

Série Tecnologia Mineral

Separação de Terras-Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados

Ysrael Marrero Vera

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Separação de Terras Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Celso Pansera

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Emília Maria Silva Ribeiro Curi

Secretária-Executiva

Kayo Julio Cesar Pereira

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração

Cosme Antonio de Moraes Regly

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN 0103-7382

ISBN – 978-85-8261-040-4

STM - 94

Separação de Terras Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados.

Ysrael Marrero Vera

Eng. Químico, D. Sc. em Metalurgia e Ciências dos
Materiais. Pesquisador Adjunto do CETEM/MCTI.

CETEM/MCTI

2015

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Marisa Bezerra de Mello Monte

Editora

Claudio Luiz Schneider

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto (CETEM), Fernando A. Freitas Lins (CETEM), Regina Coeli C. Carrisso, (CETEM), Reiner Neumann (CETEM), Ronaldo Luiz C. dos Santos (CETEM), Achilles Junqueira B. Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino R. de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da S. Ramos (CVRD), Mário Rui M. Leite (IGM-PORTUGAL) e Mauício L. Torem (PUC-RIO).

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

João Henrique de Castro Rocha

Programação Visual

Valéria Cristina de Souza

Editoração Eletrônica

Andrezza Milheiro

Revisão

Vera, Ysrael Marrero

Separação de terras raras a partir da extração por solvente: revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados / Ysrael Marrero Vera. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2015.

57p.: il. (Série Tecnologia Mineral, 94)

1. Elementos de terras-raras. 2. Extração por solventes. 3. Ácidos organofosforados. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Título. III. Série.

SUMÁRIO

RESUMO _____	7
ABSTRACT _____	8
1 INTRODUÇÃO _____	9
2 METODOLOGIAS PARA SEPARAR ELEMENTOS DE TERRAS RARAS _____	12
2.1 Extração por Solvente _____	13
2.2 Fundamentos Teóricos sobre os Extratantes Ácidos Organofosforados _____	16
2.3 Aplicação dos Extratantes Organofosforados na Separação dos ETRs _____	29
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS _____	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	52

RESUMO

Os elementos de terras-raras (ETRs), pelas suas singulares propriedades físicas e químicas, ocupam um papel importante no nosso dia a dia, fazendo parte de um variado número de artefatos, de celulares até supercondutores. O Brasil, atualmente, depende da China para a importação destes elementos. A maior parte das importações brasileiras é destinada à fabricação de catalisadores utilizados no craqueamento do petróleo, vidros e cerâmicas; e às indústrias consumidoras indiretas como, as fabricantes de motores e turbinas eólicas. Em um futuro próximo, o Brasil deve aumentar o consumo de terras-raras em virtude do aumento da produção de energia a partir de fontes renováveis, do aumento da capacidade de refino de hidrocarbonetos, do aumento da produção automotiva e da possível produção de telas de alta definição de aparelhos eletrônicos. Dependendo das exportações chinesas das terras-raras é considerado prática não segura, pois em 2010 os chineses reduziram em aproximadamente 30% suas exportações para o mundo, provocando a disparada dos preços devido à alta procura e menor oferta. Em um cenário como este, fica clara a importância de ter o conhecimento para produzir estes elementos. É na etapa de separação e purificação das terras-raras que a extração por solventes (SX) exerce um papel fundamental, pois esta técnica permite a separação destes elementos e apresenta uma série de vantagens em comparação com outras técnicas de separação. Nesta série é apresentada uma revisão dos trabalhos publicados nos últimos dez anos, considerados mais relevantes, abordando a separação dos elementos de terras-raras por meio da técnica de extração por solventes, empregando os extratantes mais importantes para a separação dos elementos de terras-raras: os extratantes ácidos organofosforados.

Palavras-chave

Elementos de terras-raras, extração por solvente, ácidos organofosforados.

ABSTRACT

Due to their unique physical and chemical properties the rare earth elements have an important role for everyday life, making part of many items from mobile phones to superconductors. Nowadays, Brazil depends on imported rare earth elements from China. The vast majority of imports are destined for manufacture of catalyst for cracking of petroleum, ceramics, glass coloring, and the wind turbines and engines manufacturers. In the near future the consumption of rare earths elements in Brazil should increase as a result of energy production from renewable energy sources, increase of the refineries' capacity, increase of automotive production and possible production of high-resolution displays of electronic devices. To rely on rare earths imports from China is not considered safe practice because in 2010 the Chinese reduced by approximately 30% exports to other countries, causing a surge in prices due to higher demand and lower supply. In this scenario, the importance of having the knowledge to produce these elements is clear. It is in the separation and purification steps that the solvent extraction technique plays a paramount role because solvent extraction allows efficient rare earths separation and offers a number of advantages over other separation techniques. In this work a comprehensive review is presented, including the most important studies published in last ten years about separation of rare earths by solvent extraction using the most important extractants in rare earth separation; the organophosphoric acid extractants.

Keywords

Rare earth elements, solvent extraction, organophosphoric acid extractants.

1 | INTRODUÇÃO

Embora nos dias de hoje, no Brasil, se produz muito pouco dos elementos de terras-raras (ETRs), uma situação diferente era a de meados do século passado quando o Brasil era líder mundial junto com a Índia neste mercado. A estatização nos anos 60 das minas e da Orquima – empresa que produzia as terras-raras – faz iniciar o lento desmonte da cadeia produtiva de terras-raras no Brasil. Naquela época, estes elementos não tinham o número de aplicações que foram descobertas com o passar do tempo (WESTIN, 2013; ROCIO *et al.* 2012).

As aplicações dos elementos de terras-raras são a chave que explica a intensificação do interesse por eles – particularmente sua relação com as tecnologias relacionadas à produção de energia limpa, que inevitavelmente serão as formas futuras de produção de energia. Alguns exemplos neste sentido são: os ETRs estão presentes nos painéis fotovoltaicos que produzem energia elétrica a partir da energia solar, nos ímãs superpotentes usados nos sistemas de geração de energia elétrica a partir das correntes eólicas, nas células de combustíveis, nas baterias usadas nos veículos híbridos e elétricos e nas usadas para o armazenamento de energia produzida a partir de fontes renováveis. Além disto, estes elementos estão presentes nos diodos emissores de luz (LEDs) que são dispositivos de baixo consumo de energia (MCLELLAN *et al.* 2013).

Com todas as aplicações recentemente descobertas das terras-raras, tem ocorrido o aumento significativo da demanda deles nos últimos anos. Se em 2010 a demanda foi de 136.100 toneladas, no ano 2015 se prevê que ela chegue a ser de 210.000 toneladas (HUMPHRIES, 2013).

Em meados dos anos 80, anteendo as numerosas aplicações que as terras-raras teriam, a China começou a investir fortemente na produção destes metais. No início do século XXI a China se torna o maior produtor, consumidor e exportador de terras-raras, dominando o mercado (SUMÁRIO MINERAL, 2014).

Com os chineses praticando preços baratos, os outros países produtores se tornaram não competitivos e acabaram fechando as minas e parando de produzir terras-raras. No ano 2010, a China surpreende o mundo quando começa a aplicar uma política de cotas de exportação, o que, associado com a crescente demanda por terras-raras dos países, fez os preços destas dispararem. O Brasil não ficou imune a essa mudança ao se colocar em risco o abastecimento de terras-raras à Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC). A FCC produz os catalisadores usados no processo de craqueamento do petróleo. Com isto, colocou-se em xeque a indústria petrolífera brasileira, um dos motores da nossa economia (WESTIN, 2013).

Como resposta a esta situação, o Brasil e outros países começaram a buscar desenvolver uma cadeia produtiva de terras-raras alternativa e; assim, evita a forte dependência com o mercado chinês. No Brasil e em países como Estados Unidos da América, Japão e na União Europeia, os elementos de terras-raras começaram a ser considerados elementos estratégicos. No Brasil, o Ministério de Minas e Energia (MME), ao elaborar o Plano Nacional de Mineração 2030, incluiu as terras-raras entre as prioridades do país para as próximas duas décadas.

O Ministério de Ciência Tecnologia e Inovação (MCTI) também priorizou a temática das terras-raras definindo como desafio o desenvolvimento e estabelecimento da cadeia produtiva de terras-raras no Brasil, desde a produção de seus óxidos até a sua aplicação em componentes de produtos de alta tecnologia de acordo com o Programa Setorial “Minerais Estratégicos”, pertencente à Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação 2012-2015 (ENCTI, 2012 - 2015).

Assim, essas ações puderam ter um papel preponderante com o objetivo de colaborar com a implantação da cadeia produtiva de terras-raras no país, com ações, a saber: a retomada da capacitação de recursos humanos, da capacitação da infraestrutura laboratorial, das pesquisas e desenvolvimento tecnológico pelas ICTs, como forma de reestabelecer a competência e o domínio tecnológico da produção de elementos de terras-raras no país.

Os elementos de terras-raras aparecem juntos na natureza, em minerais carreadores como a monazita, bastnaesita e xenotima e por isso é mandatório realizar sua separação. É na etapa de separação e purificação das terras-raras que a extração por solventes (SX) tem um papel fundamental. A extração líquido – líquido ou extração por solventes é a técnica de separação mais eficiente e a mais usada nos últimos anos para separar terras-raras. Considerando todo o esforço exposto acima, o objetivo desta série é apresentar uma revisão bibliográfica dos trabalhos publicados na literatura nos últimos dez anos onde foram usados os extratantes organofosforados ácidos para separar os elementos de terras-raras. Desta forma, com este trabalho, se procura colaborar com o desenvolvimento tecnológico no que tange à hidrometalurgia de separação dos ETRs.

2 | METODOLOGIAS PARA SEPARAR ELEMENTOS DE TERRAS-RARAS

Embora os elementos de terras-raras apresentem propriedades químicas semelhantes, existem entre eles algumas diferenças, o que lhes confere a individualidade como elemento. Essas diferenças, quando exploradas, podem levar à separação.

A cristalização e precipitação fracionada, a oxidação-redução, a formação de complexos e a precipitação constituíram-se como alguns dos processos clássicos mais aplicados para a separação dos elementos de terras-raras. Durante um longo período estes processos tiveram amplas aplicações industriais. Contudo, as suas limitações os tornaram obsoletos, na medida em que foram surgindo outros processos mais eficientes, como a troca iônica e a extração por solventes (ABRÃO, 1994).

Na cristalização fracionada, um ou mais de um composto de terras-raras é precipitado pelas mudanças das concentrações dos sais em solução provocado pela evaporação ou mudança da temperatura de uma solução saturada. Se a solubilidade dos compostos diferir, a composição do precipitado formado será diferente da composição da solução original. Enquanto o precipitado que se forma é mais rico no componente menos solúvel, o componente mais solúvel ficará mais enriquecido no licor. Desta forma, são formadas duas fases, cada uma, com composição diferente do licor mãe (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005).

A precipitação fracionada envolve remoção de um ou parte dos elementos da solução pela adição de um agente químico para formar um composto novo menos solúvel. Os elementos que

ainda permanecem em solução podem ser recuperados pela precipitação com o mesmo agente químico ou pela precipitação completa como oxalato, hidróxido ou outro composto. (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005).

A troca iônica consiste na troca de íons entre dois eletrólitos ou entre um eletrólito e um complexo orgânico. É usualmente usada para produzir quantidades relativamente pequenas de terras-raras altamente puras e não é adequada para produzir um grande volume.

A extração por solvente veio a se converter na tecnologia mais apropriada e a que mais tem sido utilizada para separar as terras-raras, devido a sua simplicidade, aplicabilidade em uma ampla faixa de concentração, obtenção de produtos com elevada pureza (MCLELLAN *et al.* 2013). O carregamento da fase orgânica pode ser muito alto ($\sim 180 \text{ g L}^{-1}$) e, portanto, podem ser usadas soluções aquosas com concentrações entre $100 - 140 \text{ g L}^{-1}$ (GUPTA & MUKHERJEE, 1990).

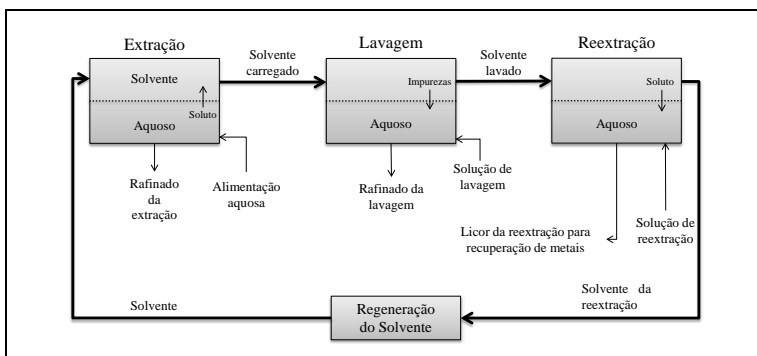
Nas seguintes seções deste trabalho será abordada a extração por solvente com maior detalhamento.

2.1 | Extração por Solvente

A extração por solventes compreende as etapas de extração, lavagem e reextração. Na etapa de extração, a solução aquosa que contém o metal de interesse é colocada em contato com um solvente orgânico. O solvente orgânico e a solução aquosa são imiscíveis. A espécie metálica se distribui entre as duas fases e a extensão da transferência depende da natureza do solvente e das condições de extração escolhidas. Depois da

extração, a fase orgânica, menos densa, se separa da fase aquosa e é colocada em contato com uma solução de lavagem com o objetivo de retirar as impurezas que geralmente são coextraídas junto com o elemento de interesse. Na prática industrial muitas vezes uma solução concentrada e pura do elemento de interesse é usada como solução de lavagem. Finalmente, o solvente orgânico lavado é contatado com uma solução aquosa chamada de solução de re-extração. O processo inverso da extração tem lugar nesta etapa e o metal de interesse é levado de volta para a solução aquosa. O processo de re-extração é comumente realizado com ácido ou base ou uma solução diluída do elemento extraído (GUPTA & MUKHERJEE, 1990).

Depois das etapas de extração, lavagem e reextração, o solvente é regenerado e convertido na forma adequada para a reação de extração. A regeneração é usualmente realizada contatando o solvente com uma solução alcalina ou ácida. Muitas vezes a reextração e a regeneração ocorrem em uma mesma etapa. Um diagrama de blocos geral indicando as diferentes etapas da operação de extração por solvente é mostrado na Figura 1.



Fonte: GUPTA & MUKHERJEE, 1990.

Figura 1. Fluxograma simplificado de uma planta de extração por solvente.

Os extratantes são escolhidos de acordo com o tipo de reação de extração a ser realizada. A classificação dos extratantes é feita de diversas maneiras. Gupta e Mukherjee (1990) classificam os extratantes como trocadores catiônicos (ou extratantes ácidos); trocadores aniônicos (ou extratantes básicos); extratantes neutros ou solvatantes e os extratantes quelantes. Habashi (1970) os agrupa de acordo com a função orgânica da molécula. Ritcey e Ashbrook (1984) adota uma classificação que os separa em: extratantes que formam compostos; extratantes que formam associação de íon e os extratantes solvatantes dos íons metálicos. Na classificação de Ritcey e Ashbrook (1984), dentro do grupo dos extratantes que formam compostos se encontram dois subgrupos: os extratantes ácidos e os extratantes quelantes. Por sua vez, os extratantes ácidos podem ser ácidos organofosforados ou ácidos carboxílicos. No grupo dos extratantes que formam associação de íons se incluem as aminas e os sais quaternários de amônio.

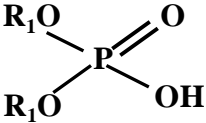
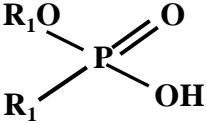
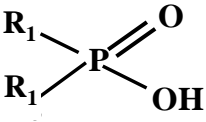
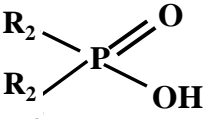
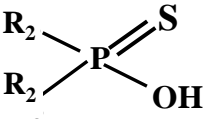
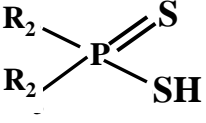
2.2 | Fundamentos Teóricos Sobre os Extratantes Ácidos Organofosforados

Os extratantes ácidos ou trocadores de íons catiônicos realizam a extração dos ETRs por um mecanismo de troca catiônica, no qual o hidrogênio do extratante é trocado pelo cátion metálico.

Os extratantes organofosforados ácidos são separados em: fosfóricos quando contém quatro átomos de oxigênio ligados ao fósforo; fosfônicos quando contém três oxigênios ligados ao átomo de fósforo e os fosfínicos, contendo dois átomos de oxigênio ligados ao átomo de fósforo.

Na Tabela 1 são apresentadas as estruturas químicas dos principais extratantes ácidos organofosforados utilizados para separar os elementos de terras-raras.

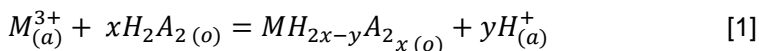
Tabela 1. Estrutura química e nome dos principais extratante ácidos organofosforados.

Extratante	Estrutura
<p>Ácidos fosfóricos: $R_1 = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$, Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (D₂EHPA)</p>	
<p>Ácidos fosfônicos: $R_1 = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$, Ácido 2-etilhexil fosfônico mono-2-etil hexil éster (EHEHPA, HEHEHP, P507, PC88A)</p>	
<p>Ácidos fosfínicos: $R_1 = C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2-$, Ácido di-(2-etilhexil) fosfínico (P229)</p> <p>$R_2 = CH_3(CH_2)_3CH_2CH(CH_3)CH_2-$, Ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil) fosfínico (Cyanex 272)</p>	 
<p>Ácido mono tiofosforado: $R_2 = CH_3(CH_2)_3CH_2CH(CH_3)CH_2-$, Ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil) mono tiofosfínico. (Cyanex 302)</p>	
<p>Ácido di tiofosforado: $R_2 = CH_3(CH_2)_3CH_2CH(CH_3)CH_2-$, Ácido bis-(2,4,4-trimetil-pentil) di tiofosfínico. (Cyanex 301)</p>	

A utilização do D₂EHPA tem algumas vantagens com relação aos extratantes fosfônicos e fosfínicos como: estabilidade química, geralmente boa cinética de extração, alta capacidade de carregamento, uma baixa solubilidade na fase aquosa, versatilidade na extração de vários metais e ampla disponibilidade no mercado. A desvantagem do D₂EHPA é a menor seletividade comparado com o P507 e Cyanex 272, além de ser necessária uma maior concentração de ácido mineral para realizar a reextração (BANDA *et al.* 2012a).

Os extratantes ácidos organofosforados são os mais amplamente usados para a separação de ETRs por SX.

A extração dos ETRs pelo mecanismo de troca catiônica pode ser representada pela equação [1], abaixo:



Na equação anterior H₂A₂ representa o dímero do extratante orgânico e os subscritos (o) e (a) denotam as fases orgânica e aquosa, respectivamente.

O percentual de extração para a fase orgânica de um metal M (% Extração) se determina a partir da equação [2]:

$$\% \text{ Extração} = 100 \times \left\{ \frac{[M]_{i(a)} - [M]_{eq(a)}}{[M]_{i(a)}} \right\} \quad [2]$$

Na equação acima $[M]_{i(a)}$ e $[M]_{eq(a)}$ representam as concentrações de um determinado ETR na fase aquosa antes e depois da extração, no equilíbrio, respectivamente.

O coeficiente de distribuição (D) do metal é a relação entre a concentração do metal na fase orgânica e na fase aquosa no equilíbrio e se calcula a partir da equação [3]:

$$D = \frac{[M]_{eq(o)}}{[M]_{eq(a)}} \quad [3]$$

Na expressão anterior, $[M]_{eq(o)}$ é a concentração do metal na fase orgânica no equilíbrio e se calcula a partir da diferença entre a concentração do metal na fase aquosa antes de depois do equilíbrio.

Quanto mais alto o valor de D , maior é a capacidade de extração do metal para a fase orgânica.

O fator de separação $\beta_{M2/M1}$ entre dois elementos é a medida da seletividade de extração de um elemento com relação a outro e é calculado a partir dos respectivos coeficientes de distribuição como mostra a equação [4]:

$$\beta_{M2/M1} = \frac{D_{M2}}{D_{M1}} \quad [4]$$

Quanto mais diferente da unidade é o valor do fator de separação maior é a seletividade de extração de um elemento em relação a outro.

Um estudo do ponto de vista termodinâmico da extração de um íon metálico por um extratante ácido organofosforado consiste em determinar os valores de variação de entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio do processo. Para isto, é necessário determinar a influência da temperatura sobre o processo de extração.

Nas reações de extração é possível determinar a estequiometria da reação. Isto é possível a partir da determinação da influência na extração da variação da concentração das espécies envolvidas na reação. As espécies envolvidas neste processo são: o íon metálico, o extratante, o íon hidrogênio e, em alguns casos também, algum ânion presente em solução (muitas vezes este ânion é a base conjugada do ácido mineral presente).

A expressão da constante de equilíbrio da equação [1] é representada na equação [5]:

$$K_{ex} = \frac{[MH_{2x-y}A_{2x}][H^+]^y}{[M^{3+}][H_2A_2]^x} \quad [5]$$

Depois de inserir a definição de coeficiente de distribuição D na constante de equilíbrio K_{ex} da reação anterior e aplicando o logaritmo em ambos os lados da equação(5), a equação se transforma na expressão [6]:

$$\log D - ypH = x \log[H_2A_2] + \log K_{ex} \quad [6]$$

Na equação [6] o termo $[H_2A_2]$ representa a concentração do extratante no equilíbrio e pode ser obtida a partir da equação [7]:

$$[H_2A_2] = [H_2A_2]_i - x[(MH_{2x-y}A_{2x})] \quad [7]$$

Na expressão anterior, o termo $[H_2A_2]_i$ é a concentração inicial do dímero do extratante. O número de moléculas que se combinam com o íon metálico para formar o complexo organometálico pode ser determinado a partir de dados experimentais. Para isto, devem ser realizados ensaios de extração variando a concentração de extratante, mantendo o

mesmo valor de pH de equilíbrio e de concentração de inicial do elemento em fase aquosa. Em cada um dos sistemas se determina o valor da concentração de complexo na fase orgânica e os valores de D .

Quando se constrói um gráfico de $\log D - y^*pH$ vs $\log[H_2A_2]$ se obtém uma linha reta com um coeficiente angular igual a x (ver equação [6]). A concentração de equilíbrio do extratante é calculada a partir da equação [7]. Fazendo $x = 0$ nesta equação se determinam os valores de $[H_2A_2]$ para cada ponto experimental. Substituindo estes valores na equação [6], pode-se construir o gráfico de $\log D - y^*pH$ vs $\log[H_2A_2]$ para $x = 0$. Igualmente se constroem os gráficos para $x = 1; 2$ e 3 e se determinam os valores de x a partir do valor do coeficiente angular da reta de cada um dos gráficos obtidos. O gráfico com a reta onde coincida o valor de x empregado para calcular o valor de $[H_2A_2]$ com o valor obtido do coeficiente angular da reta descrita pela equação [6] será o valor do número de moléculas do extratante que se ligam ao íon do elemento. Este método de análise do coeficiente angular é usado para determinar a estequiometria do complexo organometálico extraído.

Além disso, a partir do coeficiente linear da reta do gráfico de $\log D - y^*pH$ vs $\log[H_2A_2]$ pode-se determinar a K_{ex} e, a partir da constante de equilíbrio, a variação de energia livre de Gibbs.

A constante de equilíbrio está em função das concentrações e não das atividades das espécies o que, estritamente falando, é válido no caso das espécies terem comportamento ideal em solução, o que ocorre quando os solutos estão em baixa

concentração. No caso de soluções com comportamento não ideal, a determinação de K_{ex} exige que se trabalhe com atividades e não com concentrações das espécies.

Igualmente, é possível realizar um gráfico de $\log D - x \cdot \log[H_2A_2]$ vs pH e determinar o número de íons H^+ liberados para a fase aquosa por cada íon do elemento metálico complexado. Os valores dos coeficientes de distribuição e pHs de equilíbrio são obtidos de sistemas com a mesma concentração inicial de metal na fase aquosa e a mesma concentração de extratante, porém diferentes valores de pH de equilíbrio.

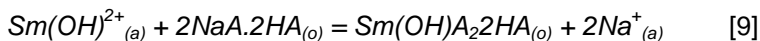
O cálculo da variação de entalpia do processo de extração dos ETRs é realizado a partir de um gráfico de $\log D$ vs $1/T$, onde uma relação linear entre os parâmetros deve ser obtida. A variação de entalpia pode ser calculada a partir do coeficiente angular da reta e a variação de entropia a partir do coeficiente linear segundo a equação de Van't Hoff's, representada pela equação [8]:

$$\log D = \frac{-\Delta H}{2,303RT} + \frac{\Delta S}{2,303R} \quad [8]$$

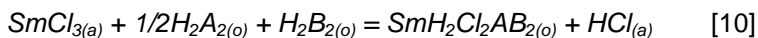
Na equação anterior, ΔH é a variação de entalpia e ΔS a variação de entropia do processo de extração e R a constante universal dos gases. A partir do cálculo destas duas variáveis termodinâmicas pode ser determinada a variação de energia de Gibbs (ΔG).

A seguir serão expostos uma série de trabalhos publicados, nos quais se aplica o método gráfico da análise do coeficiente angular para determinar a estequiometria da reação de extração.

O samário tem aplicação no campo da tecnologia nuclear devido a sua alta eficiência de absorver nêutrons e pela estabilidade térmica dos seus óxidos. Ele é adicionado nas hastes de controle dos reatores nucleares para controlar a taxa de fissão de urânio e plutônio. A extração do Sm com Cyanex 272 saponificado com NaOH foi estudada por El-Hefny *et al.* (2010). Os autores determinaram que a espécie extraída é $Sm(OH)A_2 \cdot 2HA$, e que a variação da concentração de NaCl em solução não afeta a extração do metal, o que indica que o cloreto não participa da formação do complexo extraído. A reação de extração proposta está representada pela equação [9]:



Em outro trabalho sobre a extração de samário, de um meio clorídrico, foi comprovado o efeito sinérgico da mistura do Cyanex 301 e do ácido carboxílico, ácido *sec* - octil fenoxi acético (CA-12). A reação de extração do Sm foi determinada e descrita pela equação [10]:

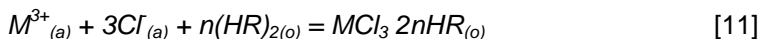


Na equação H_2A_2 representa o CA-12 e H_2B_2 o Cyanex 301. A reação é endotérmica e a variação de entropia positiva.

A extração de outros ETRs (La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) presentes em meio clorídrico com CA-12, Cyanex 301 e a mistura deles mostrou que com o Cyanex 301 a extração aumentou com a diminuição do raio atômico dos elementos, o que não está de acordo com a teoria de ácidos e

bases duras e moles de Pearson (PEARSON 1963). A extração com CA-12, nas condições avaliadas, foi considerada fraca. Depois da adição de CA-12 ao sistema com Cyanex 301 a mistura se mostrou em alguns casos mais eficiente para separar dois ETRs adjacentes do que quando se usou o Cyanex 301, isoladamente, e em outros pares de metais adjacentes menos seletiva do que quando se usou o Cyanex 301 isoladamente (QUIONG *et al.* 2009).

Fu *et al.* 2011 estudaram o equilíbrio de extração de ítrio e európio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) a partir de soluções de ácido clorídrico ($0,07 - 3,00 \text{ mol L}^{-1}$) usando P507 em concentrações de operação reais, em que as espécies não se comportam idealmente em solução. No estudo foi constatado que em altas concentrações de HCl ($\text{pH} < 0$) ocorre a extração dos ETRs por mecanismo de solvatação segundo a equação [11]:



Igualmente foi considerado o comportamento não ideal da solução de extratante devido ao aumento da interação soluto – soluto com o aumento da concentração do extratante ($0,25 - 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de P507). O soluto na solução do extratante é o dímero de P507 e o solvente o Shellsol D70. No trabalho foi proposto um método para calcular a concentração efetiva de extratante.

No estudo também verificou-se a formação de um complexo entre os ETRs e o cloreto em fase aquosa sendo representado este processo pela equação [12]:



Com todas as equações matemáticas que descrevem os equilíbrios químicos, os autores construíram um modelo matemático para o cálculo da concentração das espécies em equilíbrio. A partir do ajuste dos resultados experimentais e das equações determinaram as constantes de extração da reação de solvatação e de troca catiônica atuando concomitantemente, assim como o valor do coeficiente estequiométrico do extratante no processo de solvatação (equação 11).

Apesar de as constantes de equilíbrio usadas no modelo ter sido determinadas a partir de dados experimentais da extração com P507 de soluções individuais de Eu e Y em concentrações $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, o modelo proposto se mostrou adequado para descrever a extração do sistema binário (Y – Eu), assim como para sistemas individuais de Y e Eu com concentração de até $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cada ETR.

Um amplo estudo da extração de ETRs com o ácido di-nonil fenil fosfórico (DNPPA) foi realizado por ANITHA *et al.* (2014). O DNPPA é um extratante organofosforado ($\text{pK}_a = 2,54$), derivado aromático do D_2EHPA e extrai os íons dos elementos metálicos pelo mecanismo de troca catiônica. O DNPPA é um extratante mais forte que o D_2EHPA e que o P507. A extração de metais em meios mais ácidos foi possível com DNPPA. A extração de La, Dy e Y $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com DNPPA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e razão A/O 1:1 diminuiu com o aumento da concentração de HCl de $0,5$ a $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Esse é um comportamento típico de extratantes ácidos que apresentam um mecanismo de troca catiônica. O método gráfico convencional de análise do coeficiente angular para $\log D$ vs $\log[\text{H}^+]$ - quando a concentração de DNPPA permanece constante - resultou em

uma linha reta com coeficiente angular aproximadamente igual a 3 para os três elementos antes mencionados indicando que 3 íons H^+ são produzidos na reação de extração.

A extração de La, Dy e Y $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em 3 mol L^{-1} de HCl e relação A/O 1:1 aumentou quando a concentração de DNPPA aumentou de 0,1 a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$. O método gráfico de análise do coeficiente angular do gráfico de $\log D$ vs $\log[\text{DNPPA}]$ resultou em uma linha reta com coeficiente angular aproximadamente 3, para os três elementos, indicando a formação da espécie neutra monomérica $\text{ETR}(\text{HA}_2)_3$ na fase orgânica.

O cálculo da entalpia do processo de extração dos elementos La, Dy e Y foi realizado a partir de um gráfico de $\log D$ vs $1/T$, no qual uma relação linear entre os parâmetros deve ser obtida. A entalpia foi calculada a partir do coeficiente angular da reta e a entropia a partir do coeficiente linear, segundo a equação de Van't Hoff's. Os valores de entalpia obtidos mostram que o processo de extração dos três elementos é exotérmico. Igualmente, as entropias das reações são negativas, para os três elementos. Isto significa que com o aumento da temperatura a extração é prejudicada.

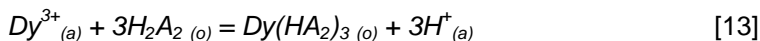
A extração dos ETRs com DNPPA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em 3 mol L^{-1} de HCl a uma relação de fases A/O 1:1 diminuiu em relação ao aumento da constante dielétrica do meio. Em outras palavras, o diluente com baixa constante dielétrica exibe uma interação mínima com o extratante levando a uma alta extração do elemento metálico. O efeito de diferentes diluentes na extração de cloreto de ítrio com DNPPA segue a seguinte ordem: petrofin ~ dodecano > xileno > tolueno > clorobenzeno > diclorobenzeno.

O aumento da concentração dos ETRs La, Dy ou Y de 0,01 – 0,1 mol L⁻¹ em solução com concentração 3 mol L⁻¹ de HCl e A/O 1:1 fez diminuir a extração destes elementos. A diminuição do valor de *D* é devido à diminuição da concentração do extratante livre na fase orgânica.

A reextração dos ETRs do DNPPA foi superior a 90% quando foi usado H₂SO₄ 7 mol L⁻¹, em um simples contato à temperatura ambiente. Quando a solução de ácido sulfúrico teve concentração de 5,5 mol L⁻¹, a reextração completa ocorreu em três etapas. A menor reextração com DNPPA do que com D₂EHPA se deve à formação de um complexo mais estável com DNPPA, produto da presença dos grupos fenilos adjacentes ao grupo fosforil. Os carbonatos de sódio e amônio quando foram usados para a reextração provocaram a formação de gel. A capacidade de carga de DNPPA 0,2 mol L⁻¹ é de 5,7 g L⁻¹.

A eficiência de extração dos ETRs pelo DNPPA aumentou com o incremento do número atômico. Os fatores de separação dos ETRs pesados do DNPPA são superiores aos do D₂EHPA e do P507. Segundo o estudo, o DNPPA pode ser usado para separar ETRs pesados de leves devido aos altos fatores de separação. O DNPPA se mostrou estável depois de 10 ciclos de repetidas extrações e re-extrações (ANITHA *et al.* 2014).

Devido aos seus usos como dopante dos ímãs de neodímio e às suas limitadas reservas naturais, a importância do elemento disprósio vem aumentando recentemente. No trabalho de Radhika *et al.* (2012) foi determinado que a extração do Dy(III) solúvel em solução de ácido fosfórico com P507 segue o mecanismo de troca catiônica de acordo com a equação [13]:



A partir do método gráfico, os autores concluíram que por cada mol de metal extraído para a fase orgânica três moles de prótons do extratante são transferidos para a fase aquosa. A concentração de Dy no teste foi 50 mg L⁻¹ e a do P507 0,07 mol L⁻¹. Três dímeros de P507 se associaram a cada íon de elemento metal na fase orgânica. Nestes testes variou-se a concentração de P507 entre 0,02 – 0,3 a mol L⁻¹ e a concentração de Dy foi 50 mg L⁻¹ em solução de H₃PO₄ 0,1 mol L⁻¹.

A distribuição do metal na fase orgânica é governada pelas propriedades físicas do diluente como: densidade, viscosidade, constante dielétrica e solubilidade. A extração do disprósio variou com a natureza do diluente na seguinte ordem: nenhuma extração para o nitrobenzeno, tolueno e benzeno; querosene (52%) < ciclohexano (58%) < *n*-hexano (70,2%). Os diluentes aromáticos têm densidades maiores que os alifáticos, o que pode inibir a dispersão da fase orgânica e, com isso, o percentual de extração do metal diminuir.

A variação de temperatura entre 303 – 333 K não afetou a porcentagem de extração do Dy(III) em P507.

A reextração de Dy(III) presente em fase orgânica (24 mg L⁻¹) apresentou a seguinte ordem de eficiência: H₂SO₄ > HNO₃ ≈ HCl. Uma eficiência quantitativa de reextração com os ácidos é obtida com 0,1 mol L⁻¹, no entanto com oxalato de amônio (0,4 mol L⁻¹)/carbonato de amônio (1 mol L⁻¹) a reextração foi inferior a 10%.

Em outro trabalho relacionado com Dy, foi estudada a extração deste elemento de uma solução de HNO_3 com P507 e Shellsol D70 como diluente. Foram realizadas extrações em uma ampla faixa de concentração de Dy ($0,001 - 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), concentração do íon hidrogênio ($0 - 0,8 \text{ mol L}^{-1}$) e de P507 ($0,16 - 0,65 \text{ mol L}^{-1}$) e determinados os coeficientes de distribuição. No modelo foi assumido que cada Dy^{3+} foi extraído por 3 dímeros de P507. As atividades das espécies aquosas foram calculadas segundo Casas *et al.* (2005) e a concentração efetiva do dímero de P507 foi calculada usando a equação empírica de Alstad (ALSTAD *et al.* 1974). Como resultado, a constante de equilíbrio aparente da extração do Dy foi determinada com uma excelente correlação entre os resultados experimentais e os calculados numa ampla faixa do logaritmo do coeficiente de distribuição (-2 a 3,5) (HUANG e TANAKA, 2010). A importância deste estudo é que se consegue modelar com sucesso a extração do Dy levando em conta a não idealidade das soluções.

2.3 | Aplicação dos Extratantes Organofosforados na Separação dos ETRs

Quando se extraírem os ETRs da monazita ou bastnaesita, o primeiro elemento a se separar da mistura, por ser o elemento predominante, é o cério. Aproveitando a baixa solubilidade do cério no estado + 4 ele pode ser separado em um processo de oxidação seguido de precipitação (ZOU *et al.* 2014). Depois, os ETRs são separados por SX em grupos de terras-raras leves (La, Pr, Nd), terras-raras médias (Sm, Eu, Gd) e terras-raras pesadas (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Y). Esta separação em grupos é favorecida pelo relativamente alto valor do fator de

separação entre Nd/Sm e Gd/Tb comparado com outros fatores de separação de elementos adjacentes dentro do grupo dos lantanídeos. A separação de Eu do resto dos médios pode ser realizada a partir da redução seletiva dele. Quando os ETRs são extraídos da xenotima, o ítrio é separado primeiramente por estar em maior proporção.

Alguns extratantes ácidos organofosforados têm sido usados nos processos industriais de separação dos ETRs. (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005). O exemplo clássico da extração por solvente industrial envolvendo o processamento das terras-raras é o processo Molycorp para a produção de Európio. No processo Molycorp são separados os ETRs da bastnaesita de Mountain Pass. Para a separação de Eu é usado o D₂EHPA, assim como a separação do Gd. O Európio é obtido com 99,9% de pureza.

A recuperação de terras-raras de uma solução de sulfato como resultado do processamento de urânio das minas Denison, localizadas no Lago Elliot, na província de Ontario, Canadá, foi desenvolvido usando D₂EHPA. O produto produzido contém 35% de Y₂O₃ e 60 – 70% de ETRs, incluindo o ítrio.

A empresa *Indian Rare Earth Ltd.* produz vários compostos de ETRs a partir de um licor de clorídrico obtido do tratamento químico da monazita. O D₂EHPA foi usado para produzir concentrados de vários terras-raras como Sm, Eu, Gd e Y com purezas variando de 60 a 95%. O Nd e o Pr são separados dos ETRs leves e recuperado com 97% e 85% de pureza, respectivamente, em um processo usando P507 parcialmente saponificado. O Sm é obtido com 99,5% de pureza empregando o D₂EHPA. O Eu é purificado com P507 depois do processo de redução com Zn até a pureza de 99,5%, a partir

de uma solução inicial com 83% de Európio. Por último, em um mesmo processo de extração 4 produtos são obtidos, usando P507 saponificado a 20%. Esses produtos são: solução rica em Dy (87%), solução rica em Y (85%), solução rica em Gd e solução rica em Tb (82,7%).

Outras plantas de processamento de terras-raras que também utilizaram extratantes organofosforados em pelo menos uma etapa do processo de separação são: a chinesa Yao Lung, uma planta da empresa norueguesa Megon Company e outra da sul africana Mintek. Construída em 1964, a planta Yao Lung foi a primeira planta chinesa de separação de terras-raras. A empresa The Megon Company fundada em 1969 recuperava ítrio com elevada pureza da xenotima. A Mintek recuperou terras-raras contidas na lama obtida na produção de ácido fosfórico a partir de apatita de Phaleborwa, África do Sul.

Embora os processos antes mencionados conseguissem separar os ETRs, metalurgistas procuram modificações dos processos que os tornem mais eficientes e que causem menos impacto ao meio-ambiente.

A partir daqui, um dos objetivos desta contribuição é mostrar os trabalhos mais relevantes encontrados na literatura nos últimos 10 anos que abordam a separação dos ETRs usando extratantes ácidos organofosforados. Não foram incluídos aqui trabalhos relacionados à determinação de coeficientes de difusão, cinética química e fenômenos interfaciais.

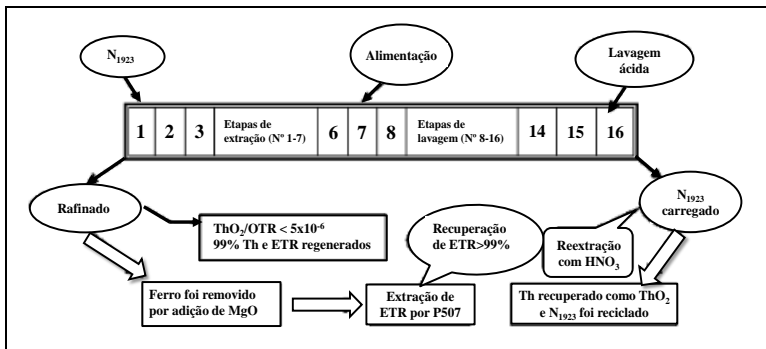
Em vários dos trabalhos selecionados da literatura e descritos aqui, foram usados licores reais obtidos da lixiviação de minérios (MORAES E CIMINELLI 2004; Li *et al.* 2004; ESKANDARI *et al.* 2011; KAMAL *et al.* 2014; VIJAYALAKSHMI

et al. 2014) e em outros as separações foram realizadas com licores sintéticos (Radhiha *et al.* 2010; Radhiha *et al.* 2011, Banda *et al.* 2012a, 2012b).

A bastnaesita é o principal mineral de minério que contém os elementos de terras-raras na mina de Baotou na China. 50% dos ETRs deste minério correspondem ao cério. Depois de concentrada, geralmente, a bastnaesita é calcinada em ácido sulfúrico ou em álcali com NaOH e Na₂CO₃ e em seguida lixiviada com água ou ácido. A precipitação dos ETRs trivalentes como o sal duplo de sulfato com Na₂SO₄ é usualmente empregada para recuperar Ce(IV) presente na bastnaesita e monazita. Todavia, este método produz efluentes radioativos que contém Th(IV).

Em um trabalho realizado por Li *et al.* 2004 foi estudada a separação de Th(IV) e ETRs por SX de uma solução de ácido sulfúrico e fosfórico usada para lixiviar bastnaesita de Baotou. A bastnaesita foi calcinada em H₂SO₄ concentrado a 250 – 300°C e o produto da calcinação lixiviado com água. Depois, o Th(IV) foi separado dos ETRs por extração por solvente com a amina primária N₁₉₂₃ (0,2 mol L⁻¹). A fórmula da amina N₁₉₂₃ é R₁R₂CHNH₂ e o número total de átomos de carbono é 19 – 23. Embora a seletividade da amina com relação ao tório seja alta, certa quantidade de cério é coextraída. A lavagem da fase orgânica com HNO₃ (0,3 – 0,4 mol L⁻¹) recupera o cério para a fase aquosa. O Fe(III) no refinado foi removido como precipitado pela adição de MgO à solução. Por último, os ETRs podem ser concentrados por SX com P507. A concentração total de ETRs na solução de HCl usada para a reextração foi superior a 200 g L⁻¹ de óxidos de ETRs com uma recuperação superior a 95%.

Na Figura 2 é mostrado o processo de separação de Th e extração de ETR do lixiviado da bastnaesita de Batou, China.

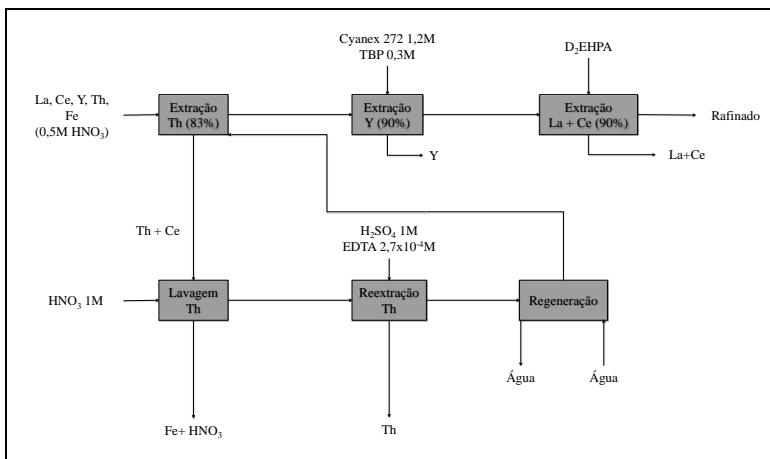


Fonte: LI *et al.* 2004.

Figura 2. Processo de separação de Th e extração de ETR do lixiviado da bastnaesita de Batou, China.

A precipitação das terras-raras trivalentes como sal duplo de sulfato usando o sulfato de sódio é usualmente empregada para separar o Ce(IV) lixiviado, a partir da bastnaesita e monazita. Todavia, este processo tem algumas desvantagens como: baixo rendimento e difícil aplicação em operações práticas. A extração por solvente para separar Ce(IV) de Th(IV) de outros ETRs (La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺ e Yb³⁺) pode ser realizada com eficiência em meio nítrico usando o D₂EHPA diluído em heptano. A reextração do Ce(IV) pode ser realizada com ácido sulfúrico diluído contendo H₂O₂ e o cério pode ser recuperado a partir da precipitação com oxalato alcançando um produto de alta pureza (99,9 – 99,99%) com rendimento maior do que 85% e uma relação ThO₂/CeO₂ < 10⁻⁴ (ZHAO *et al.* 2004).

A monazita e a bastnaesita são minerais de depósitos naturais de lantanídeos que contém também tório. A tecnologia de extração por solvente convencional usada para separar o tório, em meio nítrico, emprega o extratante fosfato de tributílica (TBP) 40% (v/v) diluído em querosene. Um método alternativo para a separação de tório, ETRs e ferro, a partir de uma solução sintética, contendo os elementos Th, La, Ce, Y e Fe em concentração igual a 10^{-4} mol L⁻¹ foi proposto por Eskandari *et al.* (2011). Foram determinados os efeitos que o tipo de ácido usado para preparar o licor, a concentração deste e o tipo de extratante produz sobre a separação de tório e o ferro dos ETRs (La, Ce e Y). Os extratantes avaliados foram: Cyanex 302, Cyanex 272 e TBP; os ácidos HNO₃, HCl, H₂SO₄ com as concentrações 0,01; 1 e 5 mol L⁻¹. As condições ótimas para separar estes elementos foram determinadas. Depois disto, a separação em bancada do Th, La, Ce, Y e Fe provenientes de um minério de ferro – apatita da cidade de Zarigan no Irã, foi realizada em três etapas (ver fluxograma na Figura 3). Na primeira, o Th foi extraído com eficiência de 89%, usando 0,1 mol L⁻¹ Cyanex 272 permanecendo na fase aquosa (nítrica) a maior parte dos outros elementos. O ferro foi retirado da fase orgânica com 1 mol L⁻¹, HNO₃ e o Th foi recuperado da fase orgânica com uma mistura de 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ com a adição de $2,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ EDTA. A mistura de extratantes, contendo 1,2 mol L⁻¹ de Cyanex 272 e 0,3 mol L⁻¹ de TBP se mostrou eficiente para extrair para a fase orgânica 90% do Y⁺³, sendo separado dos outros lantanídeos e do ferro. Finalmente, os lantanídeos são retirados da fase orgânica com D₂EHPA (ESKANDARI *et al.* 2011).



Fonte: ESKANDARI *et al.* 2011.

Figura 3. Fluxograma do processo de separação de Th, La, Ce, Y e Fe por SX.

A fosforita é um mineral portador de elementos de terras-raras que pode ocorrer como componente principal de um depósito ou associado com outros minerais como a apatita. As reservas totais de fosforita no mundo são aproximadamente iguais a 100 bilhões de toneladas com uma composição média de ETRs de 0,5%. (ILYIN, 1998). Durante o processo de digestão com ácido sulfúrico da fosforita, uma parte dos ETRs é liberada para a solução ácida enquanto a outra parte fica retida no fosfogesso sólido. A recuperação dos ETRs da fosforita e o enriquecimento da solução de ácido fosfórico são mais efetivos lixiviando a baixa temperatura ($70^{\circ}C$), com uma elevada relação líquido/sólido e alta concentração de ácido fosfórico. A adição de surfactante não iônico leva a um aumento de até 75% da eficiência de lixiviação dos ETRs devido ao aumento do

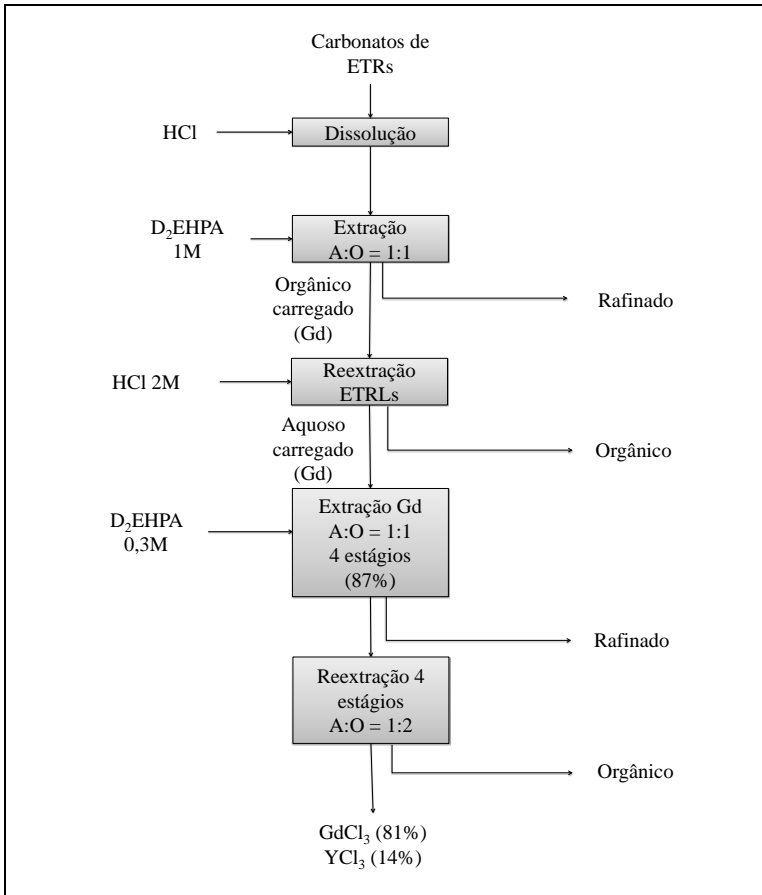
crescimento dos cristais de gesso e menor adsorção dos ETRs. A etapa seguinte à digestão para a recuperação dos ETRs do lixiviado produzido pode ser a extração por solvente. LIANGSHI *et al.* (2010) estudaram a recuperação dos ETRs de uma solução fosfórica contendo 1 g L^{-1} de óxidos de ETRs. Eles testaram D_2EHPA e a mistura deste com os extratantes organofosforados neutros: fosfato de tributila (TBP), tri-*n*-octilamina (TOA) e óxido de trialquil-fosfina (Cyanex 923). O D_2EHPA foi o melhor extratante e o efeito das misturas de D_2EHPA com TBP, TOA e Cyanex 923 na extração dos ETRs foi antagônico, pois a extração total dos ETRs foi menor quando se realizou a extração com as misturas do que com D_2EHPA isoladamente. A extração dos ETRs pelo D_2EHPA , em querosene, é maior na medida em que se aumenta a concentração do D_2EHPA ($0,25 - 2,0 \text{ mol L}^{-1}$). Todavia, uma alta concentração de extratante também pode favorecer a entrada de impurezas na fase orgânica, o que diminui a seletividade da extração. Melhores extrações são obtidas em concentrações relativamente baixas de ácido fosfórico (10%). A diminuição da relação de fase A/O de 5:1 a 1:2 leva a um aumento da porcentagem de extração, mas abaixo de 1:2 o efeito sobre o aumento da extração é menor. O íon Fe^{3+} é a impureza que mais afeta negativamente a extração dos ETRs devido à competição com os ETRs. O aumento da concentração em solução aquosa dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{3+} provoca a diminuição, pouco significativa, da extração dos ETRs. A reação de extração é um processo exotérmico (LIANGSHI *et al.* 2010).

O gadolínio (Gd) é uma das terras-raras mais importantes por ter um elevado número de aplicações, entre elas, como agente protetor nos reatores nucleares; para diminuir a velocidade

inicial da reação nuclear, como medida de desligamento secundário em alguns reatores nucleares. Por outro lado, o Gd possui propriedades metalúrgicas pouco usuais. A adição de 1% de Gd melhora a resistência do ferro, cromo e ligas relacionadas com altas temperaturas e corrosão. O Gd é paramagnético à temperatura ambiente o que o faz útil no uso como contraste intravenoso para realçar imagens de ressonância magnética. Nesta aplicação, por ser o metal tóxico, é usada uma solução de gadolínio com ácido dietileno triamino penta-acético (DTPA).

A separação de gadolínio da torta de ETRs obtida do minério concentrado da região de El-Garra El Hamra, no Egito, foi realizada por Kamal *et al.* 2014. O minério, depois de concentrado por métodos físicos (7% bastnaesita), é lixiviado com H_2SO_4 por 4 horas a $90^\circ C$. Depois de realizar de duas a três etapas de lixiviação, a recuperação dos ETRs é quase completa. Depois da separação das fases líquida e sólida, o Th + ETRs são precipitados como oxalato, usando ácido oxálico 10% agitando a $60^\circ C$ e se obtendo a torta. Quando se adiciona a esta torta uma solução 150 g L^{-1} de carbonato e bicarbonato de amônio se formam os carbonatos das terras-raras insolúveis que são separadas por filtração. Na etapa seguinte, os elementos de terras-raras são solubilizados em HCl, estando disponível o gadolínio para a separação por extração por solvente. Kamal *et al.* (2014) estudaram o efeito sobre a extração de Gd das variáveis: extratante, concentração do extratante, tipo de diluente, tipo de ácido e concentração, razão A/O na extração e reextração.

A partir das melhores condições, os autores propuseram um fluxograma do processo para separar Gd da torta de ETRs de El-Garra El-Hamra no Egito (Figura 4).



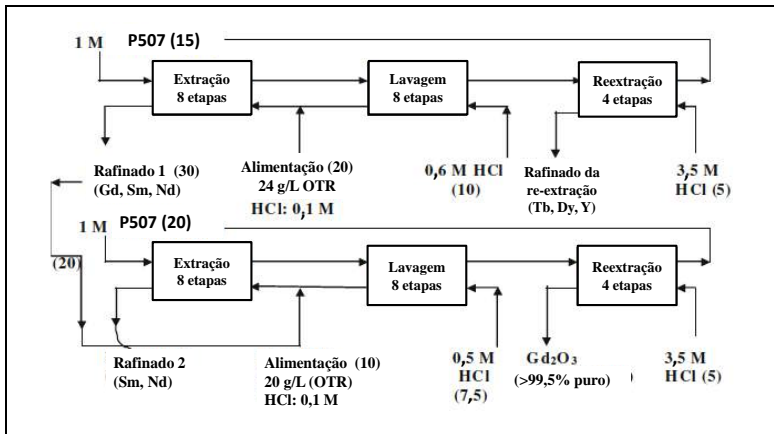
Fonte: KAMAL *et al.* 2014.

Figura 4. Fluxograma do processo para separar Gd da torta de ETRs de El-Garra El-Hamra por SX.

Os ETRs médios e pesados são extraídos com 1 mol L^{-1} de D_2EHPA /querosene e os médios reextraídos com 2 mol L^{-1} HCl . Uma solução aquosa concentrada em Gd é obtida e continua para uma segunda etapa de purificação por extração por solvente. A extração de 87% de Gd foi obtida com $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de D_2EHPA , diluído em querosene, depois de um contato de 10 minutos entre as duas fases usando uma relação A/O de 1:4. A fase orgânica é purificada com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e o Gd re-extraído com $\text{HCl } 5 \text{ mol L}^{-1}$ em um tempo de contato de 30 minutos entre as duas fases, usando uma relação A/O 3:1. A solução reextraída, após secagem, produz um sólido composto por 81% de GdCl_3 e 14% de YCl_3 (KAMAL *et al.* 2014).

O mineral de minério monazita é uma das fontes de gadolínio. Este tipo de minério é processado na Índia pela empresa *Indian Rare Earth Limited* através de uma primeira etapa de digestão alcalina que produz tório e terras-raras, seguido da lixiviação seletiva com HCl da torta de hidróxidos resultantes da etapa de digestão. A composição do gadolínio no licor resultante da lixiviação com HCl é de aproximadamente 1,4%.

A obtenção de Gd com elevada pureza a partir de um concentrado de cloreto de terras-raras foi realizada por Vijayalakshmi *et al.* 2014. As condições ótimas de separação foram determinadas com a ajuda de modelos de simulação implementados em um computador. Os resultados foram validados na prática e Gd de pureza requerida para aplicações nucleares foi separado por meio de dois circuitos de separação, como mostra a Figura 5.



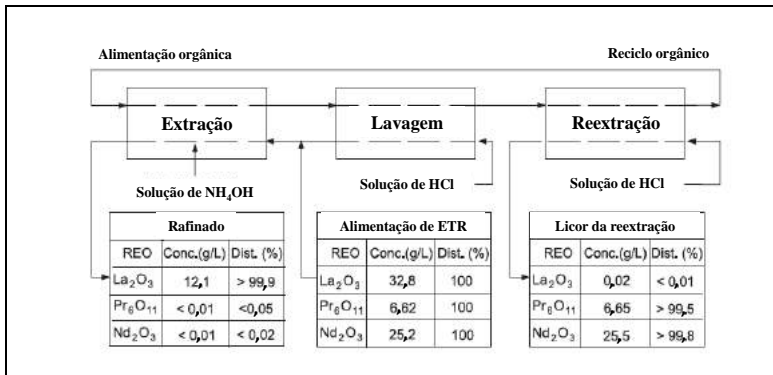
Fonte: VIJAYALAKSHMI *et al.* 2014.

Figura 5. Fluxograma dos 2 ciclos de extração para purificação de Gd. Valores entre parênteses indicam os valores relativos das vazões. OTR é a concentração total de óxidos de terras-raras.

A alimentação é composta de: 3,2% - Nd, 10,8% - Sm, 68% - Gd, 8% - Tb, 8% - Dy e 2% - Y. Os dois circuitos de extração empregam o P507 para separação e purificação de gadolínio. No primeiro ciclo, 80% dos metais mais pesados que o gadolínio (Tb, Dy e Y) foram recuperados na solução de reextração, enquanto que Gd, Sm e Nd foram recuperados no refinado do primeiro circuito. O orgânico carregado foi lavado para recuperar o Gd coextraído. No segundo circuito, o Gd foi separado do Nd e Sm e obtido com 99,5% de pureza. O Gd foi extraído com o P507 e recuperado na reextração, enquanto que o Nd e Sm permaneceram no refinado (VIJAYALAKSHMI *et al.* 2014).

Morais e Ciminelli, (2004) estudaram a separação de ETRs leves (La, Pr e Nd) em batelada e em regime contínuo, a partir de uma solução de ácido clorídrico, usando os extratantes organofosforados D₂EHPA e P507. Os autores mostraram que o aumento da concentração total de ETRs na alimentação aquosa diminui a extração e o aumento da concentração de extratante e a diminuição da acidez da alimentação aumentam a extração. A extração do Nd e do Pr é maior do que a extração do La com os dois extratantes. A seletividade para separar Nd e Pr de La é superior no caso do extratante P507 em comparação com o extratante D₂EHPA. O fator de separação Pr/La com D₂EHPA e P507 aumentou com o aumento da concentração dos ETRs da alimentação aquosa. O alto fator de separação Pr/La se deve à ausência de cério e ao maior caráter básico do lantânio.

Na Figura 6 é mostrada a composição e distribuição dos produtos obtidos na separação de La de Nd + Pr realizada em regime contínuo em contracorrente. No processo de extração foi usado 1,5 mol L⁻¹ de P507 diluído em Exxol para extrair Pr e Nd. A fase orgânica foi lavada com HCl 0,25 mol L⁻¹ para recuperar o La coextraído para a fase aquosa. Oito estágios de extração e oito de lavagem foram necessários. O Pr e Nd são reextraídos com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ em 6 estágios, usando uma relação A/O de 2. O produto com 99,9% de La₂O₃ foi obtido a partir de um licor clorídrico contendo 32,8 g L⁻¹, de La₂O₃, 6,62 g L⁻¹ de Pr₆O₁₁ e 25,2 g L⁻¹ de Nd₂O₃ (MORAIS & CIMINELLI, 2004).



Fonte: MORAES & CIMINELLI 2004.

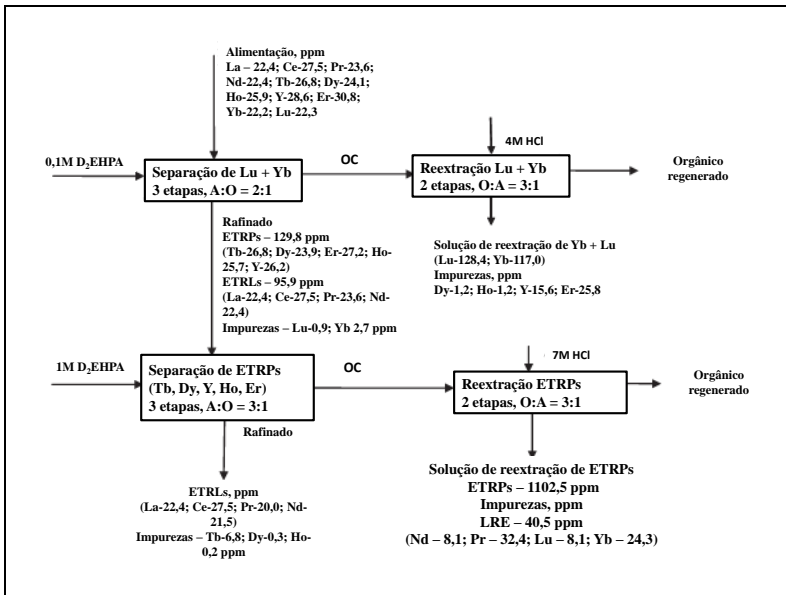
Figura 6. Composição e distribuição dos produtos obtidos no circuito contínuo e em contracorrente para recuperação de lantânio. *REO* = óxido de terra-rara, *Conc.* = concentração, *Dist.* = distribuição.

As rochas fosfáticas usadas para a produção de fertilizantes são fontes secundárias de ETRs. Elas geralmente contém entre 50 - 300 mg kg^{-1} de urânio e menos de 100 mg kg^{-1} de terras-raras. A digestão das rochas fosfáticas com ácido sulfúrico produz soluções de H_3PO_4 com concentrações entre 3 – 5 mol L^{-1} . O processo antes mencionado é o processo mais comum usado na produção de ácido fosfórico. O ácido fosfórico pode ser usado como matéria-prima para produzir fosfato de diamônio, outros produtos químicos ou para o processamento de alimentos.

Radhiha *et al.* 2010 avaliaram a eficiência do D_2EHPA , P507 e Cyanex 272 na separação de ETRs pesados presentes em soluções sintéticas de ácido fosfórico (0,5 – 5 mol L^{-1}) e em concentração igual a 25 mg L^{-1} . Os autores verificaram que o D_2EHPA foi o mais efetivo para a separação dos ETRs pesados presentes em uma solução proveniente da lixiviação de rochas fosfáticas com ácido sulfúrico, na qual existe uma

alta concentração de H_3PO_4 . As diferenças no comportamento de extração dos extratantes estudados podem ser explicadas pelas diferenças em suas estruturas. O incremento do número de ligações C – P resulta na diminuição do valor da constante de dissociação ácida do extratante e a atividade do grupo funcional $\text{P}(\text{O})\text{OH}$. Altos valores de fatores de separação dos ETRs pesados são obtidos quando se utiliza uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de D_2EHPA . O P507 e Cyanex 272 são seletivos em concentrações baixas de ácido fosfórico ($0,1 - 0,5 \text{ mol L}^{-1}$), portanto estes extratantes, na faixa de trabalho desejada, não são apropriados para a separação de ETRs pesados (RADHIKA *et al.* 2010).

Radhika *et al.* 2011 estudaram a influência sobre a separação de ETRs leves e pesados da concentração de D_2EHPA e de H_3PO_4 na alimentação. A partir do estudo da influência da concentração de ácido fosfórico sobre a separação dos ETRs, os autores desenvolveram um processo que permite a separação de uma mistura de ETRs em três concentrados: 1) uma mistura de Lu + Y; 2) a mistura de 5 ETRs pesados (Dy + Tb + Y + Ho + Er) e 3) a mistura de ETRs leves (La + Ce+ Pr+ Nd). A Figura 6 mostra o fluxograma deste processo. Usando $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de D_2EHPA , é alcançada uma extração global de 91,9% de Lu + Yb com uma A/O 2:1 e três estágios de extração em contracorrente. A partir da fase orgânica carregada, o Lu + Yb são re-extraídos com uma solução 4 mol L^{-1} de HCl. Do refinado da etapa anterior são extraídas as terras-raras pesadas com D_2EHPA $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e uma A/O 3:1 em três estágios de extração, sendo que no refinado permanecem as terras-raras leves. A reextração dos ETRs pesados da segunda etapa é feita com HCl 7 mol L^{-1} (RADHIKA *et al.* 2011).



Fonte: RADHIKA *et al.* 2011.

Figura 7. Diagrama de fluxo do processo de separação de ETRs a partir de soluções de H_3PO_4 . OC = orgânico carregado.

Os trabalhos de Radhika *et al.* 2010 e 2011, citados anteriormente, não são realistas porque nas soluções aquosas usadas nas extrações todos os ETRs tinham concentrações iguais.

A transformação de parte dos grupos ácidos de um extratante organofosforado em sal antes da extração é chamado de processo de saponificação. O processo de saponificação é uma reação de neutralização entre um ácido (extratante organofosforado) e uma base. As bases também são chamadas de agentes saponificantes, sendo as mais comuns os hidróxidos de amônio e sódio. Este processo aumenta o

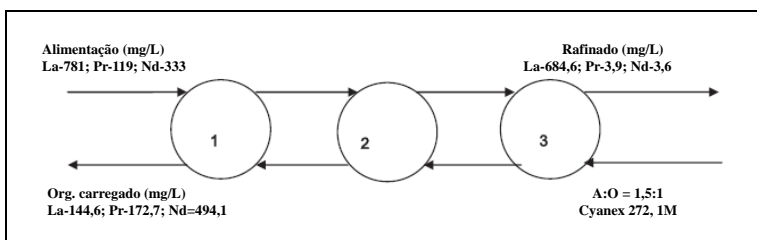
percentual de extração dos metais para a fase orgânica porque reduz a acidez da fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica, depois da extração e, assim, aumenta a concentração do complexo organometálico extraído. A saponificação com amônia é a mais usada atualmente. Todavia, esta prática produz um efluente contendo amônio que necessita ser tratado para remover o amônio antes de ser descartado no meio ambiente evitando-se a contaminação deste. A saponificação com soda produz um efluente com baixo teor de sódio e aumenta o custo de produção. Como alternativa, tem-se procurado novos agentes saponificantes que substituam a amônia.

Um novo agente saponificante do P507 foi testado para extrair cério. Este agente é uma solução de bicarbonato de magnésio preparada a partir de minerais de cálcio e magnésio. A solução de magnésio é preparada eficientemente através do processo de carbonização com CO_2 , usando dolomita e cloreto de magnésio como matérias-primas. Os elementos Al, Si e Fe estão presentes na dolomita e constituem impurezas na solução de bicarbonato de magnésio obtida e suas concentrações são: 2,0; 4,5; 10,0 ppm, respectivamente. No entanto, a concentração da impureza Fe pode ser reduzida até 3 ppm aumentando a temperatura de calcinação e a oxidação com ar, durante o processo de obtenção do agente saponificante. O P507 saponificado com o bicarbonato de magnésio extraiu 99,5% de cério da solução aquosa. O novo agente saponificante poderia ser um solução ao problema dos efluentes contaminados provenientes do uso de hidróxido de amônia como agente saponificante de extratantes organofosforados (FENG *et al.* 2012).

A separação de lantanídeos leves (La, Ce, Pr e Nd) por meio da extração por solvente com extratantes ácidos organofosforados foi realizada por BASUALTO *et al.* 2013. Os autores estudaram a influência do aumento da concentração dos extratantes D₂EHPA, P507, Cyanex 272 e Cyanex 301 sobre a extração dos ETRs leves. A concentração dos elementos em solução aquosa de nitrato foi 10⁻³ mol L⁻¹ e o pH inicial da fase aquosa 5. A concentração dos extratantes variou de 10 – 40 mmol L⁻¹. Foi observado que, com o D₂EHPA a 40 mmol L⁻¹ a extração de todos os metais foi 100%; com o P507 a 40 mmol L⁻¹, a extração foi de 70 – 90% de todos os lantanídeos. Um comportamento diferente foi observado para o Cyanex 272 e o Cyanex 301. No caso do Cyanex 272 a 40 mmol L⁻¹ a extração do Pr e La foi 100% e 20%, respectivamente, enquanto que com o Cyanex 301 se alcançou uma extração de 75% do Pr e menos de 10% para o La. Quando se variou o pH da solução aquosa, contendo os ETRs (1 mmol L⁻¹) de 1 a 5 a extração com 40 mmol L⁻¹ dos extratantes aumentou. Em pH 5 a extração com D₂EHPA e com P507 de todos os elementos foi completa não sendo possível a separação sob estas condições. Entretanto, para o Cyanex 272 e Cyanex 301, embora a extração aumente para cada elemento com o aumento do pH, pode-se alcançar um certo grau de separação. Quando se aumentou a concentração inicial na fase aquosa dos lantanídios de 0,16 – 2,0 mmol L⁻¹ a pH inicial 5 e mantendo a concentração de extratante constante, se observa, para todos os extratantes que a extração de todos os elementos diminui na medida em que se aumenta a concentração inicial dos lantanídeos. O extratante que apresentou maiores extrações foi o D₂EHPA seguido do P507, Cyanex 272 e Cyanex 301. O elemento que teve os

maiores percentuais de extração foi o Pr, seguido do neodímio, cério e lantânio. Que o Pr seja mais extraído do que o Nd é um fato não esperado porque o Nd, por ter um menor raio atômico, é um ácido de Pearson mais duro que o Pr e por isso deveria ter maior afinidade pelos extratantes que são consideradas bases duras de Pearson (PEARSON, 1963).

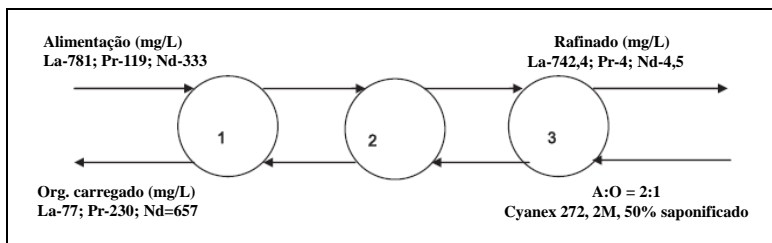
Em trabalho realizado por BANDA *et al.* 2012a, a extração por solvente para separar La de Nd e Pr presentes em solução clorídrica foi mais eficiente com Cyanex 272 e Cyanex 272 saponificado (50%) do que com D₂EHPA, P507 e Cyanex 301 em pH inicial de 4,94. A concentração dos ETRs leves presentes no licor inicial foi: La – 781 ppm, Pr – 119 ppm e Nd – 333 ppm. Estes valores são similares aos de uma solução real obtida da lixiviação com HCl da torta de hidróxidos resultantes da digestão com NaOH de uma areia monazítica da Coreia. O Cyanex 272 1 mol L⁻¹ separa eficientemente o La do Pr + Nd em três estágios de extração em contracorrente com uma relação A/O de 3:2. O La é coextraído a 12,3%. O esquema do circuito de extração é apresentado na Figura 8.



Fonte: BANDA *et al.* 2012a.

Figura 8. Circuito de extração de 3 estágios para separar Pr + Nd de La com Cyanex 272 1 mol L⁻¹ e A/O 1,5:1.

A saponificação do Cyanex 272 com NaOH teve um importante efeito sobre a extração do lantânio. O aumento do grau de saponificação de 10 a 50% do Cyanex 272 diminuiu para quase zero a extração de lantânio na faixa de concentração do extratante de 0 a 2 mol L⁻¹. Cyanex 272 a 2 mol L⁻¹ saponificado 50% foi eficaz na separação de La de Pr + Nd em três estágios de extração em contracorrente a uma relação de fase A/O de 2:1. O percentual de La coextraído é igual a 4,9% e foi retirado da fase orgânica pela lavagem com uma solução de Nd puro. O Nd e Pr foram reextraídos da solução orgânica carregada com HCl 1 mol L⁻¹. A Figura 9 mostra o circuito de extração que usa Cyanex 272, 2 mol L⁻¹ saponificado 50%.

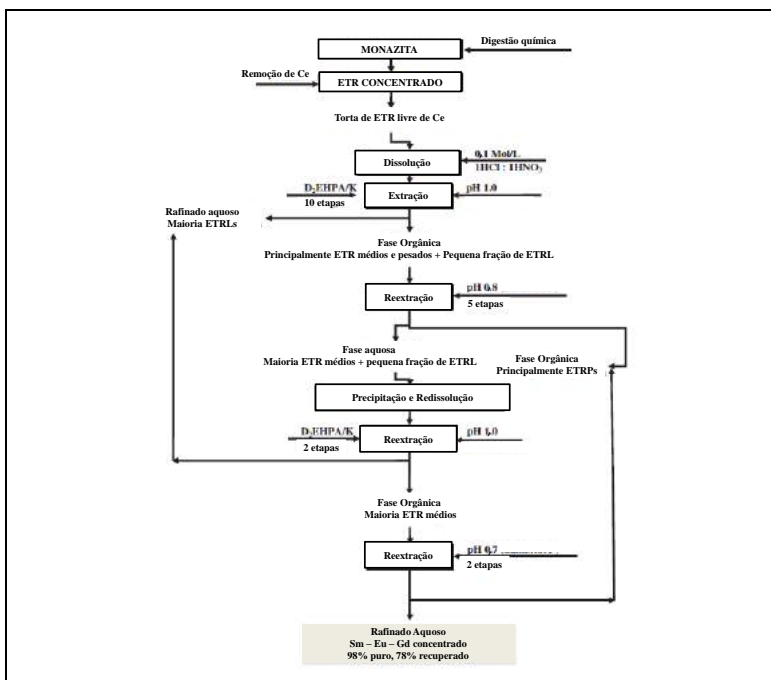


Fonte: BANDA *et al.* 2012a.

Figura 9. Circuito de extração de 3 estágios para separar Pr + Nd de La com Cyanex 272 2 mol L⁻¹ 50% saponificado e A/O 2:1.

A separação dos ETRs leves com Cyanex 272 e a mistura dele com extratantes catiônicos, solvatantes e aniônicos foi realizada em meio clorídrico a pH 4,94 por BANDA *et al.* 2012b. Para este propósito, Cyanex 301 e ácido Versático 10, TBP, TOPO (Óxido de trioctilfosfina), DOS (Sulfeto de dioctila), Alamina 308 e Alamina 336 (trioctil/decil amina) foram misturados com Cyanex 272 a 1 mol L⁻¹. Adicionalmente, Cyanex 272 a 1 mol L⁻¹, saponificado a 10% e suas misturas com ácido Versático 10 e TBP foram também testados para a

extração dos ETRs leves. Entre os sistemas avaliados, a combinação de Cyanex 1 mol L⁻¹, saponificado a 10%, e TBP 0,5 mol L⁻¹ mostrou potencial para separar Pr e Nd de La eficientemente. Na separação de La de Nd + Pr em um sistema contínuo em contracorrente com três estágios, utilizando Cyanex 1 mol L⁻¹ saponificado 10% + TBP 0,5 mol L⁻¹, se obteve uma extração de 2%, 80% e 90%, respectivamente. A fase orgânica carregada foi re-extraída com sucesso com HCl 1 mol L⁻¹ (BANDA *et al.* 2012b).



Fonte: RABIE, 2007.

Figura 10. Fluxograma proposto para separar ETRs médios em duas etapas de extração com D₂EHPA e lavagem com solução de HCl.

No trabalho de RABIE (2007) foi desenvolvido um processo de extração por solvente para recuperar ETRs médios (Sm, Eu, Gd) a partir da mistura de óxido de terras-raras, isenta de cério e proveniente de areias monazíticas do Egito. O diagrama de fluxo proposto pelos autores é apresentado na Figura 10.

A separação foi realizada em duas etapas de extração com D₂EHPA e duas etapas de lavagem. A primeira etapa de extração contou com 10 estágios e foi usado 0,05 mol L⁻¹ de D₂EHPA diluído em querosene. Nesta etapa, o extratante carregou majoritariamente os ETRs pesados e médios. A extração foi maior quando se usou a mistura de 0,1 mol L⁻¹ de HCl + HNO₃ em vez dos ácidos separados para solubilizar a torta de óxido de terras-raras obtidas de areias monazíticas do Egito. Depois da extração, a fase orgânica foi lavada em 5 etapas com solução ácida a pH 0,8. Como resultado desta etapa, a maior parte dos ETRs médios e leves passou para a fase aquosa, deixando a maior parte dos pesados na fase orgânica. Depois foram precipitados e resolubilizados os ETRs para remover algumas das impurezas. Em seguida, uma segunda etapa de extração com D₂EHPA menos concentrado (2 estágios) foi realizada e, logo após, 2 estágios de lavagem da solução orgânica com solução ácida a pH 0,7. Como resultado, foi obtida uma solução de Sm, Eu e Gd com 98,2% de pureza e uma recuperação de 78% destes elementos a partir da amostra de monazita.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente, os ETRs são elementos químicos de grande importância para o Brasil e têm perspectiva de se tornarem ainda mais. No que tange à hidrometalurgia destes elementos é a técnica de extração por solventes a mais relevante para a separação destes elementos e são os extratantes ácidos organofosforados os mais estudados e os únicos que têm sido empregados industrialmente. A importância destes extratantes, no que se refere à separação de ETRs, foi o que motivou esta contribuição. Neste trabalho foram apresentadas as vantagens e desvantagens dos mais importantes extratantes deste tipo, assim como a metodologia para estudar as reações de extração e determinar a estequiometria e as grandezas termodinâmicas envolvidas. Também, nesta contribuição, foram reunidos os trabalhos mais relevantes que abordam a separação dos ETRs pelos extratantes ácidos organofosforados. A atualização do estado da arte sobre o assunto mostrou que nos últimos anos houve um grande número de trabalhos publicados, o que claramente comprova a versatilidade e a importância que estes extratantes ainda têm quando se trata da separação dos elementos de terras-raras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, Alcídio. Química e tecnologia das terras-raras. Editora. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, 1994.
- ANITHA, M.; KOTEKAR, M. K.; SINGH, D. K.; VIJAYALAKSHMI, R.; SINGH, H. Solvent extraction studies on rare earths from chloride medium with organophosphorous extractant dinonyl phenyl phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, vol. 146 p. 128–132, 2014.
- ALSTAD J, AUGUSTON J H, DANIELSSEN T, FARBU L. A comparative study of the rare earth elements in extraction by HDEHP/SHELL SOL T from nitric and sulfuric acid solutions [C]/International Solvent Extraction Conference 1974, Lyon, France vol. 2: 1083–1102.
- CASAS J. M, PAPANGELAKIS V. G, LIU H. Performance of three chemical models on the high-temperature aqueous $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44: 2931–2941, 2005.
- BANDA, R.; JEON, H.; LEE, M. Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, vol. 121-124, 74–80, 2012a.
- BANDA, R.; JEON, H.; LEE, M. Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing La using Cyanex 272 and its mixture with other extractants. *Separation and Purification Technology*, vol. 98, p. 481–487, 2012b.
- BASUALTO, C.; VALENZUELA, F.; MOLINA, L.; MUÑOZ, J. P.; FUENTES, E.; SAPAG, J. Study of solvent extraction of the lighter lanthanide metal ions by means of organophosphorus extractants. *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 58, nº 2, 2013.
- ESKANDARI, M.; SAM, A.; MILANI, S.A. Determination of optimum process conditions for the separation of thorium and rare earth elements by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, vol. 106, p. 141-147, 2011.

- EXTAVOUR, M. Rare Earth: Demand, uncertain supply. *OPN Optics & Photonics News* August, p. 44, 2011.
- EL-HEFNY, N. E.; EL-NADI, Y. A.; DAOUD, J. A. Equilibrium and mechanism of samarium extraction from chloride medium using sodium salt of CYANEX 272. *Separation and Purification Technology*, vol. 75, p.310–315, 2010.
- ESTRATÉGIA NACIONAL DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO 2012 – 2015. Brasília: Ministério de Ciência Tecnologia e Inovação, 2012.
- FENG, Z.; HUANG, X.; LIU, H.; WANG, M.; LONG, Z., YING, Y.; CHUNMEI, W. Study on preparation and application of novel saponification agent for organic phase of rare earths extraction. *Journal of Rare Earths*, vol. 30, n° 9, p. 903, 2012.
- FU, N.; SUI, Z.; TANAKA, M. Equilibrium analysis of solvent extraction of Y (III) and Eu (III) from hydrochloric acid with P507. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 21, p. 2093–2098, 2011.
- GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, T. K. *Hydrometallurgy in Extraction Process*, vol. 2. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990. 262p.
- GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earth*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005. 504p.
- HABASHI, F. *Principles of extractive metallurgy*. 2. *Hydrometallurgy*, Volume 2. New York: Gordon and Breach, 1970. 457p.
- HUANG, Y.; TANAKA, M. Solvent extraction equilibrium of dysprosium (III) from nitric acid solutions with 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, p.707 - 711, 2010.
- HUMPHRIES, M. *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain*. Congressional Research Service. Relatório para Congresso Norteamericano, dez/2013.

- ILYIN, A. V. Phosphorites of the Russian Craton. *Earth-Science Reviews*, vol. 45, n^o 1-2 p.89–101, 1998.
- KAMAL, H. M.; MAHMOUD, K. F.; MOHAMED R. S.; MOHAMED, H. A. Extraction of gadolinium from El-Garra El-Hamra rare-earth cake, South Western Desert, Egypt. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 299, p.1231–1240, 2014.
- LI, D.; ZUO, Y.; MENG, S. Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 374, p. 431–433, 2004.
- LIANGSHI, W.; ZHIQI, L., XIAOWEI, H.; YING, Y.; DALI, C.; GUOCHENG, Z. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, vol. 101, 41 – 47, 2010.
- MCLELLAN, B.C. Sustainability of Rare Earths - An overview of the state of knowledge. *Minerals*, vol. 3, p. 304 – 317, 2013.
- MORAIS, C. A.; CIMINELLI, V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, vol. 73, p. 237-244, 2004.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, n^o 22, p. 3533, 1963.
- QUIONG, J.; SHANSHAN, T; ZHIYING, L.; WEIHONG, Z.; HONGFEI, L.; SHULAN, M. Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid. *Separation and Purification Technology*, vol. 64, p. 345 – 350, 2009.
- RABIE, K. A. A group separation and purification of Sm, Eu and Gd from Egyptian beach monazite mineral using solvent extraction. *Hydrometallurgy*, vol. 85, p. 81–86, 2007.
- RADHIKA, S.; KUMAR, B.N.; KANTAM, M. L.; REDDY, B. R. Liquid–liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents. *Separation and Purification Technology*, vol. 75, p. 295–302, 2010.

- RADHIKA, S.; KUMAR, B. N.; KANTAM, M. L.; REDDY, B. R. Solvent extraction and separation of rare-earths from phosphoric acid solutions with TOPS 99. *Hydrometallurgy*, vol. 110, p. 50–55, 2011.
- RADHIKA, S.; KUMAR, B. N.; KANTAM, M. L.; REDDY, B. R. Studies on solvent extraction of Dy(III) and separation possibilities of rare earth using PC-88A. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 43, p. 839 – 844, 2012.
- RITCEY, G. M.; ASHBROOK, A. W. *Solvent extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy, Part I*. Amsterdam: Elsevier, 1984. 361p.
- ROCIO, M. A. R.; DA SILVA, M. M.; DE CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. R. Terras-raras: Situação atual e perspectivas. *BNDES Setorial*, vol. 35, p. 369 – 420, 2012.
- SUMÁRIO MINERAL 2014. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, vol. 34, março, 2015.
- VIJAYALAKSHMI, R.; SINGH, D. K.; KOTEKAR, M. K.; SINGH, H. Separation of high purity gadolinium for reactor application by solvent extraction process. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 300, p. 129 – 135, 2014.
- WESTIN, Ricardo. País entra na corrida pelo “mineral do tablet”. *Jornal do Senado, Brasília*, 12 abr. 2013. C&T, p. 4-5.
- ZHAO, J.; ZUO, Y.; LI, D.; LIU, S. Extraction and separation of cerium(IV) from nitric acid solutions containing thorium(IV) and rare earths(III) by DEHEHP. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 374, p. 438 - 441, 2004.
- ZOU, D.; CHEN, J.; LI, D. Separation chemistry and clean technique of cerium (IV): A review. *Journal of Rare Earths*, vol. 32, n° 8, p. 681, 2014.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2014, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 280 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Mineral

STM- 93 – **Quartzito de Várzea do Seridó: Tecnologia de Lavra e de Beneficiamento.** Francisco Wilson Hollanda Vidal, Antonio Rodrigues de Campos e Julio Cesar Guedes Correia, 2015.

STM-92 - **APL Gemas e Joias do Rio Grande do Sul: Estudo de Caso, Pesquisa Geológica, Lavra e Beneficiamento.** José Ferreira Leal, Altair Flamarion Klippel e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 2013.

STM-91 - **Terras Raras: Aplicações Atuais e Reciclagem.** Flávia Alves Ferreira e Marisa Nascimento, 2013.

STM-90 - **Moinho Vertical de Carga Agitada: uma revisão.** Douglas B. Mazzinghy, Claudio L. Schneider e Roberto Galéry, 2013.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3865-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

A missão do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é desenvolver tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 22 laboratórios, 3 usinas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 37 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 720 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.