.Nucl.Chem., 27, 1369-1379, 1965.

57. Owens, T.; Smutz, M. Extraction of Some Heavier Lanthanides in Acidic Chloride Solutions by Di 2 Ethylhexyl Phosphoric Acid. J. Inorg.Nucl.Chem., 30, 1617-1633, 1968.

58. Goto, T. Separation Factor for the Extraction Systems YCl_3 - $ErCl_3$ - HCl and Some Lanthanide Chlorides Hydrochloric Acid with 1M Di(2 Ethylhexyl) Phosphoric Acid in η -Heptane. J. Inorg.Nucl.Chem., 30, 3305-3315, 1968.

59. Michelsen, O. B.; Smutz, M. Separation of Yttrium, Holmium and Erbium with Di (2 Ethylhexyl) Phosphoric Acid in Chloride and Nitrate Systems. J. Inorg.Nucl.Chem., 33, 265-278, 1971.

60. Harada, T.; Smutz, M. Extraction of Yttrium in the System YCl_3 - HCl - H_2O Di(2 Ethylhexyl) Phosphoric Acid. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 649-662, 1970.

61. Thomas, N.E.; Burkhart L.F. The Extraction Equilibria of Lutetium, Ytterbium and Thulium Between Di (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid in Amsco and Aqueous Hydrochloric Acid Solutions. J. Inorg.Nucl. Chem., 36, 1369-1376, 1974.

62. Alegret, S.; Aguillar, M.; Liem, D.H. Study of the Complex Formation of Ytterbium (III) Di(2 Ethylhexyl) Phosphoric Acid and Ytterbium(III) Nitrate by Solvent

Extraction. CIM Special Volume (21), Ed. The Canadian Inst. of Mining and Met., 1977. p.116-122.

63. Nair, S.G.; Smutz, M. Recovery of Lanthanum from Didymium Chloride with Di(2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid as Solvent. J. Inorg.Nucl.Chem., 29, 1787-1798, 1967.

64. Estados Unidos US Patent 4,041,125. Process for Separation of the Lanthanides. Alstad, J.; Farbu, L. Aug. 9, 1977.

65. Bauer, D.J.; Schultze, L.E.; Lindstrom, R.E. Extraction Process for Upgrading Sm_2O_3 Using Selective Stripping Techniques. US Bureau of Mines, RI 7663, 1972.

66. Estados Unidos US Patent 3,812,232. Solvent Extraction Procedure for Separating Samarium from Neodimium. Bauer, D.J.; Lindstrom, R.E.; Schultze, E.. May 21, 1974.

67. Zielinski, S.; Buca, M.; Szczepanik, A. Precipitation Stripping of Lanthanum and Neodymium. Hydrometallurgy, 26, 243-254, 1991

68. Peppard, D.F.; Namboodiri; Mason, G.W. Extraction of Th(IV) as Mixed Complex Nitrate or Chloride by 2 Ethylhexil hydrogen 2 ethylhexil phosphonate. J. Inorg.Nucl.Chem., 24, 979-988, 1962.

69. Peppard D.F.; Mason G.W.; Hucher, I.; Brandão, F.A.J.A. Comparative Extraction of U(VI) by Neutral and Nono acidic Phosphates and Phosphonates. J. Inorg.Nucl.Chem., 24, 1387-1397, 1962.

70. Peppard, D.F., Mason, G.W., Hucher, I. Acidic Esters of Phosphonic Acid as Selective Extractants for Metallic Cations Selected M(III) Tracer Studies. J.Inorg.Nucl.Chem., 18, 245-258, 1961.

71. Enxin, M.; Xiaomin, Y.; Sanyi, W.; Haiyan, L.; Chengye, Y. Solvent Extraction of Lanthanides by 2 Ethylhexylphosphonic Acid Mono 2 Ethylhexyl Ester. Sci.Sin., XXIV (9): 1237-1247, 1981.

72. Chengye, Y.; Weizhen, Y.; Hengli, M.; Guoliang, W.; Haiyan, L.; Jifa, X.; Xiuqing, Q.; Yongchang, Z. Synthesis of Acidic Phosphates and Phosphonates and their Structure Reativity Studies on the Extraction of Neodimium, Samarium, Ytterbium and Yttrium., Sci. Sin., XXV, (1): 7-19, Jan 1982.

73. Chengye, Y.; Jinying, Y.; Hanzhen, F.; Haiyan, L.; Fubing, W.; Pinli, J. Extraction Chemistry of Rare Earths by Mono Alkyl Isopropylphosphonates. Sci. Sin., XXX (7): 681-691, 1987.

74. Dequian, L.; Xiong, W.; Daozhi, L.; Yanfeng, X.; Sxian, L.; Zhonghuai, W.; Han, L.; Enyui, J. Extraction Separation of Rare Earth Elements, Scandium and Thorium with Mono (2 Ethyl hexyl) 2 Ethyl Hexyl Phosphonate (HEHEHP). In: Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on... 1980, v.III, paper 80-202.

75. Sato, T. Liquid Liquid Extraction of Rare Earth Elements from aqueous Acid Solutions by Acid Organophosphorous Compounds. Hydrometallurgy, 22, 121-140, 1989.

76. Quan, C.H.; Levins, D.; Shelley, P. Separation Factors for D2EHPA and Ionquest in Various Diluents. In: Renato G. Bautista and Norton Jackson, eds. Rare Earths - Resources, Science Technology and Applications. The Minerals, Metals & Materials Society, 1991. p. 271-281.

77. França Demande de Brevet D'Invention Fr. 2460275. Procédé de Séparation de Métaux de Terres Rares par Extraction aux Solvant. Daihashi Chem. Ind.. 29 juin, 1979.

78. Ritcey, G.M.; Levins, D.M. Problems in the Separation of Rare Earths from HCl Leached Monazite Solution. In: Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in Kyoto, 1990, Part A. Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p. 1069-1074.

79. Cheng, H.Y.; Levins, D.M. Solvent Extraction of Rare Earths Using Pulse Columns. In: Renato G. Bautista and Norton Jackson, eds. Rare Earths - Resources, Science Technology and Applications. The Minerals, Metals & Materials Society. 1991. p. 261-269.

80. Deshpande, S.M.; Mishra, S.L.; Gajankush, R.B.; Thakur, N.V.; Koppiker, K.S. Recovery of High Purity Y_2O_3 by Solvent Extraction Route Using Organo Phosphorus Extractants. Min. Proc.Extr.Metall.Rev., 10, 267-273, 1992.

81. Imai, M.; Saeki, N.; Urushiyama, S.; Shimizu, M. Lanthanoide Extraction by Organophosphoric Acid in Various Organic Solvents. In: Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in Kyoto, 1990, Part A. Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p. 405-410.

82. Beyad, M.H.; Lyman, D.E.; Zarnegar, B.M. Effect of Temperature and Acidity on Various Phosphorus Containing Extractants. Report Albright & Wilson Americas, PO box 26229, 23260 Richmond, USA, s.n.t., /1990/.

83. Wakui, Y.; Matsunaga, H.; Suzuki, T.M. The Separation of Rare Earth Elements by the Porous Resin Impregnated with 2 Ethylhexyl Hydrogen 2 Ethylhexylphosphonate. In: Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in Kyoto, 1990, Part A, Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p.937-942.
84. Bauer, D.J.; Lindstrom, R.E. Recovery of Cerium and Lanthanum by Ozonation of Lanthanide Solutions. US Bureau of Mines, RI 7123, 1968.
85. Schultze, L.E.; Bauer, D.J.; Lindstrom, R.E. Reduction of Tetravalent Cerium and its Application to Stripping from Tri n Butyl Phosphate. US Bureau of Mines, RI 7906, 1974.
86. Bautista, R.G. Advances in Rare Earths Separation and Purification. Min. Proc.Extr.Metall.Rev., 8, 175-182, 1992.
87. Kruesi, P.R.; Schiff, N.N. Molibdenum Corporation of America's Montain Pass Europium Process. In: AIME. AIME Annual Meeting: Proceedings of the... held in New York, Febr 1968. New York, N.Y., 1968.
88. Lu, D.; Miao, W.; Tung, C.P. In: G.A. Davis ed. Separation Processes in Hydrometallurgy, Ellis Harwood Ltd, 1987. p. 428-436.
89. Yagodin, G.A.; Sinegribova O.A.; Plesskaja N.A. Enhancement by Zirconium of Extraction of Lanthanides by Organophosphorus Acids. CIM Special Volume, Ed. The Canadian Inst. of Minning and Met. (21), 1979. p. 645-647.
90. Kolarik, Z.; Kuhn W. Acidic Organophosphorus Extractants Kinetics and Equilibria of Extraction of Eu(III) by Di (2-Ethylhexyl) Phosphoric Acid from Complexing Media. In: Soc. Chem. Eng. London. Solvent Extraction, Proceedings of the International Conference on ...held in Lyon, 1974, v.3, London, 1974. p.2593-2606.
91. Peppard, D.F.; Mason, G.W.; Lewey, S. Di n Octyl Phosphinic Acid as Selective Extractant for Metallic Cations J. Inorg. Nucl. Chem., 27, p. 2065-2073, 1965.
92. França Demande de Brevet D'Invention Fr. n.2 617 829. Procédé de Séparation de Terres Rares par Extraction Liquide-Liquide Mettant en Oevre des Diluants Halogénés ou du Type Acides Carbolxyliques. Rhone Poulenc Chimie. 10 julliet, 1987.
93. Patente Européia Demande de Brevet Europeen 0 298 842. Procédé de Séparation de Terres Rares par Extraction Liquide-Liquide Mettant en Oevre des Diluants Halogénés ou du Type Fluorés. Rhone Poulenc Chimie. 01/07/88.

94. França Demande de Brevet D'Invention Fr. n. 2 562 059. Procédé de Séparation de Terres Rares par Extraction Liquide-Liquide. Rhone Poulenc Chimie. 2 avril, 1984.

95. Estados Unidos US Patent 4,467,438. Separation of Rare Earth Values by Liquid Liquid Extraction. Sabot, J.L.; Rollat, A.. Mar 3, 1987.

96. Estados Unidos US Patent 3,751,553. B.Gaudernack, 1973.

97. Ceccaroli, B.; Alstad, J. Trends in Separation Factors for the Lanthanum Series as Obtained in Solvent Extraction from an Aqueous Thiocyanate Solution. J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1881-1886, 1981.

98. Desai, D.D.; Shinde, V.M. Liquid Anion Exchange Extraction and Separation of Yttrium, Neodymium and Samarium. Anal. Chim. Acta, 167, p. 413-417, 1985.

99. Sun, D.; Li, D. A Study of the Extraction Kinetics of Lanthanum(III) with Primary Amine N1923 Sulfate. In: Solvent Extraction, Proceedings of the International Conference on ... held in Kyoto, 1990, Part A. Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p.1039-1043.

100. Gorski, B.; Gorski, N.; Beer, M. Extraction of Sc, Y, and Lanthanoids by Quaternary Ammonium Salts. In: Solvent Extraction, Proceedings of the International Conference on ... held in Kyoto, 1990, Part A. Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p.1021-1026.

101. Kopyrin, A.A.; Murashov, V.D. Complexones for Extractive Separation Processes of Rare Earth Elements by Amines. In: Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ... 1980.

102. Bauer, D.J. Extraction and Separation of Selected Lanthanides with a Tertiary Amine US Bureau of Mines, RI 6809, 1966.

103. Sherrington, L. In: Baird M.H.I.; Hanson C. eds. Handbook of Solvent Extraction. New York, N.Y., Wiley Interscience, 1983. p. 717-723, .

104. Estados Unidos US Patent 3,110,556. Process for Separating Yttrium from the Rare Earths by Solvent Extraction. Peppard, D.F.; Mason, G.W.. Nov. 12, 1963.

105. Huang, C.H.; Liu, H.P.; Li, B.G.; Xu, G.X. Extraction of Rare Earths by Naphtenic Acid and Structure of the Extracted Complex. In: Solvent Extraction, Proceedings of

the International Conference on... held in Kyoto, 1990, Part A. Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p. 105-109.

106. Korpuskov, G.V.; Danilov, N.A.; Krylov, Y.S.; Korpuskova, R.P.; Drydin, A.I.; Shvartsman, V.Y. Investigation of Rare Elements Extraction with Different Carboxylic Acids. In: Soc. Chem. Eng. London. Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in Lyon, 1974. London, 1974, v.2, p.1109-1128.

107. Preston, J.S. Solvent Extraction of Metals by Carboxylic Acids. Hydrometallurgy, 14, p. 171-188, 1985.

108. Pushlenkov, M.F.; Voden V.G.; Obukhova M.E. The Extraction of Americium, Thorium and Europium with Capryl Hidroxamic Acid (CHA). In: Soc. Chem. Eng. London. Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on ...held in Lyon, 1974. London, 1974, v.2, p. 1129-1143.

109. Hasegawa, Y.; Yamada, Y.; Watanabe, T.; Ikeuchi, H.; Tominaga, T. Carboxylic Acids as Synergists in Lanthanoid (III) Extraction with B Diketones. In: Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on... held in Kyoto, 1990, Part A. Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p.93-99.

110. Elutin, A.V.; Mikhailichenko, A.I. Solvent Extraction Application to Separation of Rare Earth Metals in Non Ferrous Metallurgy. In: EUROPEEN FED. OF CHEM. ENG. Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on... held in München, 1986, v.2, München, 1986. p. 425-429.

111. Preez, A.C.; Preston, J.S. Solvent Extraction of Rare Earth Metals by Carboxylic Acids. In: Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on... held in Kyoto, 1990, Part A. Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p.1081-1086.

112. Brown, C.G.; Sherrington, L.G. Solvent Extraction Used in Industrial Separation of Rare Earths. J. Chem. Technol. Biotechnol., 29, p.193-209, 1979.

113. França Demande de Brevet D'Invention Fr.n. 2 419 256. Procédé de Séparation de Terres Rares. Rhone Poulenc Chimie. 10 mars, 1978.

114. Estados Unidos US Patent 4,255,394. Proces for the Separation of Rare Earths. Helgorsky, J.; Leveque, A. Mar. 10, 1981.

115. Imura, H.; Sami, T.M.; Suzuki, N. Solvent Extraction of Lanthanoid(III) with a Macrocyclic Crown Ether and Halogenated Carboxylic Acids. In: Solvent Extraction.

Proceedings of the International Conference on... held in Kyoto, 1990, Part A, Kyoto, 1992. Ed. T.Sekine, Elsevier Science Publishers, 1992. p.895-900.

116. Yongjun, Z.; Changyin, J.; Shizhu, W. Zaoqi, L.; Jianhan, Y. Extraction of Rare Earth by Liquid Surfactant Membranes. In: Am. Inst. of Chem. Eng. Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on...held in Denver, 1983. Denver, 1983. p. 58-59.

117. Nishiki, T.; Bautista, R.G. Concentration of Europium(III) with Supported Liquid Membrane Containing a Xilene Solution of Di 2 Ethyl Hexyl Phosphoric Acid. Met. Trans. B, 25 (1): 25-31, Mar. 1989.

118. Forrest, C.; Hughes, M.A. The M0deling of Equilibrium Data for the Liquid Liquid Extraction of Metals - Part I A Survey of Existing Models. Hydrometallurgy, 1, p. 25-37, 1975.

119. Han, L. The Linear Rule of Individual Rare Earths Extraction. In: Am. Inst. of Chem. Eng. Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on...held in Denver, 1983. Denver, 1983. p. 415-416.

120. Goto, T. Calculation of Counter Current Extraction of Lanthanides with a Digital Computer. In: Soc. of Chem Ind., London, Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on...held in The Hague, 1971. v.2, 1971. p. 1011-1023.

121. Ellis, D.A. Prediction of Multistage Solvent Extraction Operation from Limited Data. Ind. Eng. Chem. Res., 52, 251-252, March 1960.

122. Ioannou, T.K. Correlating Multicomponent Equilibrium Data for the Extraction of Lanthanides with di (2 ethilhexil)phosphoric Acid as the Solvent. In: Soc. of Chem Ind., London, Solvent Extraction: Proceedings of the International Conference on...held in The Hague, 1971. v.2, 1971. p. 957-965.

123. Hoh, Y.C.; Nevarez, M.; Bautista, R.G. A predictive Thermodynamic Model for the Distribution Coefficients of Neodimium in the Nd(NO₃)-HNO₃-H₂O-1M HDEHP-AMSCO Liquid Liquid Extraction System. Ind Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, (1): 88-90, 1978.

124. Gaudernack, B.; Muller T.B.; Nuland S.; Orjasaeter O. Simulation of the Static and Dinamic Behaviour of a Solvent Extraction Process for Rare Earth Separation. In: Soc. Chem. Eng. London. Solvent Extraction. Proceedings of the International Conference on...held in Lyon, 1974. London, 1974, v.3, p. 2631-2649.

125. Flett, D.S.; Cutting, G.W.; Carey P. Computer Control of Solvent Extraction Processes: Development of an Equilibrium Mathematical Model. In: XX International Mineral Processing Congress: Proceedings of the... London, 1976 p.1147-1167.

126. Voit, D.O. Computer Simulation of Rare Earth Solvent Extraction Circuits. In: R.G. Bautista and M.M.Wong eds. Rare Earths, Extraction Preparation and Applications, The Minerals, Metals & Materials Society, 1988.

127. Fritz, J. S., Oliver, R.T., Pietrzyk, D.J. Anal. Chem, 30, 1111, 1958.

128. Awwal, M. A., Soares, M.L.L. The Separation of Samarium, Europium and Gadolinium of High Purity by Solvent Extraction. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA MINERAL. Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia Anais do XV Encontro Nacional de...realizado em São Lourenço MG, setembro de 1992, Belo Horizonte, 1992. Parte B Tec. Min I, p.230-243.

129 Santos, R.L.C., Ying, W., Huang, W. Um Estudo Básico do Comportamento dos Extratantes D2EHPA e HEHEHP na Extração Individual de Samário, Gadolínio e Ítrio. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA MINERAL. Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Anais do XV Encontro Nacional de... Realizado em São Lourenço MG, setembro de 1992, Belo Horizonte, 1992. Parte B Tec. Min I, p.210-229.

130. Meissner, H. P., Tester, J.W. Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 11, (1): 128-133, 1972.

131. Spedding, F. H., Weber, H.O., Saeger V.W., Petheram, H.H. Isopiestic Determination of the Activity Coefficients of Some Aqueous Electrolyte Solutions at 25 C. 1. The Rare Earth Chlorides. J.Chem Eng. Data, 21 (3): 341-360, 1976.

132. Thomas, N. E., Smutz M., Burkhardt, L. Separation of Thulium Ytterbium in Acidic Chloride Solutions by Fractional Solvent Extraction. Ind. Eng. Chem. Fund, 10, (3): 453-458, 1971.

133. Balint, B.J. Separation Factors Between Adjacent Rare Earths extracted from a Mixed Rare Earth Chloride Solution Using Ionquest 801 (2 Ethylhexylphosphonic Acid Mono 2 Ethyl Hexyl Ester) Report Albright & Wilson Americas, PO box 26229, 23260 Richmond, USA, s.n.t., /1991/.

134. Benedetto, J.S., Ciminelli, V.S.T., Neto, J.D. Comparação de Extratantes na Separação de Samário e Gadolínio. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA

MINERAL. Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Anais do XV Encontro Nacional de... realizado em São Lourenço MG, setembro de 1992. Belo Horizonte, 1992. Parte B Tec. Min I, p.192-209.

135. Tumilty, J. A., Dalton, R. F., Massan J. P. The Acorga P5000 Séries: A Novel Range of Solvent Extraction Reagents for Copper. In: The Institution of Mining and Metallurgy eds. Advances in Extractive Metallurgy, s.p., London, 1977.