



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

SEPARAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LANTÂNIO EM MEIO CLORÍDRICO

Carolina Bogéa da Costa

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

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Marisa Nascimento

Rio de Janeiro

Agosto de 2014

SEPARAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE LANTÂNIO EM MEIO CLORÍDRICO

Carolina Bogéa da Costa

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

Examinado por:



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



Eng^a Marisa Nascimento, D. Sc.
CPMA/CETEM



Prof. Erickson Rocha e Almendra, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Prof. Clenilson da Silva Sousa Junior, D. Sc.
DQ/IFRJ

Rio de Janeiro, RJ - BRASIL

Agosto de 2014

Da Costa, Carolina Bogéa

Separação líquido-líquido de lantânio em meio clorídrico. / Carolina Bogéa da Costa. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2014.

XII, 37, p.: i1. ; 29,7 cm.

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica / Curso de Engenharia Metalúrgica, 2014.

Referências Bibliográficas: p 35-37.

1. Extração por Solventes. 2. Terras-raras. 3. Lantânio. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Separação líquido-líquido de lantânio em meio clorídrico.

Agradecimentos

À Deus, que por sua presença, luz e força sempre me abençoa e capacita para tudo aquilo que Ele me destina.

À minha família, em especial aos meus pais Maria Celeste e Jorge Ilton, que por uma vida de dedicação, amor e trabalho sempre me possibilitaram a oportunidade de realizar sonhos. Aos meus irmãos, pelo inestimável apoio, pela paciência e compreensão que me ofereceram ao longo destes anos. Obrigada por vocês sempre acreditarem em mim e no que faço e por todos os ensinamentos de vida.

Às minhas amigas de longa data: Marcella, Carolina Castro, Carolina Pavani, Marcelle, Daniela, Nathalia, Alice, Juliana, Carolina Moura e Bárbara, que me incentivaram e entenderam os momentos de ausência.

À orientadora Marisa Nascimento, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio incondicionais que muito elevaram os meus conhecimentos científicos. Obrigada por, além de me conceder a oportunidade de integrar a sua equipe de pesquisa por tantos anos, sempre disponibilizar o seu tempo quando precisei conversar e ouvir uma palavra amiga, bem como pelas constantes demonstrações de sabedoria e humildade.

Ao Clenilson Junior, pelo incansável apoio moral, a partilha do saber e as valiosas contribuições na execução desse projeto de conclusão de curso. Obrigada pela constante preocupação com o meu desempenho acadêmico, por ter me ensinado com prazer e dedicação parte do que sei, bem como pela disponibilidade e amizade então demonstradas.

Aos professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, por todo o conhecimento transmitido em metalurgia.

Aos amigos da METALMAT, que dividiram comigo os bons e maus momentos e que com certeza proporcionaram boas lembranças dos meus anos como universitária.

Aos amigos que fiz no intercâmbio: Regina, Erika, Gabriela, Thaíssa e Bruno que partilharam comigo a mais rica experiência de toda a minha vida acadêmica. *“These // be the best memories.”*

Ao Centro de Tecnologia Mineral, pelas excelentes condições de trabalho que me proporcionaram. Agradeço também aos funcionários dessa instituição, em especial aos técnicos Jorge Moura e Ana Lúcia, pela forma carinhosa como sempre fui tratada e pelo apoio nos mais variados problemas que surgiam durante a realização do trabalho.

A vocês, dedico todo este trabalho.

“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes.”

(Isaac Newton / 1643-1727)

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Metalurgista.

Separação líquido-líquido de lantânio em meio clorídrico

Carolina Bogéa da Costa

Agosto / 2014

Orientador: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Curso: Engenharia Metalúrgica

Os elementos de terras-raras (ETR) compõem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos começando por lantânio (La) e terminando por lutécio (Lu), acrescidos do ítrio (Y) e escândio (Sc). Os ETRs ocorrem juntos na natureza em alguns minerais como bastnaesita, monazita, xenotima e outros. Esses metais têm sido cada vez mais utilizados em setores de alta tecnologia da indústria (catalisadores para refino do petróleo, lasers, telas planas de televisão e de computadores, baterias, supercondutores de alta temperatura e outros), aumentando a sua demanda e intensificando as pesquisas de técnicas de separação [1]. A extração por solvente é uma das técnicas mais tradicionais, sendo muito utilizada para separação de elementos de terras-raras no licor gerado pela da lixiviação do minério de origem.

O presente trabalho visou produzir lantânio a partir de um licor sintético de monazita com o mais alto grau de pureza pela técnica de extração por solventes, utilizando o extratante orgânico D2EHPA.

Palavras – chaves: Terras-Raras, Extração Por Solventes, Lantânio.

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

Liquid-liquid separation of lanthanum in hydrochloric acid medium

Carolina Bogéa da Costa

August / 2014

Advisor: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Course: Metallurgical Engineering

The rare earth elements (REE) are a group of chemical elements from the lanthanide series beginning with lanthanum (La) and ending with lutetium (Lu), plus yttrium (Y) and scandium (Sc). REE occur together in nature in minerals such bastnaesite, monazite, xenotime and others. These metals have been increasingly used in high-tech industry (catalysts for petroleum refining, lasers, flat television screens and computers, batteries, high temperature superconductors and other) sectors, increasing its demand and intensifying research separation techniques [1]. The solvent extraction is one of the most traditional techniques, commonly used for the separation of rare earth elements from the liqueur generated by ore leaching source.

This study aims at producing lanthanum from a synthetic liquor monazite with the highest degree of purity by the technique of solvent extraction using the organic extractant D2EHPA.

Key-words: Rare-Earths, Solvent Extraction, Lanthanum

Sumário

	Página
1 Introdução	1
2 Objetivos.....	3
2.1 Geral.....	3
2.2 Específico.....	4
3 Revisão Bibliográfica.....	4
3.1 Terras-raras.....	4
3.2 A Química das Terras-raras.....	7
3.3 Aplicações.....	10
3.3.1 Lantânio e suas aplicações.....	13
3.4 Extração por Solventes.....	15
3.4.1 Variáveis de Interesse.....	17
3.4.2 Físico-Química da Extração por Solventes.....	20
4 Materiais e Métodos.....	23
4.1 Planejamento de Experimentos	23
5 Resultados e Discussões.....	26
6 Conclusão.....	35
7 Referências Bibliográficas.....	37

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Ameaça do domínio chinês aos países desenvolvidos.	2
Figura 2	Depósitos e ocorrências de terras-raras no Brasil.	7
Figura 3	Demanda de terras-raras por aplicação em 2010.	11
Figura 4	Fluxograma geral de extração por solventes.	17
Figura 5	Gráfico de Pareto representativo para a relação entre o fator de separação La-Pr.	28
Figura 6	Efeitos das variáveis principais estudadas tendo como variável resposta o fator de separação La-Pr.	29
Figura 7	Gráfico tridimensional da influência da razão A/O e da concentração de elementos no fator de separação.	30
Figura 8	Gráfico tridimensional da influência da razão A/O e do pH no fator de separação.	30
Figura 9	Gráfico de verificação dos valores experimentais versus os preditos pelo modelo matemático desenvolvido.	33

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Principais minerais que contém terras-raras (adaptado de [7]).	6
Tabela 2	Configuração eletrônica dos elementos terras-raras (adaptado de [9])	8
Tabela 3	Aplicação dos elementos de terras-raras, por ordem alfabética, Y e Sc.	12
Tabela 4	Aplicações do lantânio e seus compostos (adaptado de [15]).	14
Tabela 5	Tabela de planejamento de experimentos para os testes de extração por solventes.	24
Tabela 6	Planejamento de experimentos para os testes de extração por solventes.	26
Tabela 7	Efeitos estimados para levantamento de uma equação representativa para o processo de separação La-Pr.	32
Tabela 8	Valores do coeficiente de distribuição (D) dos testes de extração La e Pr.	34
Tabela 9	Valores ótimos para obtenção dos maiores valores de α_{La}^{Pr} .	35

1. Introdução

Nos últimos anos, o governo chinês tomou medidas restritivas de exportações, imposições de cotas e elevação de impostos em relação ao fornecimento de elementos de terras raras (ETR) ao restante do mundo. O discurso do país para a comunidade internacional se baseava na proteção ao meio ambiente e no controle de recursos naturais. Dessa forma, depois de abandonar a produção dos metais de terras raras em meados da década de 1990 e ver os preços dispararem no mercado mundial, o Brasil quer investir no setor e retomar a extração desses elementos [2,3].

O mercado mundial das terras-raras é dominado pela China, que detém as maiores reservas conhecidas, em torno de 36 milhões de toneladas e controla 95% da produção mundial. O país possui as maiores reservas em boas condições de exploração, com mão de obra barata e preços baixos, inviabilizando os polos de mineração já existentes, o que justifica tal domínio [3].

O mundo acreditou na confiabilidade do suprimento chinês, cancelou projetos e diminuíram as pesquisas quando a concorrência começou a fornecer terras raras com uma melhor relação custo-benefício. Porém, como parte estratégica do país, os chineses reduziram as vendas de forma inesperada e drástica, restringiram a produção e a exportação dos minerais, bem como proibiram a mineração por investidores estrangeiros, caso estes não estivessem associados a empresas chinesas [3].

Essa situação foi percebida como uma possível ameaça à sobrevivência de importantes indústrias estabelecidas no Japão, nos Estados Unidos e na Europa, que dependem da importação dos elementos de TRs, (Figura 1) e também como uma tentativa chinesa de estender o domínio à fabricação de produtos de alta tecnologia que utilizam ETRs [4].

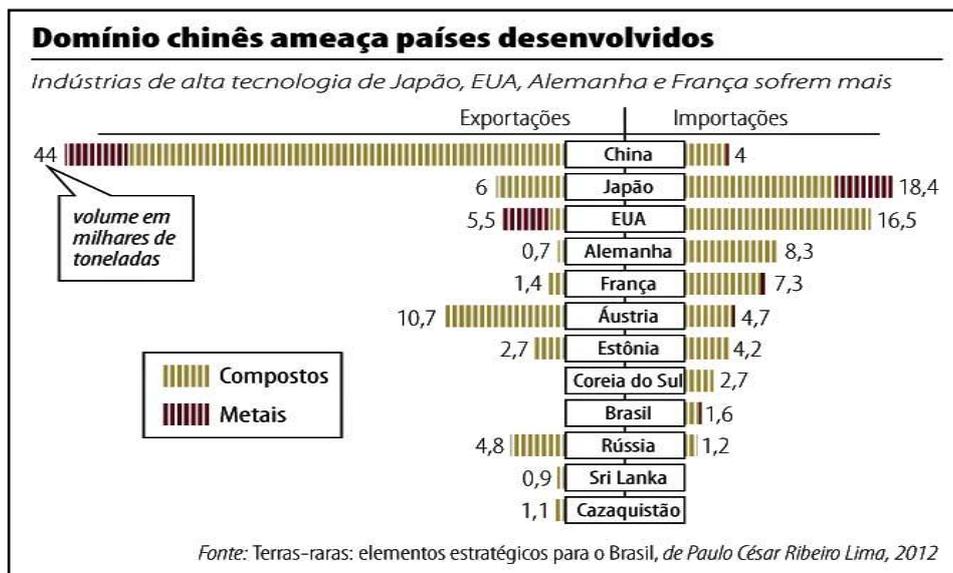


Figura 1. Ameaça do domínio chinês aos países desenvolvidos. (Fonte: Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil, de Paulo César Ribeiro Lima, 2012)

No âmbito nacional, a FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores), única fabricante no Brasil de catalisadores para craqueamento de petróleo, sentiu as dores da decisão chinesa, uma vez que estes carregamentos de ETR podem demorar meses para serem entregues e nenhuma indústria pode ficar à mercê da garantia de suprimento com prazos tão voláteis, das incertezas da estabilidade do preço e das ameaças de interrupção no fornecimento de uma única fonte. Além de abastecer o mercado interno, a FCC é responsável por 80% dos catalisadores utilizados nas refinarias da Colômbia [3].

Para fugir desse cenário, que indica a possibilidade de escassez desses elementos no mercado internacional a curto e médio prazo, existe um esforço de muitos países consumidores pela retomada do mapeamento, exploração e produção de ETR. Os países que não possuíam jazidas exploráveis e dependiam totalmente da importação buscaram fontes alternativas de fornecimento. No caso dos países que possuíam jazidas próprias, estes viram a possibilidade de explorar a produção local, o desenvolvimento de tecnologias e o fortalecimento de suas indústrias [4].

No cenário brasileiro, está ocorrendo uma corrida pelos estoques e reservas desses elementos minerais, onde muitas empresas estão voltando suas atenções para esse mercado no país, por serem estratégicos para o crescimento e a inovação da indústria do século 21.

O Brasil deu início à exploração de terras-raras no final do século XIX com a exploração de areias monazíticas em 1886, sendo considerado o maior produtor até 1915 e tendo atingido o auge do seu desenvolvimento nos anos 50 do século passado e deixado de lado a produção na metade da década de 1990 [5,6].

No Plano Nacional de Mineração 2030, elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME), a exploração de elementos de terras-raras é uma prioridade para as próximas décadas, visto que é crescente o uso destes metais em produtos de alta tecnologia. Para atender a essa demanda, o país irá investir em mapeamento de jazidas, estudos de viabilidade de exploração, destinar recursos ao desenvolvimento de projetos na área e na capacitação de mão de obra [6].

Muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de obter elementos individuais com elevada pureza a partir de minerais de terras-raras para atender ao mercado e às indústrias de alta tecnologia, principais consumidores desses metais.

2. Objetivos

2.1 Geral

Realizar testes com o objetivo de avaliar as melhores condições para obtenção de um elevado valor do fator de separação a fim de separar o lantânio presente no licor sintético de monazita, com pureza adequada, utilizando o extratante orgânico D2EHPA.

2.2 Específicos

- > Preparar soluções sintéticas de TRs a partir de óxidos puros.
- > Elaborar uma tabela de testes para realizar ensaios de extração por solvente utilizando uma solução clorídrica de terras-raras, em diferentes concentrações, com variação de pH e concentração do extratante (D2EHPA);
- > Realizar o planejamento experimental levando em consideração as seguintes variáveis: concentração do extratante, pH, concentração do metal e do diluente e a relação A/O, com o objetivo de levantar um modelo matemático que descreva o comportamento da extração do metal com o extratante D2EHPA;

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Terras-raras

São chamadas terras-raras (TR) o conjunto de 15 elementos químicos da série dos lantanídeos, com números atômicos de 57 a 71 (lantânio/La ao lutécio/Lu), mais o ítrio (Y, Z=39) e o escândio (Sc, Z=21). Esses elementos constituem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras.

O início da história dos terras-raras se deu em 1787 quando se tornaram conhecidos mundialmente graças ao tenente do exército sueco e mineralogista amador Karl Axel Arrhenius que descobriu esses elementos na vila de Ytterby, próximo a Estocolmo, a partir de um mineral escuro denominado iterbita [6]. Devido à dificuldade de separação das espécies presentes nos minerais, esse grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e somente em 1907 que todos os terras-raras naturais foram conhecidas.

O termo “terras-raras” não é adequado para designar esses elementos, primeiro porque receberam esta denominação ao fato de sua ocorrência na forma de óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como “terras” na antiguidade. E segundo porque não era possível determinar a abundância relativa desses elementos na época. Hoje se sabe que os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Por exemplo, o túlio (0,5 ppm) e o lutécio (0,8 ppm) que são os terras-raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) e o cério é o mais abundante dentre eles (60 ppm), o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência, sendo quase tão abundante quanto cobre e níquel [7].

Dos muitos minerais contendo TRs, entre aqueles que apresentam interesse comercial, estão: a monazita, a xenotima e a bastnaesita, que estão em destaque na Tabela 1. Dentre eles, a monazita é um dos mais importantes.

A monazita é um mineral fosfatado no qual predominam as TR leves (Ce, La, Nd, Th, Y)PO₄, com significativa presença de tório (pode variar de 0,1 a 30%) e quantidade menores de urânio (até 1,5%).

A xenotima (YPO₄) é conhecida pelo elevado teor de terra-raras pesadas em sua composição, podendo conter até 61,5% de Y. É menos abundante do que a monazita e ocorre comumente associada à monazita em rochas ígneas. Devido ao seu caráter magnético elevado, pode ser separada facilmente por meio magnético.

A bastnaesita (Ce, La) CO₃ é caracterizada pela predominância de elementos de terras-raras leves. Sua composição química é semelhante à da monazita, exceto pelo fato do tório estar presente em teores menores de 0,1% [7].

Tabela 1. Principais minerais que contêm terras-raras, adaptado [7].

Mineral	Estrutura	TR Predominantes	TR %
Alanita	$(Ca,R)_2(Al, Fe, Ma, Mg)_3(SiO_4)_3(OH)$	leves	-
Apatita	$(Ca,R)_5(P, Si(O_4)_3(O, F))$	leves	-
Bastnaesita	RFCO₃	leves	60 – 70
Branerita	$R(Ti, Si)O$		-
Cerita	$CaRSi_3O_{13}$		-
Euxenita	$(Ca,R)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$	pesadas	15 – 43
Fergusonita	$(Ca,R)(Nb, Ta, Ti)O_4$		-
Fluorocenita	RF_3		-
Fluorita	CaF_2	pesadas	-
Gadolinita	$Be_2FeR_2Si_2O_{10}$	pesadas	34 - 65
Loparita	$(Ca,R)(Ti, Nb)O$		-
Monazita	(R,Th)PO₄	Leves	50 - 78
Perovskita	$CaTiO_4$	Leves	-
Pirocloro	$(NaCaR)_2Nb_2O_6F$		-
Samarskita	$(R,Ca)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$		-
Xenotima	RPO₄	pesadas	54 - 65
Zircão	$ZrSiO_2$	Leves e pesadas	-

R = Terras-Raras

O Brasil tem enorme potencial para produzir elementos de terras-raras, conforme indicam os depósitos e ocorrências mostrados na Figura 2, sendo que os principais depósitos minerais a partir dos quais estes elementos são extraídos, encontram-se em Catalão (GO), no Planalto de Poços de Caldas (MG) e no Complexo Carbonatítico de Araxá (MG) [8].



Figura 2. Depósitos e ocorrências de terras-raras no Brasil.

3.2. A Química dos Terras-raras

Além de ocorrerem juntos na natureza, os 17 elementos de terras-raras apresentam propriedades físicas e químicas muito parecidas, representando um desafio aos pesquisadores a obtenção de terras-raras individuais em elevado grau de pureza. Por conta disso, torna-se importante ter um entendimento prévio do comportamento destes elementos em solução aquosa antes da separação por extração por solventes. Essas propriedades semelhantes são consequência da configuração eletrônica destes (Tabela 2). Todos os átomos neutros têm em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$ (com exceção do lantânio, que não tem nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável.

Tabela 2. Configuração eletrônica dos elementos terras-raras. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente. Adaptado de [9].

Elemento	Z	4f ⁿ	Configuração Eletrônica (TR ³⁺)
Sc	21	-	[Ar]3d ¹ 4s ²
Y	39	-	[Kr]4d ¹ 5s ²
La	57	0	[Xe]5d ¹ 6s ²
Ce	58	1	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Pr	59	2	[Xe]4f ³ 6s ²
Nd	60	3	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Pm	61	4	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Sm	62	5	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Eu	63	6	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gd	64	7	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Tb	65	8	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Dy	66	9	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Ho	67	10	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Er	68	11	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tm	69	12	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yb	70	13	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lu	71	14	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹

As propriedades físico-químicas dos materiais costumam ser mais dependentes da estrutura da última camada eletrônica. No caso dos lantanídeos, as duas camadas mais externas (O e P) não se alteram à medida que cresce o número atômico. A transição de um elemento ao outro é pelo preenchimento sucessivo do subnível 4f, que dá origem aos 15 elementos dos lantanídeos [9].

Os elementos de TR apresentam o fenômeno “contração lantanídica”, a qual consiste numa diminuição uniforme do tamanho dos átomos e dos íons com o aumento do número atômico. Sendo assim, o La tem maior e o Lu menor raio iônico. Essa contração se deve ao aumento da carga nuclear que não é completamente blindada pela adição de elétrons 4f que aumentam escalonadamente de uma unidade na série dos lantanídeos. A blindagem de um elétron 4f por outro é imperfeita por causa das formas dos orbitais, de modo que a cada novo elétron 4f adicionado a carga nuclear efetiva aumenta, reduzindo o tamanho do volume da configuração inteira $4f^n$ [7]. Este aumento efetivo na carga faz com que os elétrons se aproximem do núcleo, diminuindo assim o raio iônico à medida que o número atômico aumenta. Como consequência dessa contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações de propriedades desses elementos ao longo da série [10].

Tanto o grau de covalência, quanto a facilidade de formação de organocomplexos crescem com o aumento do número atômico. Isso justifica o porquê dos terras-raras mais pesadas formarem complexos organometálicos de maior estabilidade.

Os íons lantanídeos se ligam fortemente às moléculas de água quando estão em soluções aquosas e, para formar complexos, a ligação formada deve superar o caráter hidrofílico dos íons.

Outro obstáculo à formação de complexos é que os íons de terras-raras exibem no seu estado fundamental, nas suas camadas eletrônicas mais externas, uma configuração do tipo de gás nobre [9].

Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as TR são altamente eletropositivas e seus compostos são essencialmente iônicos. Dos estados de oxidação, os cátions trivalentes (R^{3+}) são os mais comuns e característicos da

grande maioria dos compostos de terras-raras, sendo o mais estável termodinamicamente. Alguns lantanídeos podem apresentar os estados +II e +IV, isto é, R^{2+} e R^{4+} , porém os cátions trivalentes apresentam maior estabilidade se comparados a estes íons [7].

O estado de oxidação (+III) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. O estado de oxidação (+II), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos (podem ser não estequiométricos) [10].

3.3. Aplicações

Os elementos de terras-raras têm as mais diversificadas aplicações (Tabela 3) em diferentes áreas da engenharia química, metalúrgica e de materiais, energia nuclear, eletrônica, aeronáutica, dentre outras e não são conhecidos até o momento substitutos que proporcionem o mesmo desempenho. Isto justifica o aumento da demanda por estes elementos em setores da indústria de alta tecnologia nos últimos anos. Na figura 3 está representada a demanda em 2010.

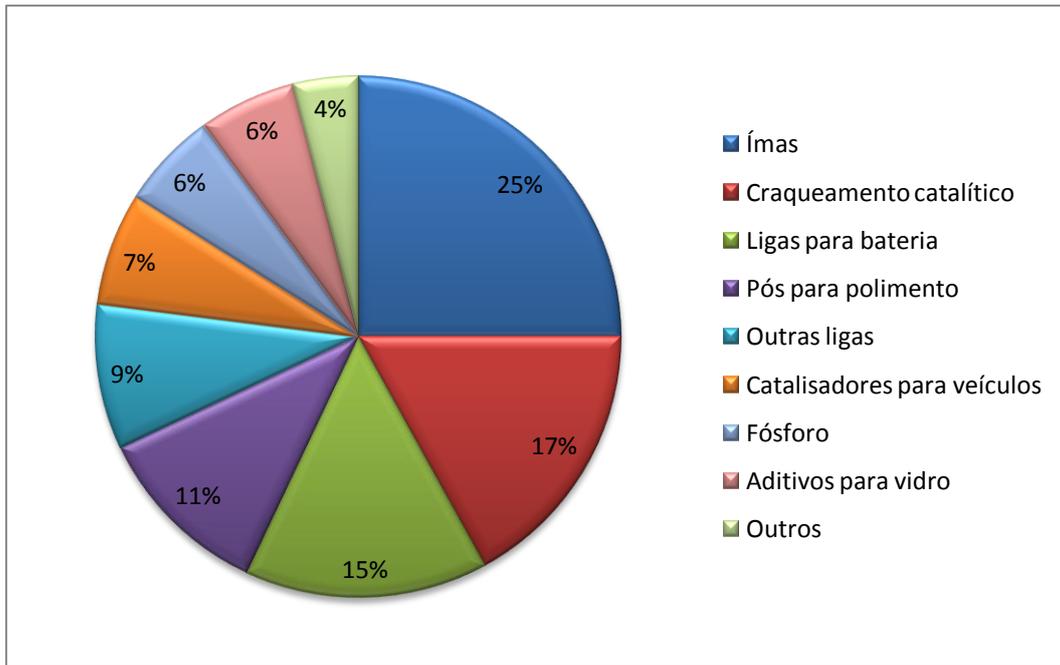


Figura 3. Demanda de terra- raras por aplicação em 2010. Adaptado de [11].

O motor que impulsiona o limpador de para-brisa dos carros, os dispositivos que usamos todos os dias, como memórias de computador, smartphones, baterias recarregáveis, DVDs, a proteção de raios ultravioletas presentes nos óculos escuros e na garrafa de vidro, catalisadores, fósforos usados em lâmpadas especiais. Tudo isso - e mais uma infinidade de produtos - só existe graças a esse grupo de elementos. Além disso, a crescente preocupação com a sustentabilidade e o aumento do rigor nas leis ambientais, estimulou a produção de máquinas "ecologicamente corretas", como turbinas eólicas e carros híbridos [12].

Tabela 3. Aplicação dos elementos de terras raras, por ordem alfabética, Y e Sc. *Fonte: Extraído e adaptado de BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (2010). Adaptado de [5]*

Elemento	Aplicações
Cério (Ce)	Catálise (automóveis e refino de petróleo), cerâmicas, vidros, mischmetal, fósforo, pós para polimento.
Disprósio (Dy)	Cerâmicas, fósforos e aplicações nucleares.
Érbio (Er)	Cerâmicas, coloração de vidros, fibras óticas, lasers e aplicações nucleares.
Európio (Eu)	Fósforos.
Gadólínio (Gd)	Cerâmicas, vidros, detecção ótica e magnética, visualização de imagens em medicina.
Hólmio (Ho)	Cerâmicas, lasers e aplicações nucleares.
Lantânio (La)	Catálise automotiva.
Lutécio (Lu)	Cintiladores de cristal único.
Neodímio (Nd)	Catálise, filtros infravermelhos, lasers, ímãs permanentes, pigmentos.
Praseodímio (Pr)	Cerâmicas, vidros e pigmentos.
Promécio (Pm)	Fósforos, miniaturas de baterias nucleares e dispositivos de medida.
Samário (Sm)	Filtros de micro-ondas, aplicações nucleares e ímãs permanentes.
Térbio (Tb)	Fósforos
Túlio (Tm)	Tubos de feixes eletrônicos e visualização de imagens médicas.
Itérbio (Yb)	Indústrias química e metalúrgica.
Ítrio (Y)	Capacitores, fósforos, radares e supercondutores.
Escândio (Sc)	Indústria aeroespacial, bastões de baseball, aplicações nucleares, iluminação e supercondutores.

3.3.1. Lantânio e suas aplicações

O elemento lantânio (La) de número atômico 57, do grego *lanthanein* (que significa escondido), foi descoberto em 1839, em Estocolmo, Suécia, pelo químico sueco Carl Gustaf Mosander a partir do aquecimento de uma amostra de nitrato de cério impuro tratada com ácido nítrico diluído. Após aquecer o sal e posterior decomposição, o químico observou que parte do óxido de cério era insolúvel e outra parte solúvel, e então deduziu que este era o óxido de um novo elemento de terras-raras, o qual denominou de “lantana”. O lantânio foi isolado com razoável pureza em 1923 [13].

Sua forma metálica apresenta coloração cinza prateado ou prateado branco, maleável, dúctil, macio, quimicamente ativo, oxida rapidamente quando exposto ao ar, bom condutor de calor e eletricidade, um dos metais mais reativos e abundantes entre os metais de terras-raras, sendo o primeiro da série de elementos que leva o seu nome.

Atualmente, a principal aplicação deste elemento é em catalisadores, como mostrado na Tabela 4, utilizados no refino do petróleo e nos sistemas de exaustão de veículos. Segundo estimativas, a produção de derivados do petróleo diminuiria em cerca de 7% caso faltasse catalisadores que contêm lantânio [4].

Na metalurgia, o elemento é utilizado como elemento de ligas em ligas metálicas e quando adicionado em pequenas concentrações melhora as propriedades mecânicas de resistência ao impacto e ductilidade, bem como a maleabilidade dos aços [14].

Na forma de óxido, o lantânio pode ser aplicado em vidros especiais. Suas propriedades tornam os vidros mais resistentes, como os que absorvem radiação ultravioleta e para as lentes ópticas de câmeras fotográficas e telescópios devido ao

elevado índice de refração e baixa dispersão, garantindo uma lente de menor espessura quando comparadas com lentes equivalentes fabricadas com vidro óptico comum.

Outra aplicação importante é na produção de células de bateria de armazenamento de energia que utiliza compostos de La e níquel (Ni). O lantânio permite a absorção de H na célula e torna viável a reversão desse processo eletroquímico gerando compostos La-Ni-H, usados na fabricação de baterias recarregáveis. Baterias para carros híbridos (HEV - hybrid-electric vehicle) usam aproximadamente 2,3 kg de La por veículo.

Tabela 4– Aplicações do Lantânio e seus compostos. Adaptado de [15].

Nome do Produto	Fórmula	Descrição	Aplicações
Acetato de Lantânio	$\text{La}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Catalisadores, eletrônicos, fósforo, cristais.
Boreto de Lantânio	LaB_6	Pó roxo, catodos e filamentos	Catodos, filamentos, materiais supercondutores, revestimento de vidro.
Carbonato de Lantânio	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Materiais brancos	Vidro óptico, fósforo, eletrônicos, medicina e tratamento de água.
Cloreto de Lantânio	$\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino ou agregados fixos	Catalisadores, eletrônicos, vidros e tratamento de água.
Fluoreto de Lantânio	LaF_3	Materiais brancos	Catalisadores, eletrônicos, cristais.
Hidróxido de Lantânio	$\text{La}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Materiais brancos	Catalisadores, eletrônicos, fósforo.
Lantânio Metálico	La	Lingotes, barras ou fios	Material de armazenamento de hidrogênio, bateria NiMH, metalurgia, ligas especiais.
Nitrato de Lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Catalisadores, eletrônicos, cristais, fósforo.
Oxalato de Lantânio	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco	Catalisadores, eletrônicos, cristais, fósforo.

Óxido de Lantânio	La_2O_3	Branco	Catalisadores, eletrônicos, vidro óptico, cerâmicas, cristais, fósforo.
Sulfato de Lantânio	$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Branco, Cristalino	Catalisadores, eletrônicos, cristais, fósforo.

3.4 Extração Por Solventes

Desde que Berthelot e Jungfleisch (1872) enunciaram a lei que regia a distribuição de espécies metálicas entre duas fases imiscíveis, a técnica e teoria de extração por solventes têm avançado assim como o conhecimento das soluções e dos complexos metálicos têm progredido.

Em 1940, a técnica de extração por solventes foi introduzida em operações de larga escala a partir da necessidade de separar e recuperar materiais radioativos, como a purificação de soluções de nitrato de urânio por extração com éter dietílico. Desde então, essa técnica tem sido aplicada no processamento metalúrgico, em grande parte como resultado do interesse mostrado em rotas hidrometalúrgicas no tratamento de complexos de minérios [16].

A separação das misturas naturais de terras-raras em elementos individuais é muito difícil de ser obtido devido aos baixos fatores de separação que envolvem os elementos de TR adjacentes. Geralmente, os elementos são primeiro separados em grupos: leves (La, Ce, Pr, Nd), médios (Sm, Eu, Gd) e pesados (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Essa classificação é favorecida pelo fator de separação - medida que descreve o quão difícil será essa separação - relativamente alto entre Nd/Sm e Gd/Tb comparado com os outros fatores de separação dos elementos adjacentes que pertencem ao grupo dos lantanídeos. A separação entre esses grupos costuma ser realizada por extração por solventes usando o extrante D2EHPA [17].

A maioria dos terras-raras formam complexos que são solúveis tanto em meio aquoso, quanto orgânico. Essa condição de alta solubilidade em um solvente orgânico está normalmente associada especificamente a um elemento, comparado com outros íons metálicos que possam estar associados a ele. Logo, a extração por solventes se torna uma alternativa interessante para efetuar operações de purificação, concentração e separação [9].

Apenas as separações de cério e de európio são feitas pela mudança do estado de oxidação, seguida de precipitação. A obtenção de terras-raras individuais em elevada pureza por extração por solvente, ou extração líquido-líquido, é geralmente feita com as seguintes etapas:

Extração: Consiste na primeira etapa, onde a solução aquosa de alimentação contendo todos os metais é colocada em contato com o solvente orgânico. Nesse estágio, o metal de interesse é transferido da fase aquosa para a fase orgânica e, após a transferência, a fase aquosa - ou refinado - é separada e tratada para posterior recuperação dos outros metais ou descartada como rejeito.

Lavagem do solvente (*Scrubbing*): Após a extração, a solução orgânica carregada é posta em contato com uma nova solução aquosa, normalmente um sal ácido ou alcalino adequado para remover as espécies extraídas não desejadas do solvente orgânico e algumas impurezas.

Reextração (*Stripping*): o solvente “lavado” proveniente do *scrubbing* passa por um terceiro estágio de contato com uma nova solução aquosa e, nessa etapa, ocorre o contrário do processo de extração, onde o metal de interesse retorna à solução aquosa com um grau de pureza superior ao inicial.

Após essas três etapas, o solvente arrastado é reciclado de volta para o estágio de extração (Figura 4) e, se necessário, é tratado antes de entrar na fase de extração.

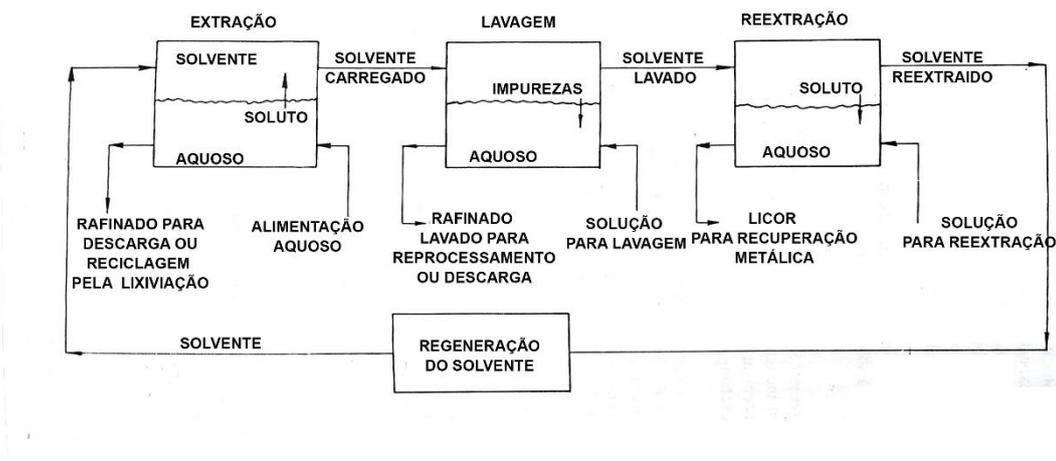


Figura 4. Fluxograma geral de extração por solventes, adaptado [18].

3.4.1 Variáveis De Interesse

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

A fim de se obter a situação ideal, onde o metal de interesse se encontra separado dos demais e com elevada pureza, devemos observar diversos fatores dependentes dos acima citados como: porcentagem de extração do metal de interesse, o coeficiente de distribuição e o fator de separação. Assim, podemos determinar a necessidade do uso de múltiplas extrações e ajustar as variáveis iniciais para melhorar o resultado.

Após a extração é possível saber quanto do metal foi transferido para o extratante orgânico e quanto permaneceu na solução aquosa, essa medida é representada pelo coeficiente de distribuição D , o qual é definido pela seguinte fórmula:

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

Sendo a forma mais comum de se avaliar a eficiência do processo de extração e sem levar em consideração a forma como o metal se encontra, quanto maior o valor de D no equilíbrio, maior será a capacidade de extração dos íons do metal por um determinado extratante [19].

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

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

Onde:

V_o = Volume da fase orgânica

V_a = Volume da fase aquosa.

Partindo de (2):

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

Logo:

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

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

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

Quando consideramos que dois metais estão distribuídos entre duas fases imiscíveis - a fase aquosa e a fase orgânica - podemos definir um fator de separação α , que é definido como a razão entre os coeficientes de distribuição dos respectivos

metais e expressa se extração de dois metais contidos em um mesmo licor será seletiva. Os valores elevados do fator de separação indicam a possibilidade de realização de uma extração seletiva dos metais e quanto menor esse valor, significa um aumento no grau de dificuldade em se realizar a separação [20]. Essa extração seletiva de dois metais contidos em um mesmo licor pode então ser expressa pela seguinte equação:

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

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

O fator de enriquecimento E , é dado por:

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

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

$$= \alpha * \frac{D_b + \frac{V_a}{V_o}}{D_a + \frac{V_a}{V_o}} \quad (10)$$

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

Quando $V_a/V_o=1$:

$$\begin{array}{l} \text{Porcentagem do metal } a \\ \text{transferido para a fase orgânica} \end{array} = \frac{5}{5+1} \times 100 = 83,33\% \quad (11)$$

$$\begin{array}{l} \text{Porcentagem do metal } b \\ \text{transferido para a fase orgânica} \end{array} = \frac{1}{1+1} \times 100 = 50\% \quad (12)$$

$$E = \frac{83,33}{50} = 1,67 \quad (13)$$

Quando $V_a/V_o=2$:

$$\begin{array}{l} \text{Porcentagem do metal } a \\ \text{transferido para a fase orgânica} \end{array} = \frac{5}{5+2} \times 100 = 71,43\% \quad (14)$$

$$\begin{array}{l} \text{Porcentagem de } b \text{ transferido} \\ \text{para a fase orgânica} \end{array} = \frac{1}{1+2} \times 100 = 33,33\% \quad (15)$$

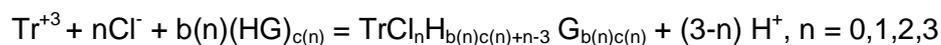
$$E = \frac{71,43}{33,33} = 2,14 \quad (16)$$

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

3.4.2 Físico-Química da Extração Por Solventes

A carência de dados e informações não nos permite prever o comportamento dos sistemas de extração. Essa falta de informações é ainda mais notável quando trabalhamos com polieletrólitos concentrados, que são os mais comuns nos experimentos com extração por solventes.

A reação de extração por solventes para terras-raras em meio ácido (HCl) pode ser representada da seguinte forma [21, 22]:



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

HG = Extratante

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

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

$$\Delta G = 0 \quad (16)$$

$$\mu_{a_i} = \mu_{o_i} \quad (17)$$

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

$$\left(\frac{\partial G_{mistura}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_{a_i} \quad (18)$$

Levando em consideração um soluto i puro com concentração C_{a_i} , pode-se definir um potencial químico padrão $\mu_{a_i}^0$. Se considerarmos uma condição de diluição infinita, podemos exprimir o potencial químico através da seguinte equação:

$$\mu_{a_i}^0 = \lim \mu_{a_i} - RT \ln C_{a_i} \quad (19)$$

Como

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

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

$$\mu a_i = \mu a_i^0 + RT \ln C a_i \quad (21)$$

$$\mu o_i = \mu o_i^0 + RT \ln C o_i \quad (22)$$

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

$$P = \frac{C a_i}{C o_i} \quad (23)$$

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

$$P = \exp\left(\frac{\mu a_i^0 - \mu o_i^0}{RT}\right) \quad (24)$$

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

A constante P é definida como o valor de D quando a concentração do soluto tende a zero e são desconsideradas quaisquer outras interações. No caso de soluções não ideais de espécies iônicas, situação em que trabalhamos, as interações entre os solutos não podem ser ignoradas e são expressas por "funções de excesso" [21].

Isso implica numa componente extra na equação (20):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + \mu_i^E \quad (25)$$

Levando em consideração essas equações podemos interpretar de forma parcial o que acontece experimentalmente. Porém devido à falta de dados para soluções concentradas, principalmente de terras-raras, e pela perda da capacidade preditiva da termodinâmica de sistemas ideais, pois trabalhamos com sistemas reais, essa abordagem, de modelos ideais de extração, é comprometida [23].

4. Materiais e Métodos

4.1 Planejamento de Experimentos

O planejamento de experimentos é uma ferramenta estatística para determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de determinado processo. Dos ganhos que representam para o processo, destacam-se: a redução do tempo, redução do custo operacional e a melhoria no rendimento [24, 25].

É uma alternativa usada para se definir um teste ou uma série de testes, onde serão realizadas alterações planejadas nas variáveis de entrada e observadas os efeitos dessas alterações na variável de saída, conhecida como resposta.

No presente trabalho foi realizado um planejamento fatorial com ponto central e configuração do tipo “cubo+estrela”, que é a classe de planejamento mais utilizada para ajustar os modelos que compreendam efeitos de primeira ordem (linear), de interação e de segunda ordem (quadrático). As variáveis de entrada são: a concentração do licor de terras-raras, a concentração do extratante orgânico D2EHPA, o pH e a razão dos volumes das fases aquosa e orgânica A/O. E a variável de saída

ou variável resposta é o fator de separação entre os elementos investigados, lantânio e o praseodímio.

Usando o software Statistica® foi possível gerar uma série de 26 testes que estão representados na Tabela 5. Os testes 25 e 26 são os pontos centrais.

Tabela 5. Tabela de planejamento de experimentos para os testes de extração por solventes.

Teste	[TR] (g/l)	[D2EHPA] (mol/l)	pH	A/O
1	12,95	1,0	1,0	1/1
2	12,95	1,0	1,0	3/1
3	12,95	2,0	1,0	1/1
4	12,95	2,0	1,0	3/1
5	12,95	1,0	2,4	1/1
6	12,95	1,0	2,4	3/1
7	12,95	2,0	2,4	1/1
8	12,95	2,0	2,4	3/1
9	25,89	1,0	1,0	1/1
10	25,89	1,0	1,0	3/1
11	25,89	2,0	1,0	1/1
12	25,89	2,0	1,0	3/1
13	25,89	1,0	2,4	1/1
14	25,89	1,0	2,4	3/1
15	25,89	2,0	2,4	1/1
16	25,89	1,5	2,4	3/1
17	6,48	1,5	1,7	2/1
18	32,36	1,5	1,7	2/1
19	19,42	1,5	0,3	2/1
20	19,42	1,5	3,1	2/1
21	19,42	0,5	1,7	2/1
22	19,42	2,5	1,7	2/1
23	19,42	1,5	1,7	1/2
24	19,42	1,5	1,7	4/1
25 (C)	19,42	1,5	1,7	2/1
26 (C)	19,42	1,5	1,7	2/1

Os valores mínimos e máximos de cada variável investigada são os pontos estrelas obtidos no planejamento de experimentos e os demais valores intermediários correspondem aos três níveis do experimento. No caso das variáveis [D2EHPA], pH e a relação A/O, os valores desses três níveis foram escolhidos baseados em dados da literatura [24].

Para a realização dos testes, foi preparada uma amostra de solução aquosa que não causasse problemas operacionais indesejáveis durante a extração, como a formação de terceira fase ou fases miscíveis. Adicionalmente, foi preparada uma solução orgânica que atuasse como um solvente de boa seletividade.

A solução aquosa de alimentação foi preparada a partir da dissolução dos óxidos de lantânio e praseodímio puros em HCl à quente, cedidos pela Pacific Industrial Development Corp (PIDC), com concentração desses elementos igual a 32,36 g/L, pois esta é a maior concentração obtida no planejamento de experimentos (Tabela 6), correspondente ao ponto estrela. A solução de concentração igual a 25,89 g/L foi baseada na composição química do licor da monazita isento de cério tendo [TRtotais] igual a 50g/L descrito no relatório da NUCLEMON, onde contém 21,02 g/L de óxido de lantânio e 4,87 g/L de óxido de praseodímio. Essa concentração foi dividida pela metade, de onde se obteve 12,95 g/L e a concentração igual a 19,42 corresponde a concentração intermediária, que correspondem aos 3 níveis do planejamento. A concentração de 6,48 g/L, assim como a de 32,36 g/L, foi obtida no planejamento de experimentos e também representa o ponto estrela. Todas as soluções de concentrações inferiores à concentração de valor máximo foram preparadas a partir da diluição da solução de alimentação com água destilada.

A solução orgânica foi preparada diluindo-se o agente extratante D2EHPA, fornecido pela RHODIA, em isoparafina fornecida pela Ypiranga, com concentrações diferentes para cada ensaio.

Os experimentos de extração foram realizados em bécheres, onde foram adicionadas alíquotas de soluções clorídricas do licor de TR contendo diferentes metais, em diferentes concentrações e, posteriormente, adicionou-se HCl em cada recipiente, sob agitação constante em um agitador mecânico da marca IKA, modelo C-MAG HS7 S32, com o objetivo de alcançar o pH de trabalho indicado na tabela de experimentos. Após a estabilização da solução aquosa, foram adicionadas alíquotas da solução orgânica, que consistia do extratante D2EHPA diluído em isoparafina, onde se promoveu a mistura das fases, respeitando a relação volumétrica aquoso/orgânico A/O. A frequência de agitação foi ajustada para 220 rotações por minuto; o tempo de contato adotado foi de 5 minutos, determinado previamente como suficiente para o alcance do equilíbrio. Após esse tempo de contato, o sistema foi colocado num funil separador, permanecendo em repouso por 40 minutos e as fases foram separadas em seguida. As soluções aquosas, iniciais e após o contato dos testes, foram encaminhadas para análise química.

5. Resultados e Discussões

Dos 26 testes realizados com duplicatas, dois foram retirados da análise, visto que os resultados obtidos não representaram repetibilidade confiável. Sendo assim, foram levados em consideração 24 ensaios com duplicatas como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Planejamento de experimentos para os testes de extração por solventes.

Teste	[TR] (g/l)	[D2EHPA] (mol/l)	pH	A/O
1	12,95	1,0	1,0	1/1
2	12,95	1,0	1,0	3/1
3	12,95	2,0	1,0	1/1

4	12,95	2,0	1,0	3/1
5	12,95	1,0	2,4	1/1
6	12,95	1,0	2,4	3/1
7	12,95	2,0	2,4	1/1
8	12,95	2,0	2,4	3/1
9	25,89	1,0	1,0	1/1
10	25,89	1,0	1,0	3/1
11	25,89	2,0	1,0	1/1
12	25,89	2,0	1,0	3/1
13	25,89	1,0	2,4	1/1
14	25,89	1,0	2,4	3/1
15	25,89	2,0	2,4	1/1
16	6,48	1,5	1,7	2/1
17	32,36	1,5	1,7	2/1
18	19,42	1,5	0,3	2/1
19	19,42	1,5	3,1	2/1
20	19,42	2,5	1,7	2/1
21	19,42	1,5	1,7	1/2
22	19,42	1,5	1,7	4/1
23	19,42	1,5	1,7	2/1
24	19,42	1,5	1,7	2/1

A figura 5 mostra os efeitos de todas as variáveis estudadas e suas possíveis interações tendo como variável resposta o fator de separação Pr-La. Dentre elas, verificamos que seis das variáveis estão além do valor de 90% de significância e podem ser consideradas relevantes. Na figura 5 é possível verificar o gráfico de Pareto que mostra os efeitos das principais variáveis de trabalho, sendo que a mais importante é a relação A/O que tem um valor de 4,11 e está dentro do intervalo de 90% de confiança. Esse valor é estatisticamente informado pelo software Statistica®

que mostra que essa variável deve ser considerada para um futuro desenvolvimento de uma equação preditiva. O valor positivo para a variável representa um aumento da variável resposta, visto que quanto maior o valor da relação A/O, maior será o fator de separação, ou seja, uma maior quantidade da solução aquosa melhora a seletividade. Isso é verdade porque teremos mais Pr disponível para ser extraído e ao mesmo tempo uma menor quantidade de orgânico significa um menor quantidade de D2EHPA disponível para extrair o lantânio excedente.

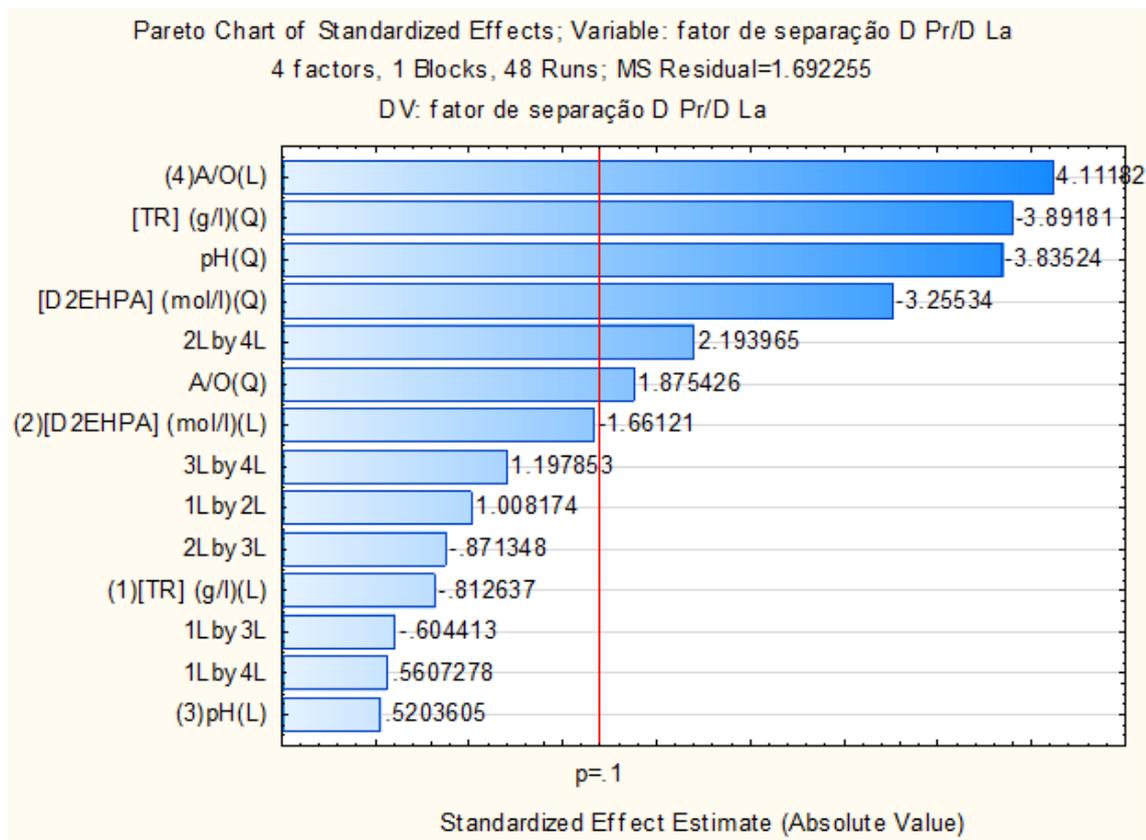


Figura 5. Gráfico de Pareto representativo para a relação entre o fator de separação La-Pr.

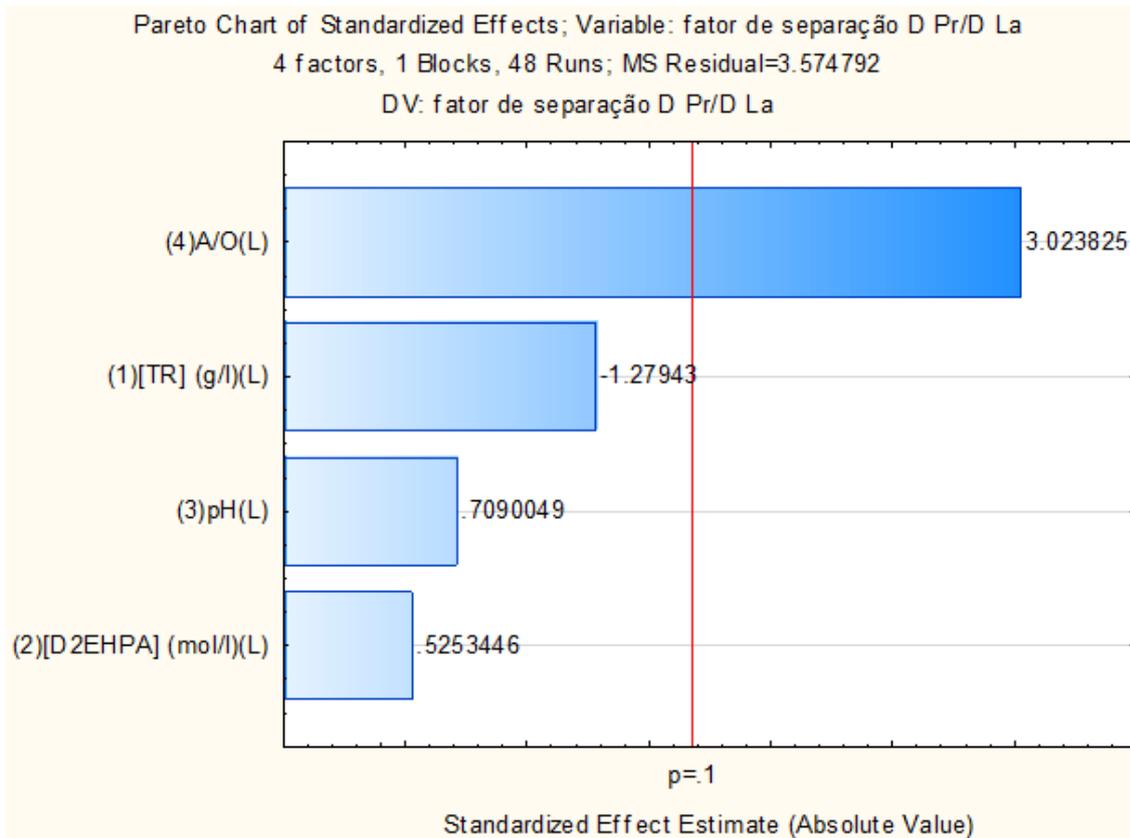


Figura 6. Efeitos das variáveis principais estudadas tendo como variável resposta o fator de separação Pr-La.

De acordo com o gráfico da figura 6 é possível verificar a importância das variáveis A/O, concentração de terras raras e pH. Dessa forma, foram levantados diagramas tridimensionais, chamados curvas de superfície de resposta (Figuras 7 e 8), que representam os efeitos dessas variáveis no fator de separação La-Pr. Notamos mais uma vez a relevância da razão A/O e da concentração de terras-raras na extração. A figura 6 evidencia a tendência do fator de separação ser maior conforme aumentamos a razão entre as fases à valores médios da concentração de TRs. Assim como na figura 8 foi observado que são obtidos maiores valores para o fator de separação a medida que cresce a relação A/O, ou seja, observa-se uma tendência mais linear como mostrado na figura 5 e o pH apresenta tendência quadrática como mostrado no diagrama de Pareto da figura 5.

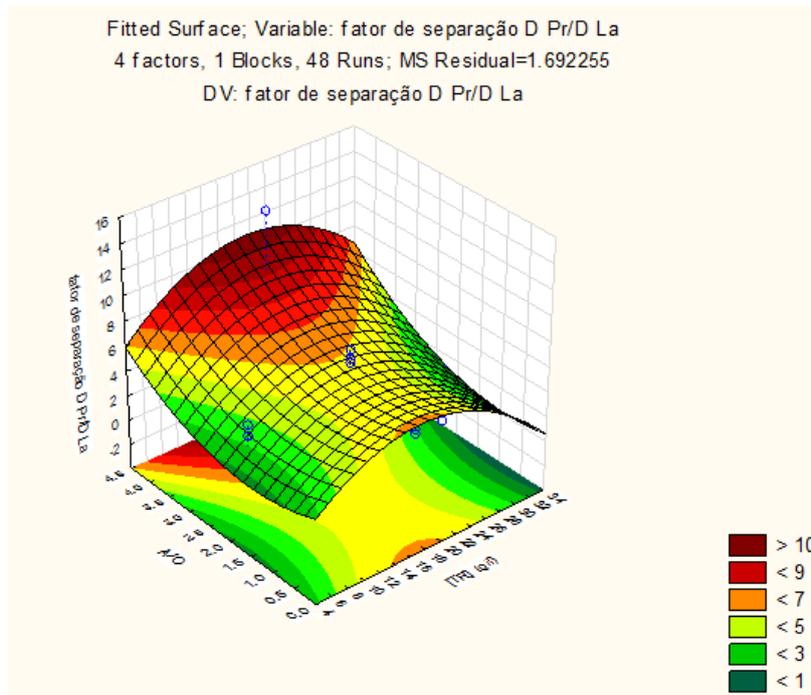


Figura 7. Gráfico tridimensional da influência da razão A/O e da concentração de elementos no fator de separação.

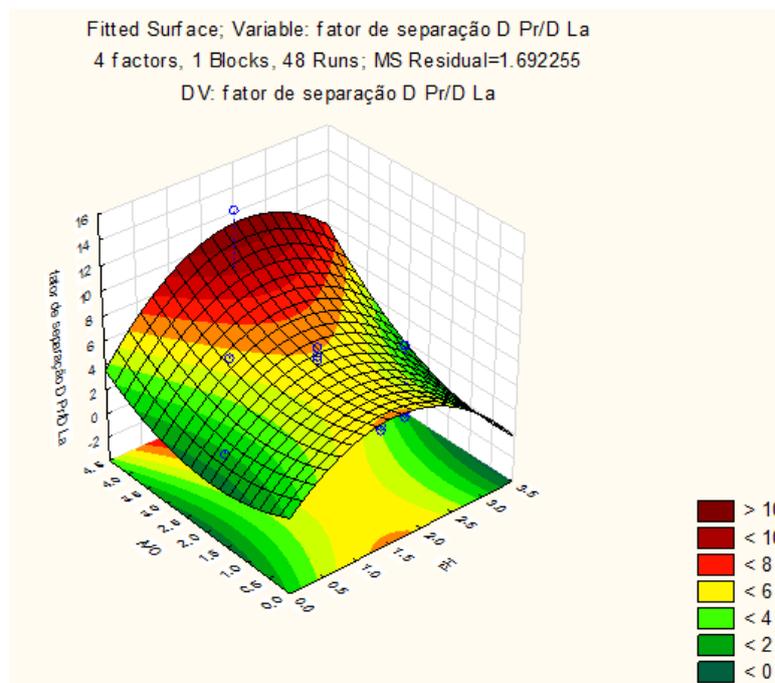


Figura 8. Gráfico tridimensional da influência da razão A/O e do pH no fato de separação.

A partir dos dados obtidos no tratamento estatístico realizado no software Statistica®, foi possível gerar uma tabela (Tabela 7) com a estimativa dos efeitos para o modelo de interações lineares, quadráticas e múltiplas, bem como uma equação que representasse o fator de separação entre os dois metais trivalentes, onde os coeficientes dessa equação foram obtidos dos dados contidos na coluna “Coeff” dessa mesma tabela:

$$\alpha_{La}^{Pr} = DPr/DLa = 5.75 - 0.20[TR] - 0.84[TR]^2 + 0.73[D2EHPA] - 1.90[D2EHPA]^2 + 0.12 \text{ pH} - 0.83\text{pH}^2 + 1.04 \text{ A/O} + 0.50 (\text{A/O})^2 + 0.37[TR] [D2EHPA] - 0.15[TR]\text{pH} + 0.14[TR]\text{A/O} - 0.32[D2EHPA]\text{pH} + 0.81[D2EHPA]\text{A/O} + 0.30 \text{ pHA/O} \quad (26)$$

Após a análise dos valores contidos na Tabela 7 foi possível identificar as variáveis de maior relevância nos experimentos, ou seja, as variáveis que apresentaram 90% de significância, que estão em destaque em vermelho. Sendo assim, a equação geral (equação 26) passa a ser reduzida para a seguinte forma:

$$\alpha_{La}^{Pr} = DPr/DLa = 5.75 - 0.84[TR]^2 - 1.90[D2EHPA]^2 - 0.83\text{pH}^2 + 1.04 \text{ A/O} + 0.50 (\text{A/O})^2 + 0.81[D2EHPA]\text{A/O} \quad (27)$$

Assim, considera-se a equação 27 como ponto de partida para definição de mais testes para melhoria da resolução de predição da variável α_{La}^{Pr} .

Tabela 7. Efeitos estimados para levantamento de uma equação representativa para o processo de separação La-Pr retirados do software Statistica®.

Effect Estimates; Var.:fator de separação D Pr/D La; R-sqr=.71472; Adj.:.59369 (Spreadsheet1) 4 factors, 1 Blocks, 48 Runs; MS Residual=1.692255 DV: fator de separação D Pr/D La										
Factor	Effect	Std.Err.	t(33)	p	-90.% Cnf.Limt	+90.% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-90.% Cnf.Limt	+90.% Cnf.Limt
Mean/Interc.	5.7558	0.6033	9.5394	0.00000	4.7347	6.7769	5.7558	0.60337	4.73474	6.77698
(1)[TR] (g/l)(L)	-0.3960	0.4873	-0.8126	0.42225	-1.2209	0.4287	-0.1980	0.24369	-0.61046	0.21438
[TR] (g/l)(Q)	-1.6871	0.4335	-3.8918	0.00045	-2.4207	-0.9534	-0.8435	0.21675	-1.21037	-0.47673
(2)[D2EHPA] (mol/l)(L)	-1.4655	0.8822	-1.6612	0.10614	-2.9586	0.0274	-0.7327	0.44112	-1.47933	0.01374
[D2EHPA] (mol/l)(Q)	-3.8000	1.1673	-3.2553	0.00262	-5.7755	-1.8244	-1.9000	0.58365	-2.88776	-0.91224
(3)pH (L)	0.2536	0.4873	0.5203	0.60628	-0.5712	1.0784	0.1268	0.24369	-0.28561	0.53923
pH (Q)	-1.6625	0.4335	-3.8352	0.00053	-2.3962	-0.9289	-0.8312	0.21675	-1.19811	-0.46447
(4)A/O(L)	2.0914	0.5086	4.1118	0.00024	1.2306	2.9521	1.0457	0.25431	0.61531	1.47609
A/O(Q)	0.9823	0.5237	1.8754	0.06960	0.0958	1.8687	0.4911	0.26188	0.04794	0.93435
1L by 2L	0.7463	0.7403	1.0081	0.32070	-0.5065	1.9993	0.3731	0.37016	-0.25326	0.99965
1L by 3L	-0.2983	0.4935	-0.6044	0.54970	-1.1335	0.5369	-0.1491	0.24677	-0.56680	0.26848
1L by 4L	0.2767	0.4935	0.5607	0.57877	-0.5585	1.1120	0.1383	0.24677	-0.27926	0.55601
2L by 3L	-0.6450	0.7403	-0.8713	0.38986	-1.8980	0.6078	-0.3225	0.37016	-0.94901	0.30391
2L by 4L	1.6242	0.7403	2.1939	0.03538	0.3713	2.8772	0.8121	0.37016	0.18568	1.43859
3L by 4L	0.5912	0.4935	1.1978	0.23950	-0.2440	1.4264	0.2956	0.24677	-0.12203	0.71324

A partir da tabela anterior, foi plotado um gráfico (Figura 9) de verificação dos valores experimentais versus os valores preditos pelo modelo matemático desenvolvido. O eixo da abscissa representa os resíduos observados e o das ordenadas são os valores normais esperados. Observa-se que os valores observados e esperados convergem para linearidade, estão concentrados próximos à linha central com 90% de confiança. O coeficiente de correlação com valor 0,714 indica um bom ajuste como ponto de partida para os dos dados experimentais. É evidente que mais ensaios são necessários para otimização do modelo matemático.

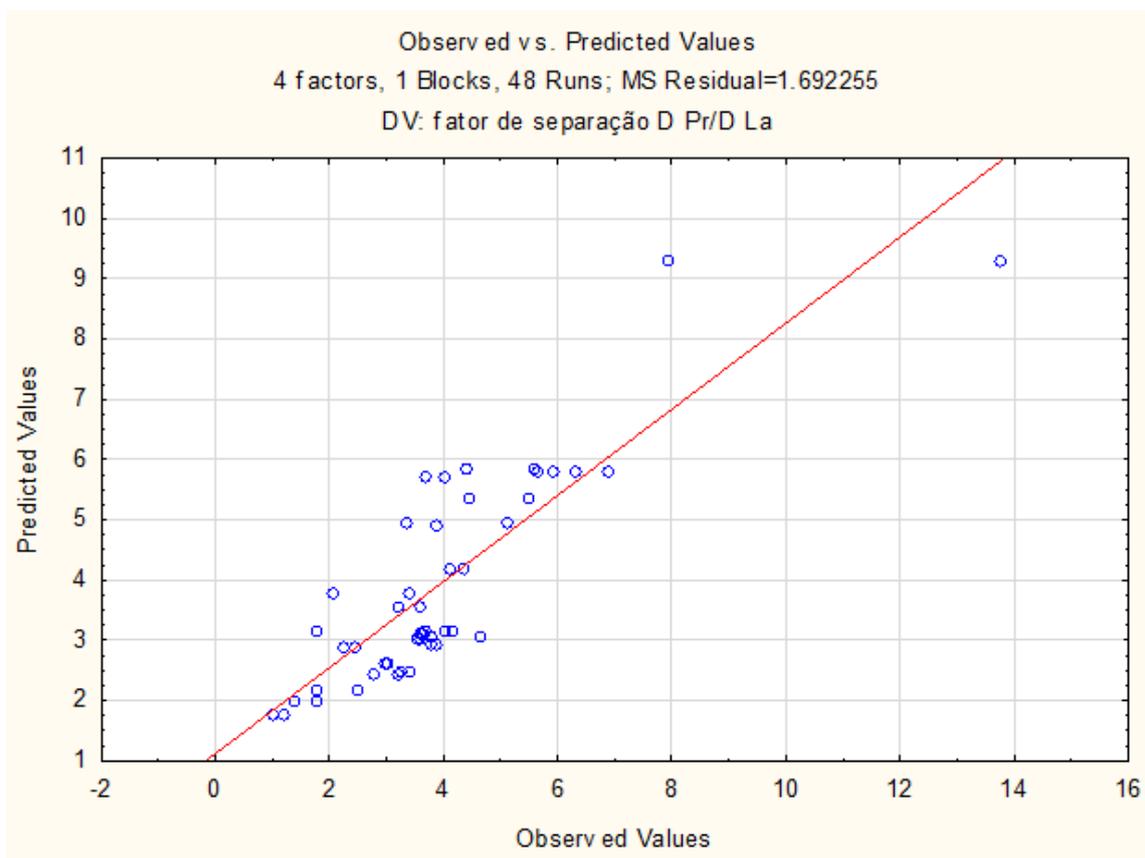


Figura 9. Gráfico de verificação dos valores experimentais versus os preditos pelo modelo matemático desenvolvido.

Utilizando-se a equação 27 procuraram-se os melhores valores das variáveis, dentro dos intervalos estudados para um máximo valor da razão entre os coeficientes de distribuição. Com base nos dados analíticos foi possível calcular a média dos coeficientes de distribuição (D) para os 24 testes com duplicatas de ambos os metais (Tabela 8). Uma vez que o fator de separação entre o praseodímio e o lantânio é representado pela razão entre os coeficientes de distribuição (D) desses dois metais (Equação 28), é possível notar que o praseodímio possui maiores valores de D se comparado ao lantânio, ou seja, a extração do praseodímio foi mais efetiva.

$$\alpha_{La}^{Pr} = \frac{D_{Pr}}{D_{La}} \quad (28)$$

Tabela 8. Valores do coeficiente de distribuição (D) dos testes de extração La e Pr.

Teste	D_{La}	D_{Pr}	Teste	D_{La}	D_{Pr}
1	1,94	6,63	13	2,32	7,71
2	1,21	4,10	14	1,49	4,46
3	4,00	15,65	15	19,74	44,61
4	3,56	13,77	16	14,97	62,77
5	4,04	17,09	17	7,21	8,14
6	2,15	9,19	18	0,83	1,29
7	20,51	48,21	19	2,83	10,88
8	5,67	26,70	20	3,01	10,88
9	1,62	4,86	21	0,90	3,44
10	1,76	5,23	22	0,30	3,00
11	0,94	3,34	23	0,56	3,60
12	0,72	3,55	24	0,62	3,72

A tabela 9 mostra os valores mínimos e máximos utilizados no experimento e os valores críticos obtidos, ou seja, os valores ideais ao sucesso do modelo obtidos a partir da equação 27.

Tabela 9. Valores ótimos para obtenção dos maiores valores de α_{La}^{Pr} .

Fator de separação $\alpha_{La}^{Pr} = 5,54$			
Variáveis	Variável mínima	Valor crítico	Variável máxima
[TR] (g/l)	6,48	17,70	32,36
[D2EHPA] (mol/l)	1,00	1,46	2,50
pH	0,30	1,73	3,10
A/O	0,50	1,27	4,00

6. Conclusão

Após discussão dos resultados desse trabalho foi possível concluir que:

É possível extrair os elementos de TRs, La e Pr em meio clorídrico utilizando o extratante D2EHPA diluído em isoparafina;

Foi possível observar em todos os ensaios realizados a preferência de extração do Pr em comparação ao La. Isso provavelmente se deve a preferência do extratante, de natureza ácida, ao elemento de terra rara de maior peso atômico.

Foram realizados testes para observância do efeito das variáveis de processo, pH, A/O, [TR], [D2EHPA] em função do fator de separação Pr-La. Para tal, foi experimentada a aplicação da metodologia de planejamento de experimentos. Como resultado, um modelo matemático foi proposto de forma a representar matematicamente o fator de separação pesquisado em função das variáveis descritas.

Foram demonstrados que a variável A/O, sua combinação linear [D2EHPA].A/O e as variáveis quadráticas [TR]², [D2EHPA]², pH² e (A/O)² eram mais importantes ou influentes no processo de extração por solventes dos ETRs testados. Os resultados apresentados tanto de coeficiente de correlação quanto do diagrama de valores observados versus os preditos para a variável resposta mostram uma tendência favorável para a equação encontrada. No entanto, testes suplementares devem ser realizados com o objetivo de otimizar o a equação representativa.

Como conclusão indireta do trabalho foi possível aprender, treinar e verificar a possibilidade de utilização da ferramenta Statistica® e dos métodos de planejamento de experimento como auxiliares nos processos de desenvolvimento e otimização de operações unitárias em hidrometalurgia.

O melhor valor do fator de separação encontrado $\alpha_{La}^{Pr} = 5,54$ está de acordo com o valor encontrado na literatura $\alpha_{La}^{Pr} = 5,4$ [17].

Estudos futuros devem ser realizados com o extratante D2EHPA, com o objetivo de otimizar a separação dos dois elementos investigados. Além disso, dar continuidade ao estudo da separação dos elementos de terras-raras, investigar a separação do praseodímio (Pr) e do neodímio (Nd), bem como a separação dos elementos leves-médios da série dos lantanídeos.

7. Referências Bibliográficas

- [1] ANDRADE, R.H.P.; Terras Raras - Sumário Mineral, 2010. Departamento Nacional de Produção Mineral.
- [2] <http://noticias.terra.com.br/ciencia/sustentabilidade>. Alheio a riscos, Brasil quer retomar extração de terras-raras. [Online] 2013. [Acessado em: 05/05/14].
- [3] Terras Raras: Estratégia para o futuro. Revista Em Discussão! Revista de audiências públicas do Senado Federal – Ano 4, nº17. Setembro, 2013.
- [4] Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013.
- [5] LAPIDO-LOUREIRO, F.E.; O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras/ Francisco Eduardo Lapidou-Loureiro, Ronaldo Luiz C. dos Santos (Ed.) – Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013. 216.: II.
- [6] Uso de agrotóxicos: controle da aplicação correta é o grande desafio. Revista Vértice, CREA-Minas. Nº11. Abril/Maio/Junho, 2012.
- [7] ABRÃO, A.; Química e Tecnologia das Terras Raras. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- [8] DE MORAIS, C.A.; Fracionamento de Terras Raras com obtenção de produtos de elevada pureza. Tese de Doutorado/UFMG. Junho, 2002.
- [9] CALDAS, L.S.; Seleção de extratante para extração de Gadolínio e Európio em meio clorídrico. Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2013.
- [10] MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C.; Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. Instituto de Química, Universidade de São Paulo/SP. Quim. Nova, Vol. 28, No. 1, 111-117, 2005.
- [11] LIMA, P.C.R.; Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil. Câmara dos Deputados – Consultoria Legislativa, Fevereiro/2012

- [12] Geology.com. Rare Earth Elements. [Acessado em 16/07/14].
<http://geology.com/articles/rare-earth-elements/>
- [13] Royal Society of Chemistry. Periodic Table – Lanthanum. [Online] 2014.
[Acessado em 07/07/14]. <http://www.rsc.org/periodic-table/>
- [14] FERNANDES, M.V.S.; Influência do lantânio sobre a porosidade e a acidez de uma vermiculita mesoporosa e sua importância na adsorção de dióxido de carbono. Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2010.
- [15] Metall.com. Lanthanum. [Online] 2014. [Acessado em: 07/07/14].
<http://www.metall.com.cn/la.htm>.
- [16] RITCEY, G.M e ASHBROOK, A.W. Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy. Part I. N.York : Elsevier Science Publishers, 1984.
- [17] MORAIS, C.A.; CIMINELLI, V.S.T.; Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. Department of Metallurgical and Materials Engineering, Federal University of Minas Gerais. Hydrometallurgy n.73, p. 237-244. Elsevier. 2014.
- [18] GUPTA, C.K. e MUKHERJEE, T.K. Hydrometallurgy in Extraction Processes. V.1 Boca Raton : CRC Press, 1990.
- [19] HABASHI, F. Textbook of Hydrometallurgy (second edition). Quebec : Laval University, 1999.
- [20] BROWN, C.G.; SHERRINGTON, L.G. Solvent Extraction Used in Industrial Separation of Rare Earths. J. Chem. The. Biotechnol, 1979, n.29, p. 193-203.
- [21] MARCUS, Y. e KERTES, A.S.; Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. London : John Wiley & Sons, 1969

[22] ROZEN, A. M. Problems in the Physical Chemistry of Solvent Extraction. Solvent Extraction Chemistry, 1967.

[23] SOARES, P.S.M. Estudo Preliminar do Fracionamento de Terras Raras Médias e Pesadas em Grupos com Extração por Solventes, 1994.

[24] SOUSA JUNIOR, C. S., NASCIMENTO, M., MASSON. I. O. C., Cunha, O. G. C., 2010. Equilibrium study for manganese extraction in sulfate media with D2EHPA in isoparaffin (17/21). Hydrometallurgy 103, 114-117.

[25] CALADO, V., MONTGOMERY, D.C.; Planejamento de Experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003.