

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Mestrado, defendida pelo Engenheiro Carlos Ernando da Silva e aprovada pela Comissão Julgadora em 01 de junho de 1994.



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
(Orientador)

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS
E INFORMÁTICA

MODELOS DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE
PARA SEPARAÇÃO DE TÉRPIO E DISPRÓSIO

AUTOR: CARLOS ERNANDO DA SILVA *38*
ORIENTADOR: PROF. Dr ELIAS BASILE *TAMBOURGI*

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

JUNHO / 1994
CAMPINAS-SÃO PAULO

Unicamp	
Si 38m	
L.	
12	23.601
14	433/95
15	U X
16	R\$ 11,00
17	08/02/95
18	

CM-00065481-5

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Silva, Carlos Ernando	
Si38m	Modelos de equilibrio do processo de extracao por solvente para separacao de terbio e disprosio / Carlos Ernando Silva. -- Campinas, SP : [s.n.], 1994.
Orientador : Elias Basile Tambourgi.	
Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Quimica.	
1. Extracao por solventes. 2. Equilibrio liquido-liquido - Modelos matematicos. 3. Terras raras. I. Tambourgi, Elias Basile. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica. III. Titulo.	
20. CDD	-660.284 248 -660.299 2 -661.041

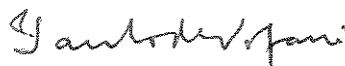
Indices para catalogo sistematico:

1. Extracao por solventes 660.284 248
2. Equilibrio liquido-liquido - Modelos matematicos 660.299 2
3. Terras raras 661.041

Tese defendida e aprovada em 01 de junho de 1994 pela Banca Julgadora constituída pelos seguintes doutores:



Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi



Dr. Paulo de Carvalho Tofani



Profa. Dra. Elizabete Jordão

Aos meus familiares e
a Solange Vaz Coelho

AGRADECIMENTOS:

Gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram para realização deste trabalho.

- Ao meu orientador, Prof. Elias Basile Tambourgi, pela orientação dedicada e amigável.
- Aos técnicos Luis Carlos da Silva, José S. J. Pereira e Marco Antônio Evangelista pelo apoio na realização dos testes experimentais.
- À Maria Lúcia M. Oliveira, Janete Santos Benedetto, Sérgio Luiz Cabral da Silva e Marcelo Cardoso pelas valiosas sugestões.
- À Solange Vaz Coelho pelo dedicação e estímulo constante.

Resumo da Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

MODELOS DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE PARA SEPARAÇÃO DE TÉRBIO E DIPRÓSIO

Carlos Ernando da Silva

Junho de 1994

Orientador: Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de modelos de equilíbrio dos sistemas individuais e binário para representação da distribuição dos elementos terras raras, térbio e disprósio, entre as fases aquosa e orgânica no processo de extração por solvente.

Estudou-se uma faixa de concentração de térbio e disprósio em equilíbrio nas fases aquosa e orgânica entre 0,00 - 0,15 mol/l e acidez entre 0,30 - 1,20 mol/l, baseado nas características de um licor industrial proveniente do processamento de monazita.

Para a estimativa dos parâmetros dos modelos propostos, levantou-se uma série de dados de equilíbrio através da seleção de metodologias adequadas à determinação das concentrações de equilíbrio e à realização dos testes experimentais.

Os modelos de equilíbrio dos sistemas individuais e binário propostos apresentam uma capacidade preditiva satisfatória, tendo em vista que os erros associados a estes modelos são da ordem de 1% e 3%, respectivamente. Entretanto, tornou-se necessário a divisão dos dados de equilíbrio em regiões distintas de concentração de terras raras na fase aquosa.

Ressalta-se que devido a natureza empírica dos modelos obtidos, estes devem ser aplicados apenas dentro das faixas de concentrações experimentadas.

ÍNDICE

Capítulo I

Introdução	01
------------	----

Capítulo II

Objetivos	03
-----------	----

Capítulo III - Revisão Bibliográfica

III.1 - Ocorrências Mínerais	04
III.2 - Reservas mundiais	07
III.3 - Produção de Terras Raras	11
III.4 - Aplicação e Consumo de Terras Raras	14
III.5 - Processos de Produção de Compostos Terras Raras	16
III.5.1 - Concentração da Monazita	16
III.5.2 - Processamento Químico da Monazita	18
III.6 - Processos de Separação dos Terras Raras	21
III.7 - Comportamento do Sistema Terras Raras	24
III.8 - Modelos de Equilíbrio para Distribuição dos Terras Raras	34
III.8.1 - Modelos Empíricos	35
III.8.2 - Modelos Termodinâmicos	41

Capítulo IV - Materiais e Métodos

IV.1 - Materiais	45
IV.2 - Metodologia para Obtenção dos Dados de Equilíbrio	47
IV.3 - Metodologias Analíticas	49
IV.4 - Metodologia dos Modelos de Equilíbrio	52

Capítulo V - Resultados e Discussões

V.1 - Sensibilidade das Metodologias Analíticas	54
V.2 - Dados de Equilíbrio dos Sistemas Individuais	55
V.2.1 - Comparação entre as Metodologias Analíticas	56
V.2.2 - Erro Associado à Metodologia Experimental	57
V.3 - Comportamento dos Sistemas Individuais	59
V.3.1 - Mecanismo de Extração	59
V.3.2 - <u>Influência da Acidez e Concentração de Terras Raras</u>	66
V.3.3 - Influência da Razão O/A	74

V.4 - Dados de Equilíbrio do Sistema Binário	76
V.5 - Modelos de Equilíbrio	79
V.5.1 - Sistemas Individuais	79
V.5.2 - Sistema Binário	89
Capítulo VI	
Conclusões e Sugestões	93
Apêndice I	95
Apêndice II	100
Apêndice III	101
Revisão Bibliográfica	102

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os elementos metálicos de número atômico entre 57 e 71, comumente conhecidos como lantanídeos ou lantanóides, constituem o grupo de elementos terras raras. Os compostos destes elementos oferecem uma grande variedade de aplicação na indústria e tecnologia modernas, em virtude de suas configurações eletrônicas peculiares, como um grupo de elementos de transição interna.

Ocorrendo principalmente em três espécies minerais (monazita, bastnesita e xenotima), os terras raras estão amplamente distribuídos na crosta terrestre, geralmente como minerais acessórios. As reservas brasileiras são estimadas em 20.000 toneladas de REO (conteúdo de óxidos de terras raras), principalmente monazita.

A maioria dos métodos físicos de concentração mineral são empregados no beneficiamento dos minérios contendo os minerais de terras raras. O processamento químico destes minerais geralmente é realizado em condições drásticas de temperatura e pressão em meios sulfúrico ou alcalino em decorrência da difícil solubilização.

De um modo geral, inicialmente os terras raras são separados em três grupos menores: terras raras leves, terras raras médias e terras raras pesadas. Após esta primeira etapa, cada grupo é submetido a processos específicos para separação em elementos individuais.

Atualmente, o processo de extração por solvente é a principal técnica utilizada nas plantas industriais para a separação e purificação dos lantanídeos. Nas unidades de separação a última etapa do processo é caracterizada pela separação em elementos individuais de um par de terras raras. O par específico a ser separado depende de vários fatores, dentre eles: o minério utilizado e o processo adotado.

A demanda por elementos de terras raras tem crescido muito nos últimos anos, sempre associada à tecnologia de ponta tais como: cerâmica, eletrônica, raios laser, supercondutividade, catálise, nuclear, dentre muitas outras aplicações. Países que não dispõem de grandes reservas de minerais de terras raras, como a França, Alemanha e Japão, dominam a tecnologia para sua separação e purificação e comandam, junto aos Estados Unidos e China, o comércio mundial desses elementos.

Desde o século XIX, os depósitos costeiros de monazita tem sido explorados no Brasil. Porém, somente a partir de 1948 implantou-se a primeira unidade de processamento químico para a produção de uma mistura de cloretos de terras raras. Entretanto, a tecnologia de separação e purificação, totalmente dominada em outros países é ainda pouco desenvolvida no Brasil.

Recentemente, no Brasil, observa-se um forte interesse no desenvolvimento do processo industrial para produção dos elementos terras raras em compostos individuais e várias pesquisas já foram iniciadas neste sentido.

Dentro deste contexto está inserido o projeto, em desenvolvimento no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN\CNEN, em Belo Horizonte - MG, de capacitação tecnológica na separação e purificação dos elementos terras raras. A primeira fase deste projeto, concluído em 1993, constou do desenvolvimento e otimização do processo de separação do par samário e gadolínio realizado em escala de laboratório e piloto por Benedetto, J.S. e Soares, M.L.L..

Programas destinados a simular cascatas do tipo misturadores-decantadores para pares de terras raras foram desenvolvidos por Silva, S.L.C [40]. Porém, em decorrência da inexistência de dados de equilíbrio consistentes não foi possível a simulação de uma cascata experimental.

O presente trabalho foi concebido de forma a complementar os estudos anteriores. Selecionou-se o par térbio/disprósio visando a obtenção dos modelos de equilíbrio consistentes necessários à utilização dos programas de simulação concebidos. Os resultados obtidos, quais sejam, os modelos de equilíbrio envolvidos na separação de disprósio e térbio, somados aos resultados já disponíveis para o par samário/gadolínio, consolidam uma capacitação no processo de separação destes elementos terras raras.

Registra-se que este trabalho foi desenvolvido com recursos da Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo - FAPESP na aquisição dos reagentes utilizados e que a parte experimental foi desenvolvida no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN, utilizando a sua estrutura para realização dos testes experimentais e análises das concentrações de equilíbrio.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho foi a obtenção de modelos de equilíbrio do processo de extração por solvente, para representar a distribuição dos elementos térbio e disprósio entre as fases orgânica e aquosa.

Para alcançar este objetivo o trabalho foi dividido em três etapas básicas:

- i - seleção e avaliação de metodologias analíticas para determinação das concentrações de equilíbrio dos sistemas.
- ii - levantamento de dados de equilíbrio para os sistemas $(TbCl_3 \text{ e } DyCl_3) - HCl - H_2O - 1M \text{ D2EHPA}$ e $(Tb-Dy)Cl_3 - HCl - H_2O - 1M \text{ D2EHPA}$, e avaliação da metodologia experimental utilizada na realização dos testes de extração.
- iii - obtenção de modelos de equilíbrio capazes de representar satisfatoriamente a distribuição dos elementos terras raras entre as fases. Visava-se modelos com erros inferiores a 5 %.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são apresentados os vários aspectos relacionados aos elementos terras raras. Inicialmente, é apresentado um levantamento das principais ocorrências minerais, reservas e produção, itens III.1, III.2 e III.3, respectivamente.

As principais áreas de aplicação e o perfil do consumo desses elementos são abordados de forma genérica no item III.4.

No item III.5 são abordadas as etapas dos processos de produção do concentrado de terras raras, os quais são divididos entre processo físico, item III.5.1 (concentração da monazita) e processo químico, item III.5.2 (processamento da monazita).

Os processos de separação dos elementos terras raras são discutidos no item III.6, enfatizando-se a grande utilização da extração por solvente como processo de separação.

O comportamento do sistema de terras raras é revisado no item III.7, onde alguns mecanismos de extração e agentes extratantes são discutidos.

No item III.8 são apresentados os vários modelos propostos para representação da distribuição dos lantanídeos em sistemas de extração por solvente.

III.1 - OCORRÊNCIAS MINERAIS:

Os terras raras são um grupo homogêneo de elementos metálicos ocupando a área desde o lantânio ao lutênio, no grupo IIIB da tabela periódica. Os elementos deste grupo de número atômico de 57 a 71, são também comumente conhecidos como lantanídeos e lantanóides. Ítrio também é incluído com os terras raras devido às suas similaridades químicas e a comum existência na natureza.

Os lantanídeos podem ser divididos em dois grupos, grupo do cério (terras raras leves) e o grupo do ítrio (terras raras pesados). Essa divisão é demonstrada na tabela III.1.1.

Os terras raras não são raros e nem combinam com a descrição de terra. A quantidade desses elementos corresponde aproximadamente a um quarto de todos os metais presentes na superfície terrestre e devido a segregação desses elementos durante a formação geológica (consequência da carga de superfície e raio atômico elevado) também não podem ser considerados terras [1]. Cada elemento de terras raras é mais abundante na crosta terrestre do que a prata; cério, ítrio, neodímio e lantânio são mais comuns do que o chumbo. Európio, térbio, túlio e lutênio são realmente raros, mas ainda apresentam abundância duas vezes maior do que o ouro e a platina.

Elemento	Símbolo	Número Atômico	
Lantânio	La	57	↓ Grupo do Cério
Cério	Ce	58	
Praseodímio	Pr	59	
Neodímio	Nd	60	
Prometímio	Pm	61	
Samário	Sm	62	
			↑ ↓
Európio	Eu	63	Grupo do Ítrio
Gadolínio	Gd	64	
Térbio	Tb	65	
Disprósio	Dy	66	
Hólmio	Ho	67	
Érbio	Er	68	
Túlio	Tm	69	
Íterbio	Yb	70	
Lutécio	Lu	71	↑
Ítrio	Y	39	

TABELA III.1.1 - Divisão do elementos terras raras.

Os terras raras estão largamente distribuídos em baixas concentrações em toda crosta terrestre. Eles ocorrem em várias formações rochosas, incluindo basaltos, granitos, shales e rochas silicatadas nas concentrações de 10-300 µg/g. Eles também ocorrem em mais de duzentos minerais discretos, muitos desses relativamente raros, mas podem conter até 60 % em óxidos de terras raras[2].

Usando a quantidade de terras raras contida nos minerais, é possível classificá-los dentro de um dos três seguintes grupos[3]:

1 - Minerais com concentração muito baixa. Esta categoria inclui vários minerais de formação rochosa comum.

2 - Minerais contendo quantidade menor de terras raras, mas não como constituintes essenciais. Cerca de 200 minerais apresentam mais que 0,01 % no conteúdo de terras raras.

3 - Minerais com maior, usualmente essenciais, conteúdo de terras raras. Cerca de 70 minerais têm sido identificados dentro deste grupo.

A partir do agrupamento acima, as reservas mundiais adequadas para recuperação dos elementos terras raras podem ser classificadas como:

1 - Reservas obtidas como consequência do processamento mineral com menor quantidade de lantanídeos.

2 - Reservas baseadas em minerais que propriamente contém elementos terras raras.

a - reservas baseadas em minerais de terras raras, identificados como subprodutos do processamento de minerais com alguns outros materiais economicamente dominantes.

b - reservas minerais de terras raras mineradas exclusivamente pelo seu conteúdo de lantanídeos.

Apenas os depósitos de bastnesita em Mountain Pass, Califórnia - EUA, se encaixam na categoria 2.b. Todas as outras reservas comercialmente avaliadas são derivadas como sub-produtos.

Mais de 95 % dos lantanídeos ocorrem em três minerais: monazita, bastnesita e xenotima[2]. A tabela III.1.2 apresenta as composições desses minerais nas principais reservas mundiais[4].

A bastnesita $(Y,Ce)(CO_3)F$ ou $(Ce,La)(CO_3)F$ é um flúor carbonato de Ce/Y composto basicamente de elementos terras raras leves. É geralmente recuperado como um sub-produto de minérios de ferro. Seu concentrado contém cerca de 60 % de óxidos de lantanídeos, aumentando para 70 % pela lixiviação ácida e para 85 % pela lixiviação e calcinação. Esse mineral contém um baixo teor de itrio (Y_2O_3 0,1 - 0,3 %). O maior depósito de bastnesita conhecido ocorre junto com o ferro, na China. O segundo maior depósito desse mineral está situado na Califórnia - EUA.

A xenotima (YPO_4) é um fosfato de itrio, composto por cerca de 10 % de terras raras leves e 90 % de terras raras pesadas, predominantemente o itrio. Em geral é um sub-produto das operações de concentração de ilmenita, rutilo, cassiterita e zirconita. A maior reserva desse mineral está localizada na Malásia.

	<u>Bastnesita</u>		<u>Monazita</u>		<u>Índia</u>	<u>China</u>	<u>Xenotima</u>	
	<u>Califórnia</u>	<u>China</u>	<u>Austrália Leste</u>	<u>Austrália Oeste</u>				<u>Flórida</u>
La_2O_3	32,00	27,00	20,20	23,90	17,47	23,00	23,35	0,50
Ce_2O_3	49,00	50,00	45,30	46,03	43,73	46,00	45,69	5,00
Pr_6O_{11}	4,40	5,00	5,40	5,05	4,98	5,50	4,16	0,70
Nd_2O_3	13,50	15,00	18,30	17,38	17,47	20,00	15,74	2,20
Sm_2O_3	0,50	1,10	4,60	2,53	4,87	4,00	3,05	1,90
Eu_2O_3	0,10	0,20	0,10	0,05	0,16		0,10	0,20
REO leves	99,50	98,30	93,90	94,94	88,68	98,50	92,09	10,50
Gd_2O_3	0,30	0,40	2,00	1,49	6,56		2,03	4,00
Tb_4O_7	0,01		0,20	0,04	0,26		0,10	1,00
Dy_2O_3	0,03		1,15	0,69	0,90		1,02	8,70
Ho_2O_3	0,01		0,05	0,05	0,11		0,10	2,10
Er_2O_3	0,01	1,00	0,40	0,21	0,04	1,50	0,51	5,40
Tm_2O_3	0,02		traços	0,01	0,03		0,51	0,90
Yb_2O_3	0,01		0,20	0,12	0,21		0,51	6,20
Lu_2O_3	0,01		traços	0,04	0,03		0,10	0,40
Y_2O_3	0,10	0,30	2,10	2,41	3,18		3,05	60,80
REO pesadas	0,50	1,70	6,10	5,06	11,32	1,50	7,93	89,50
total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
concentrado	60 - 70 %				55 - 60 %			42,51 %

TABELA III.1.2 - Composições dos minerais de terras raras.[4]

A monazita ocorre normalmente como uma mistura de aproximadamente 40 - 50 % de cério, 15 - 30 % de neodímio, 2 - 5 % de samário e o restante de lantanídeos soma entre 2 - 11 % do total. Na monazita é comum a presença de tório a uma concentração de 4 - 12 %. A monazita está presente nas areias de praias em várias partes do mundo, incluindo Índia, Brasil, Austrália, África do Sul, EUA, Rússia. Na maioria dos casos, a monazita é produzida como sub-produto no processamento mineral de areias para produção de ilmenita, rutilo, cassiterita, zirconita e outros [2].

III.2 - RESERVAS MUNDIAIS:

Recentemente, os depósitos de terras raras economicamente viáveis foram geologicamente classificados em dois grupos:

- 1 - rochas alcalinas e carbonatos
- 2 - aluviões internos e costeiros

Estudos recentes sobre os grandes depósitos de terras raras, na China, têm resultado em uma nova concepção de enriquecimento geoquímico e uma melhor apreciação dos fatores que contribuem para a concentração de terras raras na natureza. A descoberta de altas concentrações de lantanídeos em depósitos de Cu-U-Au na recém descoberta faixa no 'Olympic Dam', Austrália, tem sugerido a diversidade dos ambientes de acumulação de terras raras e realçado os espaços para novas descobertas. Como resultado, verifica-se uma maior possibilidade de ambientes a serem pesquisados para descoberta de novos depósitos de terras raras em extensas áreas de alto potencial [4].

Os principais depósitos mundiais de terras raras são descritos a seguir, baseados em suas características geológicas [4].

1 - Depósitos de rochas alcalinas e carbonatos:

a - Distrito de Mountain Pass, Califórnia - EUA:

O melhor exemplo desse tipo de mineralização é o bem conhecido depósito de Mountain Pass. Até recentemente este foi o depósito de maior concentração de minerais de lantanídeos, preferencialmente bastnesita. Ainda hoje, esse depósito tem o maior grau conhecido (~ 7 % de REO, óxido de terras raras contido). O principal veio do depósito é minerado em uma grande extensão e apresenta uma composição geral de 12 % de bastnesita, 20 % de barita, 10 % de quartzo e 60 % de carbonato. O conteúdo de terras raras varia entre 5 - 15 %, tendo um valor médio de 7 %. Este depósito contém uma reserva da ordem de 50 milhões de toneladas.

b - Outras ocorrência de carbonatos:

Os carbonatos contendo terras raras estão presentes em muitas partes da África, incluindo Brundi, Mrina Hiil no Kênia, Kangankunda Hill, Malawi e na África do Sul. Alguns desses depósitos têm alto conteúdo de pirocloro e monazita. No Brasil, o carbonato de Araxá em Minas Gerais, a principal fonte de nióbio e apatita, contém monazita e minerais raros, Goiazita - $(\text{SrAl}_3\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_8)_7$. A reserva total é estimada em 120.000 toneladas de REO. Entretanto, devido a parâmetros de engenharia desfavoráveis, existem problemas de capacitação tecnológica para exploração de muitos desses depósitos.

2 - Formação de carbonato-Fe-Mn:

De longe, as maiores reservas de minerais de terras raras estão localizadas na China. Os principais depósitos são os de Bayan Obo, Mongólia, Dianyi, sudoeste da China e Misong, sudeste da China.

Os depósitos de Bayan Obo são os maiores conhecidos no mundo e são estimados conter cerca de 36 milhões de toneladas de REO, principalmente bastnesita e monazita. Este depósito é seguido pelo de Mountain Pass, Califórnia - EUA, o qual contém entre 3,6 - 4,0 milhões de toneladas de REO.

3 - Depósitos aluvião:

As maiores reservas de monazita e, em pequena extensão, a xenotima são os depósitos tipo aluvião nas areias das praias. A maior parte da produção destes depósitos está ligada à produção de minerais principais como ilmenita, rutilo, cassiterita, zirconita e outros minerais pesados.

Economicamente, estes tipos de depósitos ocorrem na costa da Índia, Brasil, Austrália, Sri Lanka e poucos outros países. As reservas deste tipo de depósito são apresentadas na tabela III.2.1.

4 - Mineralização tipo veios:

Ainda que muito raro, algumas ocorrências de ricos veios contendo um alto conteúdo de monazita e em alguns lugares tanto a monazita como a bastnesita, têm sido encontradas em algumas partes do mundo. Um exemplo acima do padrão é o depósito "SteenKampskvaal", localizado na África do Sul. Esta foi a principal reserva mundial de monazita. Cerca de 57.000 toneladas de concentrado foram produzidas desde 1965 dos veios de monazita, com um conteúdo de 45 % de REO e 6 % de ThO_2 .

Pais	Áreas	Reservas em REO (toneladas)
Brasil	Costas do Espírito Santo, Bahia, Rio de Janeiro	20.000
Austrália	Eneaba e Capel, W.Austrália, SE Queensland, NE News South Wales	1.084.000
Índia	Kerala, Tamilnadu, Orissa, Bihar, Bangal (Inland Placers)	2.200.000
Sri Lanka	NE e W Coasts	13.000
Madagascar	SE Coast	50.000
Egito	Nile Delta	1.000.000

TABELA III.2.1 - Reservas mundiais de REO nos principais depósitos aluvião.[4]

5 - Aluvião fóssil - Elliot e Agrew Lakes, Canadá:

Concentrados de uraninita, bastnesita e monazita têm sido recuperados a partir de conglomerados de quartzo das areias do Elliot Lake, em Ontario - Canadá. Concentrado de ítrio tem sido recuperado intermitentemente como um sub-produto do processamento de urânio. Ainda que o grau de terras raras seja baixo (0,057 % de REO), os terras raras leves constituem 14,3 %, terras raras pesados 85,7 % e ítrio 51,4 %.

6 - Depósitos de terras raras Cu-U-Au, Olympic Dam:

O depósito Cu-U-Au de Olympic Dam, situado a 650 Km de Adelaide - Austrália, contém quantidade significativa de terras raras.

Reservas estimadas em 2.000 toneladas, contendo 1,6 % de cobre, 0,06 % de U_3O_8 e 0,6 mg/tonelada de ouro, têm sido identificadas neste depósito e contém um concentrado de lantânio e cério entre 0,24 - 0,45 %.

7 - Terras raras em rochas fosfáticas:

As rochas fosfáticas apresentam um conteúdo entre 110 - 1150 ppm de REO e são enriquecidas em ítrio e cério. A formação fosfática do oeste dos EUA apresenta conteúdos tão altos como 1000 ppm. Os depósitos fosfáticos da península de Kola, ex-URSS, contém loparita com 30 % de REO e apatita com 1 % de REO. A apatita de muitos complexos alcalinos, como por exemplo Polabora - África do Sul e Siilinjarvi - Finlândia, contém baixos teores de REO (< 1 %).

Nestas ocorrências os elementos terras raras são processados como sub-produtos da recuperação de fosfatos e ácido fosfórico.

As reservas mundiais de terras raras são apresentadas na tabela III.2.2.

A partir de 1987, a China tornou-se o país que detém as maiores reservas mundiais de terras raras, com uma reserva estimada em 36 milhões de toneladas de REO, representando cerca de 75 % das reservas mundiais.

País	Principais Minérios	Reservas (x 10³ toneladas de REO)
América do Norte		
Estados Unidos	Bastnesita, carbonato	4900
Canadá	Minérios de urânio	182
Sub-total		5082
América do Sul		
Brasil	Monazita, rochas alcalinas e carbonato	20
Europa		
Ex - URSS	Sub-produto do processamento da apatita	450
Finlândia	Carbonato	50
Noruega, Suécia	Rochas alcalinas	
Sub-total		500
África		
Malagasy	Areias monazíticas	50
África do Sul	Veios de monazita	357
Egito	Areia monazítica	100
Malawi	Carbonato	297
Burundi	Carbonato	1
Sub-total		805
Ásia		
Malásia	Monazita e xenotima	30
Índia	Areias monazíticas	2220
Córea	Monazita	45
Sri Lanka	Areias monazíticas	13
China	Fe-Carbonato	36000
Tailândia	Areias monazíticas	1
Sub-total		38309
Austrália	Monazita	184
Total mundial		44810

TABELA III.2.2 - Reservas mundiais de terras raras[5].

III.3 - PRODUÇÃO DE TERRAS RARAS

Após três décadas de aumento na produção mundial de terras raras, verificou-se uma queda de 8 % em 1990 (57,699 toneladas de REO). Esta queda foi principalmente devido a menor quantidade de bastnesita beneficiada nos EUA [6].

A tabela III.3.1 apresenta o perfil da produção mundial de terras raras.

A bastnesita representa 70 % da produção mundial de terras raras. Em 1990 a produção foi estimada em 41.000 toneladas. A China permaneceu como maior produtor, embora a produção tenha caído de um nível de 29.620 toneladas (1981) para 25.000 toneladas (1990).

A capacidade total da produção chinesa para minerais de terras raras excede a 30.000 tonelada/ano de REO, correspondendo a 25.000 toneladas/ano de bastnesita, acima de 2.000 toneladas/ano de monazita, acima de 6.000 toneladas/ano de minérios de ferro e aproximadamente 400 toneladas/ano de xenotima. Mais de 45 % do total de minerais de terras raras produzidos vem da área de Bayan Obo, próximo à Mongólia.

País	Produção (toneladas de REO)	
	1989	1990
Monazita		
Austrália	7.400	7.500
Brasil	2475	2.500
Índia	2.200	2.200
Malásia	1.770	1.700
Sri Lanka	60	60
Tailândia	380	365
EUA	450	450
ex-URSS	1.500	1.500
Zaire	105	105
Sub-total	16.340	16.380
Bastnesita		
China	25.220	25.000
EUA	20.787	16.000
Sub-total	46.007	41.000
Xenotima		
Austrália	150	150
Brasil	50	50
Malásia	80	72
Tailândia	17	17
ex-URSS	30	30
Sub-total	327	319
Minérios de Urânio		
Canadá	50	-
Total	62.724	57.699

TABELA III.3.1 - Produção mundial de Terras raras.[6] _

Fora da China, toda bastnesita é minerada pela Molycorp no depósito de Mountain Pass, Califórnia - EUA. Em 1990 a produção foi estimada em 16.000 toneladas, uma queda significativa comparada a produção de 20.787 toneladas em 1989.

A produção total de monazita totalizou 16.380 toneladas em 1990. Com uma produção de 7.500 toneladas, a Austrália computou mais de 45 % da produção mundial.

Os depósitos costeiros de areia monazítica têm sido explorados no Brasil desde o final do século XIX. A parte rica em monazita foi explorada usando técnicas muito primitivas. Com a diminuição gradual destes depósitos mais ricos, os quais representam somente uma pequena fração do total das ocorrências brasileiras, as areias mais pobres em monazita e de composição mais complexa necessitavam de implantação de técnicas mais apuradas. Uma exploração mais sistemática dos depósitos de baixo teor iniciou-se, entretanto, somente nos últimos doze anos [7].

Até 1948, todo concentrado de monazita obtido no Brasil era exportado. A partir daquele ano, iniciou-se a operação da primeira unidade industrial para o processamento químico da monazita.

Os principais produtores mundiais de terras raras são apresentados na tabela III.3.2 [8].

Companhias	Propriedade	Localização da Mina
Austrália		
Allied Encabba Pty. Ltd.	Allied Minerals NI (60 %) e E.I. du Pont de Nemours (40 %)	Encabba e Narngola, oeste da Austrália
Associated Minerals Consolidated Ltd. (AMA)	Consolidated Gold Fields Ltd.	Capel e Encabba, oeste da Austrália
Cable Sands Pty. Ltd.	Kathleen Investments Ltd.	Koombana Bay, oeste da Austrália
Jennings Mining Group Minerals Deposits Ltd.	Jennings Industries (W.A.) Ltd. NL Industries Inc.	Encabba, oeste da Austrália
Rutile and Zircon Mines Ltd.	Peko-Wallsend Ltd. e Kathleen Investments Ltd.	Costa leste da Austrália
Westralian Sands Ltd.	-	Costa leste da Austrália
Brasil		
Nuclemon	Estatal, Empresas Nucleares Brasileiras	Uma planta na Bahia e duas no Espírito Santo.
Índia		
Indian Rare Earths Ltd.	Governo da Índia, controle Department of Atomic Energy, Bombay	Costa oeste do Kerala e Tamil Nadu, no sul da Índia
Kerala Minerals and Metals Ltd.	Governo do Kerala	Chavara beach sands, Kerala, no sul da Índia
Malásia		
Beh Minerals Sdn. Bhd.	-	Várias origens do refugo das minas de estanho
EUA		
Molycorp Inc.	Union Oil Company of Califórnia	Mountain Pass, Califórnia
Titanium Enterprises	American Cyanamid e Union Camp Corp.	Green Cove Springs, Flórida.
Humphreys Mining Co.	Humphreys Engineering Co.	Hilliard, Flórida

TABELA III.3.2 - Principais produtores de Terras Raras[8]

III.4 - APLICAÇÃO E CONSUMO DE TERRAS RARAS:

Os produtos de terras raras oferecem uma grande variedade de aplicação na indústria e tecnologia moderna em virtude de suas configurações eletrônicas peculiares, como um grupo de elementos de transição interna. Enquanto a configuração eletrônica externa idêntica confere sobre estes elementos uma similaridade em sua função química, o preenchimento gradual do sub-nível eletrônico "f" causa uma diminuição nos tamanhos atômico e iônico, um aumento de sua carga de superfície e densidade e uma modificação em suas características físico-químicas, de modo a promover uma grande variação nos estados de energia para diferentes aplicações.

O uso industrial de terras raras é diversificado em áreas de metalurgia, vidro, cerâmica, eletrônica, química, ímãs, nuclear e outras. A figura III.4.1 apresenta o perfil geral de aplicação de terras raras [9].

Na química e metalurgia as aplicações de terras raras são baseadas principalmente na configuração eletrônica externa, tamanho iônico e estabilidade dos componentes. Outras áreas de aplicação são orientadas em direção a catalisadores, ímãs permanentes, supercondutores e eletrônica, as quais dependem de suas características como metais de transição interna. A aplicação na área nuclear é independente da química dos elementos.

Com este largo espectro de aplicação, somente poucas indústrias são grandes consumidoras de terras raras, a maioria consome pequenas quantidades. O maior uso de terras raras é na catálise, nas operações de craqueamento do petróleo. Entretanto, alguns elementos mais específicos estão rapidamente ganhando importância como matéria prima de outras aplicações mais recentes. Estas incluem vidro e cerâmica, raio laser, sistema de comunicação e computação, TV à cores, microondas, aço de alta dureza, ímãs permanentes e supercondutores [8, 10].

Mais recentemente tem sido intensificado o uso de terras raras na agricultura. A China é o país que domina esta tecnologia, utilizando concentrado de terras raras, em micro dosagens, que atuam como fertilizantes.

A tabela III.4.1 apresenta uma subdivisão de aplicação de terras raras [11].

A figura III.4.2 apresenta a divisão do consumo de terras raras entres os diferentes países, excluído a China. Desde que o cenário de aplicação de terras raras muda rapidamente, essa figura deve ser tomada apenas como uma indicação qualitativa deste consumo [9].

Área de aplicação	Aplicação	Elemento de Terras Raras
Catálise	Catalisadores craqueamento fluido	Mistura todos TR
	Catalisadores de automóveis	Mistura TR grupo cério
Vidros	Outros	Ce, La, Nd
	Descolorização	Compostos ricos cério
	Colorização	Ce, Er, Nd, Pr
	Polimento	Mistura de todos TR, grupo cério
Cerâmica	Cerâmica vidrada	Ce, Pr
Metalurgia	Ligas Ferro }	Mistura todos TR
	Flints }	
	Aço }	
Outros	Ligas Al, Mg	Ce, Nd, Pr e mistura
	Ligas refratárias	Y
	Magnetos	Sm, Pr, Ce, Nd, Dy, Er, Gd
	TV à cores e raios X	Y, Gd, Eu, La, Tb, Tm
	Eletrônica	Y, Gd, Nd, Tb
	Nuclear	Gd, Eu
	Vidros especiais (fibras, etc.)	Y, Gd, La
	Cerâmica fina: YZ, PSZ, Ni ₃ N4	Y, La, Ce
	Capacitores	Nd, La, Sm

TABELA III.4.1 - Sub-divisão de aplicação dos lantanídeos[11].

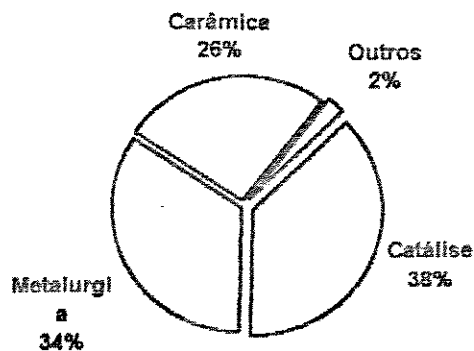


FIGURA III.4.1 - Principais áreas de aplicação dos terras raras[9]

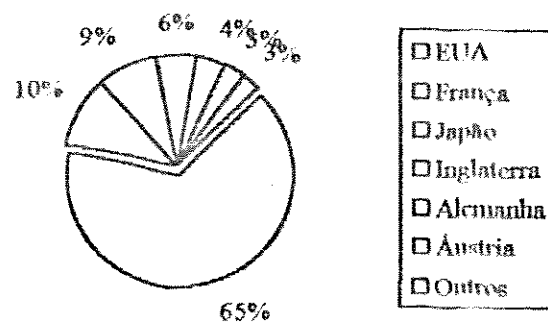


FIGURA III.4.2 - Principais países consumidores de terras raras[9]

III.5 - PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO CONCENTRADO DE TERRAS RARAS:

A partir dos minérios contendo os principais minerais de terras raras, é possível dividir duas etapas distintas de processamento. Numa primeira, os minerais são concentrados através de processos físicos e seguidos por um processamento químico, envolvendo a abertura química destes minerais.

A seguir será abordado o processamento da monazita, visto que esta é a principal matéria prima utilizada no Brasil para produção de compostos de terras raras.

III.5.1 - CONCENTRAÇÃO DA MONAZITA:

Sendo a monazita um mineral acessório, sua extração dependerá diretamente do sucesso na etapa de beneficiamento do concentrado multi mineral, na qual está associada com a ilmenita, rutilo, zirconita, quartzo, silimanita, granada, etc, em depósitos do tipo aluvião. Praticamente, todos os métodos físicos de concentração de minerais conhecidos são utilizados para separação da monazita de outros minerais. Estes métodos fazem uso de cinco importantes propriedades físicas destes minerais, tais quais, condutividade elétrica, suscetibilidade magnética, densidade específica, característica de superfície e distribuição de tamanho [12]. As várias propriedades físicas dos minerais associados à monazita são apresentados na tabela III.5.1.1.

Nas areias os minerais ocorrem em várias proporções, sendo a ilmenita a mais abundante e a monazita a menos. Quando um minério contendo uma mistura destes minerais é passado através de um separador eletromagnético, esses são separados em magnéticos e não magnéticos, dependendo de sua permeabilidade magnética. Usando separador de alta ou baixa intensidade magnética uma maior separação entre minerais forte e fracamente magnético é alcançada.

Separação eletrostática de alta tensão usa um alto campo elétrico e faz uso da diferença de resistência interfacial apresentada por diferentes minerais para passagem de elétrons. Em separadores de alta tensão, um alto campo elétrico é aplicado entre um eletrodo e um cilindro rotativo aterrado. Quando a espessura da camada de areia aquecida é alimentada sobre o cilindro, as partículas não condutoras retêm suas cargas e permanecem fixadas na parte inferior do cilindro, enquanto as partículas condutoras mudam suas cargas e caem em direção tangencial. O material fixado no cilindro é descarregado separadamente e coletado.

Existe um grande número de métodos de processamento mineral que utilizam-se da diferença de mobilidade sob a influência de ações simultâneas de densidade e uma ou mais outras forças, como a resistência, para promover a queda em um meio fluido, como a água ou o ar. Jigs, separadores cônicos, mesas vibratórias (seco ou úmido), etc, trabalham sob este princípio.

A flotação é um processo baseado sob a adesão seletiva de bolhas de ar em alguns minerais a partir de uma polpa e de adesões simultâneas de outros minerais à água. A adesão das bolhas de ar nas partículas minerais faz a densidade específica da associação mineral-ar menor do que a polpa e assim, esses minerais flutam na polpa. A tendência preferencial dos minerais aderirem ao ar ou à

água é obtida pela adição de diferentes reagentes químicos, coletores ou depressores, os quais formam uma afinidade seletiva das partículas minerais. A adição de espumantes ajudam a formação de espumas completamente dispersas em finas bolhas de ar no meio. O mineral flotado é então separado mecanicamente da polpa.

O fluxograma geral da concentração da monazita é apresentado na figura III.5.1.1.

Através do processamento a seco, é possível obter um concentrado de monazita de alto grau de pureza, entretanto a recuperação é muito baixa devido ao seu pequeno tamanho na mistura mineral. Pesquisas têm demonstrado que os métodos de processamento a úmido, promovem uma recuperação de monazita acima de 90 % [12].

Propriedades Físicas	Condutividade Elétrica	Susceptibilidade Magnética	Densidade Específica	Tamanho
Ilmenita	condutor	fort. magnético	4,54	fino médio
Rutilo	condutor	não magnético	4,25	fino médio
Monazita	não condutor	frac. magnético	5,24	fino
Zircônia	não condutor	não magnético	4,70	fino
Silimanita	não condutor	não magnético	3,25	grosso
Granada	não condutor	não magnético	3,10	grosso
Quartzo	não condutor	não magnético	2,66	grosso

TABELA III.5.1.1 - Propriedades físicas dos principais minerais associados aos minérios contendo monazita.[12]

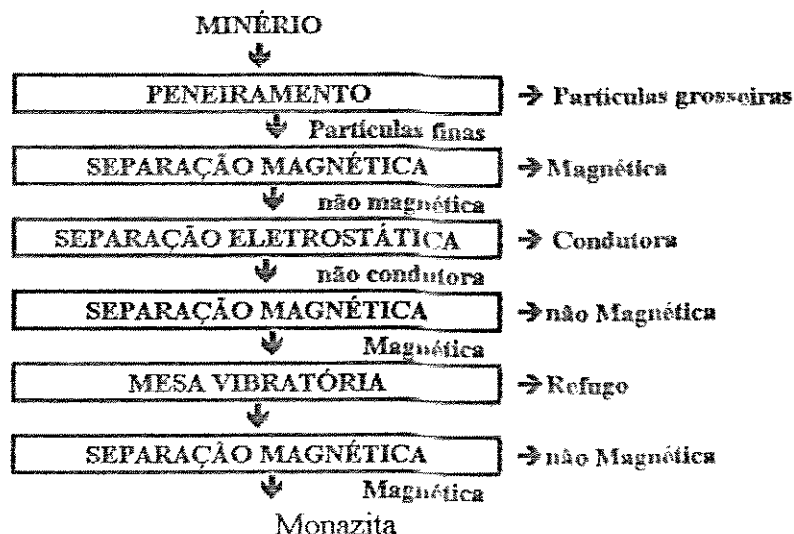


FIGURA III.5.1.1 - Fluxograma geral para concentração da monazita.

III.5.2 - PROCESSAMENTO QUÍMICO DA MONAZITA:

A monazita é um fosfato de tório e terras raras de difícil solubilização. É insolúvel em ácido clorídrico e são necessárias condições drásticas de temperatura e pressão para abertura deste mineral em meio alcalino. Os processos de abertura química da monazita comumente utilizados são a abertura sulfúrica e a abertura alcalina com NaOH.

A figura III.5.2.1 apresenta o fluxograma geral do processamento da monazita [13].

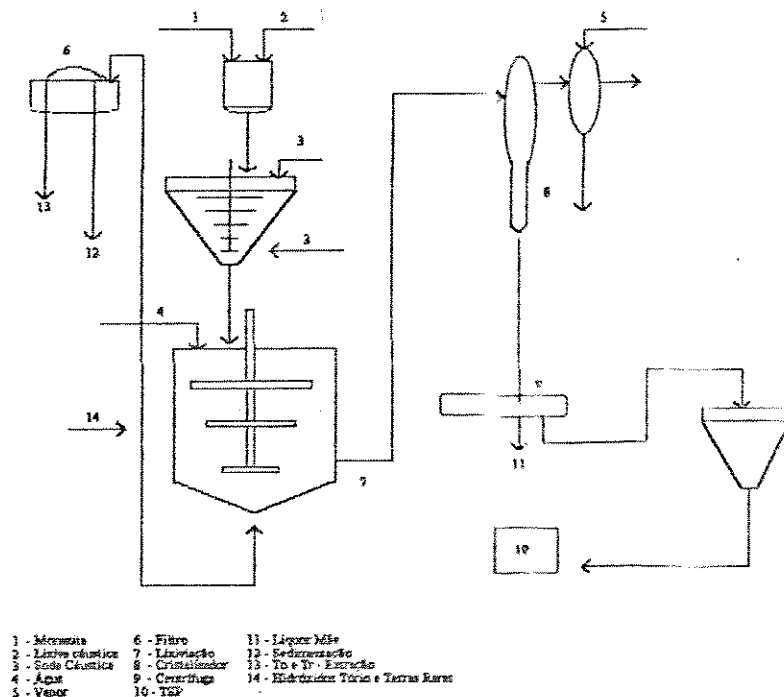
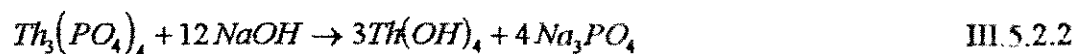


FIGURA III.5.2.1. - Processamento químico da monazita [13]

Na abertura com soda cáustica, a monazita inicialmente é reduzida a um tamanho de + 300 mesh, em moinho de bolas. Esta é uma etapa muito crítica no processo da soda cáustica, devido à dependência da recuperação sobre os tamanhos das partículas do mineral. O mineral pulverizado é carregado em um tanque contendo lixívia ou lentilhas de soda cáustica e digerido a uma temperatura de 413 K por cerca de 9 horas.

As reações da digestão da monazita são:



A prática atual, cerca de 50 % de excesso de soda cáustica é requerida para reação completa. Este excesso pode ser recuperado e reciclado ao processo.

Os terras raras e o tório são convertidos em seus respectivos hidróxidos, os quais são insolúveis, e o fosfato é convertido no solúvel fosfato tri-sódico (TSP). O TSP é decantado e na torta de hidróxidos é realizada uma lixiviação para completa recuperação do fosfato. A solução é clarificada e evaporada, em um evaporador a vácuo, para cristalização do TSP. Os cristais e o licor mãe de TSP são alimentados em uma centrífuga e separador. Os cristais ainda são secados em um secador pneumático de ar quente e estocados. Este produto, TSP, contém no mínimo 17,5 % de P_2O_5 .

Os hidróxidos de tório e terras raras são filtrados em um filtro a vácuo e lavados para retirada do NaOH e P_2O_5 .

A torta então é descarregada em um espessador e extraída com ácido clorídrico. O hidróxido de tório é muito menos solúvel do que os hidróxidos de terras raras e assim, é possível dissolvê-los preferencialmente.

Na prática, a lama de hidróxidos é agitada em um tanque e então o HCl (30%) é adicionado para obtenção de um pH estável de 3.2. A reação é processada a uma temperatura de 343 K. Os hidróxidos de terras raras dissolvem sob essas condições deixando uma massa insolúvel de hidróxido de tório, que por vez é filtrada em filtro prensa e lavada para ficar isenta de cloreto. A solução de cloretos de terras raras contém pequenas quantidades de tório, urânio, ferro e chumbo como impurezas. Estas são removidas numa etapa de desativação pela adição de cloreto de bário e precipitadas com sulfato de sódio.

Estas impurezas também são precipitadas pela adição de pequena quantidade de sulfato de sódio. Os precipitados são filtrados e a solução purificada de cloretos de terras raras é alimentada em uma bateria de tanques onde é concentrada em estágios e finalmente estocada como uma mistura de cloretos de terras raras, ou levada para uma planta específica para produção de compostos de terras raras.

O fluxograma geral da produção dos cloretos de terras raras é apresentado na figura III.5.2.2 [13].

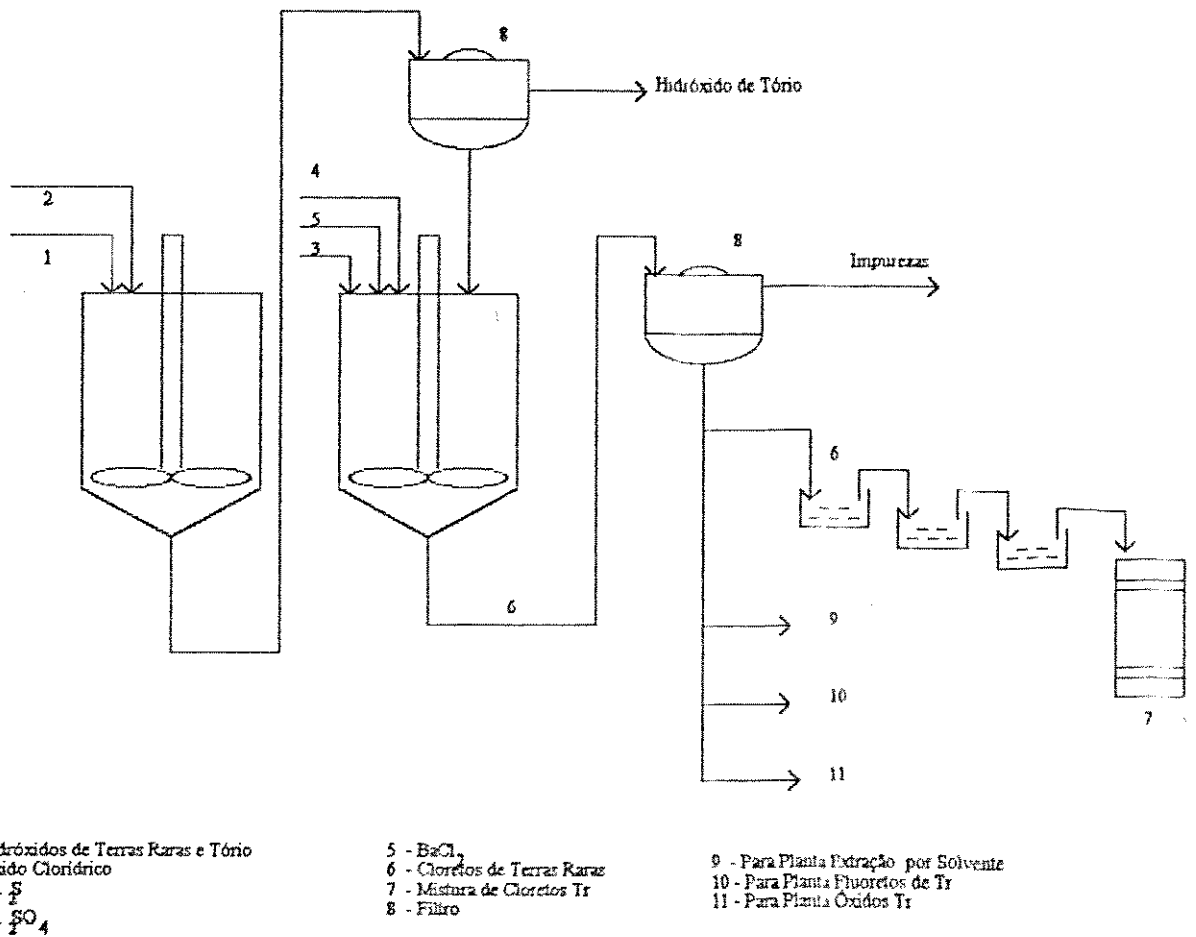


FIGURA III.5.2.2 - Fluxograma geral do produção de cloretos de terras raras. [13]

III. 6 - PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS:

Devido à similaridade de estrutura atômica, conseqüentemente, propriedades químicas similares, a separação dos elementos terras raras em compostos de elementos individuais é difícil.

Existem quatro diferentes processos empregados na separação dos elementos terras raras, os quais são apresentados na tabela III.6.1 [9].

Processo	Princípio	Formula química, principal reagente	Fator de separação	Elementos separados
Cristalização fracionada	Diferença solubilidade	$RE(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$ $RE(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $NaRE(SO_4)_2 \cdot nH_2O$	1,1 - 5	La, Pr, Nd, elementos do grupo do cério grupo do ítrio
Oxidação/Redução seletiva	Mudança na basicidade dos estados di e tetravalentes do Zn	$K_2S_2O_8 + Ag(I)$	1,1 - 5	Sm, Eu, Yt, Cr
Troca iônica	complexação diferencial	$RSO_3H +$ ácido cítrico/ citrato de amônio cúprico Leito de resina + EDTA ou NTA ou HEDTA	1,1 - 10	Todos os terras raras
Extração por solvente	Interação diferencial entre o soluto e os dois solventes	ácido di-2-etil-hexil fosfórico - D2EHPA	1,1 - 5	Todos os terras raras

TABELA III.6.1 - Processos de separação dos elementos terras raras[9]

A cristalização fracionada, antes da segunda guerra mundial, foi o processo mais comumente usado para separação dos terras raras. Apesar das diferenças de solubilidade serem pequenas, verifica-se que as solubilidades dos nitratos de terras raras crescem a partir do lantânio ao luténio. Através da redução gradativa da temperatura é produzido um precipitado sólido contendo quantidade maior dos terras raras menos solúveis e pela redissolução desse sólido e repetição do processo, produz-se um composto de terras raras de pureza moderada [14].

Este processo, entretanto, é anti-econômico para o processamento de grandes quantidades de terras raras. Milhares de etapas de recristalização são requeridas e assim, é apenas de interesse histórico [2].

Em adição ao estável estado de oxidação, +3, dos elementos terras raras, alguns deles apresentam variação em sua valência. Por exemplo, európio, samário e itérbio podem ser reduzidos para o estado de oxidação +2, enquanto que o cério e praseodímio podem ser oxidados no estado +4. O princípio é empregado para separação de európio, o qual é reduzido para o estado +2, usando zinco, e o cério é oxidado para o estado +4.

A troca iônica tem mostrado ser efetiva na separação de complexos de terras raras de alta pureza, mas geralmente requer processamento de soluções muito diluídas. Limitações técnicas e econômicas deste processo de separação tem restringido seu uso em escala industrial.

A extração por solvente (extração líquido-líquido), por outro lado, tem surgido nos últimos anos como o melhor processo para separação dos terras raras. Este método é baseado na extração diferencial por extratantes como o ácido di-2-etil-hexil fosfórico - D2EHPA. Muitas vezes, os fenômenos de oxidação ou redução são acoplados a este método. O grau de separação dos terras raras após cada contactação, é pequeno. Assim, contactos múltiplos são necessários para alcançar uma separação efetiva.

O desenvolvimento de um sistema de extração por solvente adequado é o fator mais importante para o sucesso do processamento. Os sistemas de extração por solvente consistem, geralmente, de três componentes: um agente extratante, um modificador e um diluente.

O agente extratante forma um complexo seletivo com o elemento terras raras de interesse, com o objetivo de realizar a separação desejada. Extratantes deste tipo incluem fosfatos, ácidos e aminas. Os modificadores são utilizados para evitar a formação de uma terceira fase e emulsões. O diluente é utilizado para promover maior contacto entre as fases, fornecendo também estabilidades térmica e química ao sistema. Os diluentes também são escolhidos para promover a separação das fases do sistema de extração.

A extração seletiva de elementos terras raras individuais envolve três etapas:

- 1 - a escolha do agente extratante apropriado;
- 2 - o controle da valência durante a oxidação seletiva;
- 3 - a exploração das diferenças dos coeficientes de extração individuais.

Sendo observadas estas etapas, uma separação efetiva dos elementos terras raras pode ser efetuada. A figura III.6.1 apresenta esquematicamente um circuito geral de extração por solvente [15].

A solução aquosa de alimentação e o solvente são alimentados, geralmente, de modo contra-corrente. Nesta etapa o elemento de interesse é transferido a partir da fase aquosa para a fase orgânica. Após a decantação, a fase aquosa (refinado) é separada e tratada para recuperação de outros elementos, reciclada para um ponto acima ou abaixo da etapa de extração, ou é descartada como rejeito.

A partir da etapa de extração, o solvente carregado (extrato) pode ir para outro contactor, onde é lavado com solução aquosa apropriada para retirada de pequenas quantidades de metais ou impurezas co-extraídas na etapa de extração (scrub ou lavagem). O refinado da lavagem pode então ser reciclado para uma etapa acima do circuito de extração ou para o tanque de alimentação do circuito de extração.

Após a lavagem, o extrato passa por uma terceira etapa, na qual o metal é reextraído a partir da fase orgânica por uma solução aquosa adequada, produzindo, geralmente, uma solução concentrada do sal do metal, a qual segue para outro processo para produção de compostos do metal, por exemplo óxido.

O solvente esgotado é reciclado de volta a etapa de extração, se necessário é realizado algum tipo de tratamento antes de entrar nesta etapa.

Cada uma das etapas descritas acima; extração, lavagem e reextração, podem envolver vários estágios. Por exemplo, mais de 1000 estágios são utilizados numa planta de terras raras na França [10].

O processo comercial de extração por solvente é altamente sigiloso. Detalhes específicos não são disponíveis. Hoje há uma concientização deste problema no Brasil e em consequência disto, um maior envolvimento na pesquisa de separação e purificação dos elementos terras raras é verificado [7].

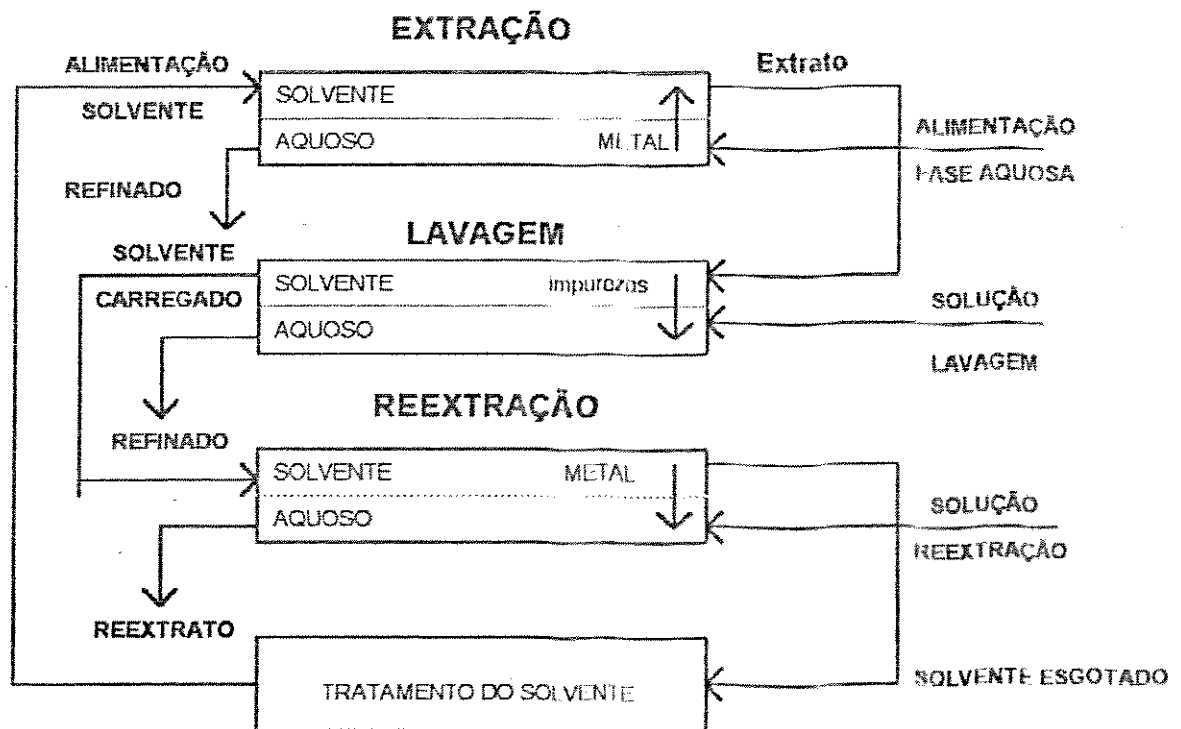


FIGURA III.6.1 - Fluxograma geral do processo de extração por solvente.

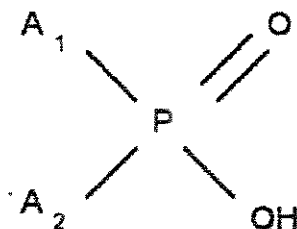
III.7 - COMPORTAMENTO DO SISTEMA DE TERRAS RARAS:

Os primeiros estudos realizados visando a utilização do ácido di-2-etil-hexil fosfórico - D2EHPA como agente extratante para separação e purificação de terras raras, foram apresentados por PEPPARD et alii [16, 17]. Atualmente este reagente é utilizado em quase todas as plantas industriais de separação de terras raras.

O D2EHPA tem um papel importante na separação destes elementos devido ao seu fator de separação médio, para elementos adjacentes, ser da ordem de 2,5 e poder ser usado em sistemas clorídrico e sulfúrico. Outros fatores que conferem ao D2EHPA vantagens em sua utilização são: sua estabilidade química, além de, em geral, possuir boa cinética de extração, baixa solubilidade em fase aquosa, versatilidade de extração de vários metais, rápida separação das fases, quando um diluente apropriado é usado e disponibilidade comercial [18]. Este extratante apresenta uma pequena desvantagem relativa à sua menor capacidade de carregamento, como consequência da formação de géis para concentrações mais elevadas de lantanídeos na fase orgânica.

Recentemente tem crescido a aplicação potencial dos ácidos fosfônicos e fosfínicos. SATO [19] mostrou que os ácidos fosfônicos são efetivos na extração de terras raras. Os ácidos fosfínicos também podem ser empregados para este objetivo embora, até o momento, não sejam utilizados comercialmente.

Estes ácidos organofosforados podem ser representados esquematicamente pela fórmula:



onde o grupo ativo P(O)-OH é o responsável nas suas propriedades extrativas. Quando A1 é um grupo alquil ou aril (R ou Ar) e A2 é um grupo OH, OR ou OAr, o composto é um ácido organofosfônico. Quando ambos, A1 e A2 são grupos R ou Ar o produto é um ácido organofosfínico. No ácido organofosfórico A1 e A2 são grupos do tipo OR ou OAr.

O extratante ácido 2-etil-hexil fosfórico, mono 2-etil-hexil éster - EHEHPA é também utilizado na separação dos terras raras. A seletividade deste reagente, na separação de elementos similares, é análoga ao D2EHPA, mas para a separação dos elementos leves dos pesados, o D2EHPA é melhor que o EHEHPA, apesar deste último ser muito utilizado.

BENEDETTO [7] estudou a separação do samário e gadolínio, em meio cloreto, utilizando os agentes extratantes: ácido di-2-etil-hexil fosfórico - D2EHPA, ácido 2-etil-hexil fosfórico, mono 2-etil-hexil éster - EHEHPA e o ácido di-2,4,4-trimetilfenil fosfínico - CYANEX 272. BENEDETTO [7] verificou que a extração dos elementos terras raras ocorrem na seguinte ordem:

fosfórico > fosfônico > fosfínico

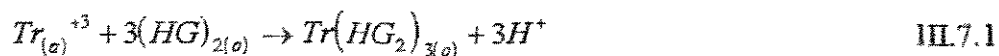
Acrescentando as vantagens de menor custo e a não necessidade de saponificação, conclui-se que o D2EHPA é o agente extratante mais indicado para o processo de separação.

Estudos utilizando baixas concentrações de terras raras mostraram que o coeficiente de distribuição dos lantanídeos, para sistemas do tipo $TrX_3-HX-H_2O-D2EHPA$, onde Tr representa os lantanídeos e X o ânion presente na fase aquosa, cresce a medida que o número atômico dos lantanídeos aumenta [16].

Alguns estudos preliminares mostraram que os extratantes pertencentes à categoria dos ácidos organofosfóricos eram dímeros na fase orgânica [20]. Estudos posteriores mais detalhados mostraram que os extratantes das três classes, fosfóricos, fosfônicos e fosfínicos são geralmente dímeros em diluentes que não apresentam a possibilidade de interações do tipo pontes de hidrogênio [21]. Entretanto, estes extratantes se apresentam na forma monomerizada quando na presença de álcool ou água.

A forma dimerizada dos extratantes na fase orgânica apresenta um fator favorável na extração. LENZ [22] concluiu que o extratante D2EHPA na forma de dímero extrai quarenta vezes mais samário que o mesmo na forma monomerizada.

É bem conhecido que o mecanismo de extração dos elementos terras raras, a partir de soluções com baixa acidez, é principalmente dominado pela reação de troca iônica [16, 23, 24]. A reação obtida para o processo de extração foi:



onde $Tr^{+3}(a)$ é o íon lantanídeo a ser extraído, $(HG)_2$ é o agente extratante na forma dimerizada, $Tr(HG_2)_3(o)$ é o complexo entre o metal e o extratante, $H^+(a)$ é o próton deslocado do extratante e os subscritos (a) e (o) indicam as fases aquosa e orgânica, respectivamente.

A constante de equilíbrio apresentada para a reação heterogênea, equação III.7.2, foi:

$$K = \frac{a_{Tr(HG_2)_3(o)} \cdot a_{H^+(a)}^3}{a_{Tr^{+3}(a)} \cdot a_{(HG)_2(o)}^3} \quad \text{III.7.2}$$

ou

$$K = D \cdot \frac{a_{H^+}^3}{a_{(HG)_2(a)}^3} \quad \text{III.7.3}$$

onde D é o coeficiente de distribuição, definido como:

$$D = \frac{a_{T(HG)_3(a)}}{a_{T(a)}^3} \quad \text{II.7.4}$$

Rearranjando a equação III.7.3:

$$D = K \cdot \frac{a_{(HG)_2(a)}^3}{a_{H^+}^3} \quad \text{III.7.5}$$

LENZ & SMUTZ [22] pesquisaram a extração de samário em meio clorídrico para uma acidez menor que 0,6 mol/l. Verificou-se que para baixas concentrações de lantanídeos, o mecanismo dado pela equação III.7.1 é obedecido.

Vários pesquisadores observaram que o coeficiente de distribuição é diretamente proporcional a concentração do extratante livre na fase orgânica, elevada a terceira potência e inversamente proporcional a acidez na fase aquosa, elevada a terceira potência [17, 25].

A dependência da acidez do sistema pode ser observada na figura III.7.1, na qual MORI [25] mostrou os estudos realizados para a extração de praseodímio pelos extratantes D2EHPA e EHPNA.

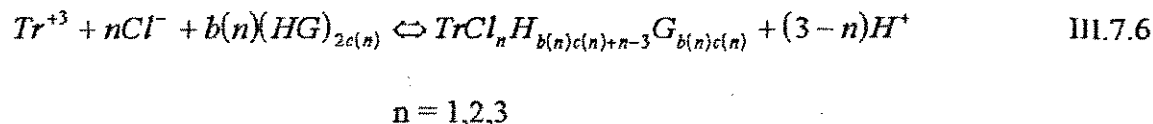
A dependência da concentração do extratante livre é apresentada nas figuras III.7.2 e III.7.3, [25]. Verifica-se que para o extratante D2EHPA a dependência da concentração do extratante livre está de acordo com a equação III.7.5, para uma ampla faixa de concentração (figura III.7.2). Entretanto, para o agente extratante EHPNA, esta dependência é verificada apenas para baixas concentrações do extratante (figuras III.7.3).

NAIR & SMUTZ [26] obtiveram a distribuição de alguns elementos terras raras leves, em meio clorídrico, mostrando que para cada mol de terras raras extraído da fase aquosa, três moles de H^+ são deslocados para a mesma.

O mecanismo de extração, representado pela equação III.7.1, é válido para uma ampla faixa de concentração de terras raras e acidez. Entretanto, existe um determinado limite para acidez na fase aquosa. Acima deste limite ocorre, em alguma extensão, o mecanismo de solvatação [27, 28, 29]

SATO [30, 31] sugeriu que o ânion poderia estar presente na fase orgânica se o processo de extração fosse realizado em alta acidez. Isto indicaria uma mudança no mecanismo de extração.

OWENS & SMUTZ [32] estudaram o sistema $\text{TrCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ - 1M D2EHPA, onde Tr representa o Gd, Dy, Er ou Y, em uma ampla faixa de concentração de terras raras e acidez. Verificou-se que a forma geral das curvas de equilíbrio variam com o aumento da acidez, sugerindo desta forma, uma mudança no mecanismo de extração (figuras III.7.4, III.7.5, III.7.6 e III.7.7). Assim, os autores sugeriram que as mudanças no mecanismo de extração podem ser representadas pelas seguintes equações:



Estas equações assumem que o HCl é extraído como uma espécie neutra, sendo os complexos metálicos, com exceção de $n = 3$, extraídos por troca iônica.

LENZ & SMUTZ [29] obtiveram dados de equilíbrio para o sistema $\text{TrX}_3 - \text{HX} - \text{H}_2\text{O}$ - 1M D2EHPA, onde Tr se refere ao Nd ou Sm e X, aos meios clorídrico, nítrico e perclórico. Eles observaram que o comportamento é diferenciado para cada meio. Samário é extraído pelo mecanismo de troca iônica, tanto em baixas quanto em altas concentrações de lantanídeos no meio clorídrico. Para os outros meios, o comportamento apresentado é sensivelmente diferente. O sistema obedece o mecanismo convencional de troca iônica até determinados valores de concentração de lantanídeos na fase aquosa, quando um novo mecanismo torna-se responsável pela extração. O novo mecanismo proposto foi:



onde $\text{X} = \text{NO}_3^-$ ou ClO_4^-

b = número de solvatação

χ = entidade orgânica responsável pela extração

Entretanto, nenhum estudo específico foi realizado para comprovar o mecanismo proposto.

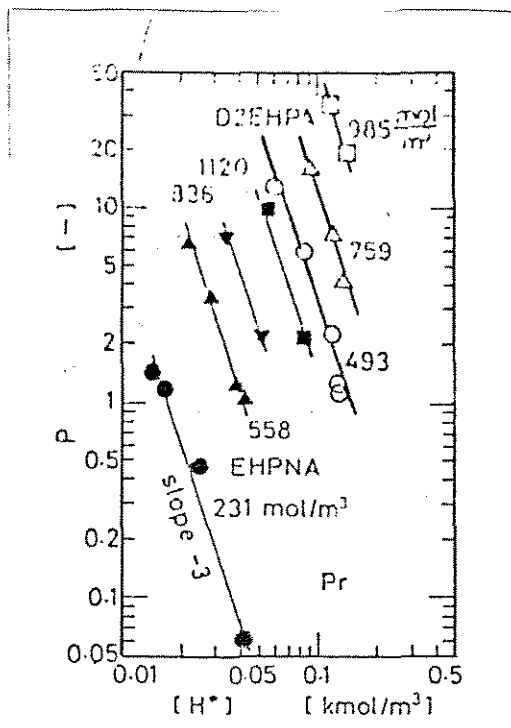


FIGURA III.7.1 - Efeito da concentração do íon H^+ sobre o coeficiente de distribuição. Sistema $PrCl_3 - HCl - D2EHPA$ e $EHPNA$ [25]

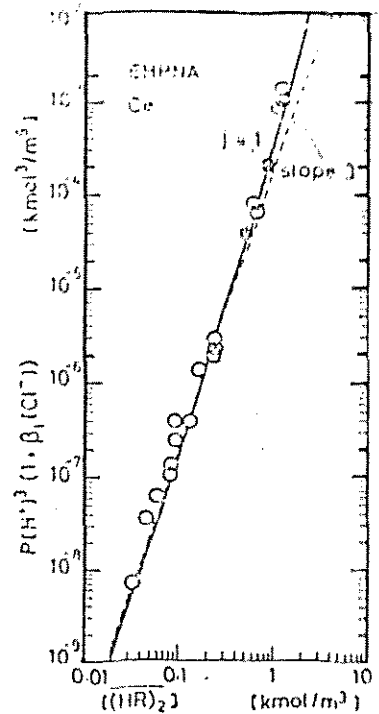


FIGURA III.7.3 - Efeito da concentração de $EHPNA$ sobre o coeficiente de distribuição do cério.[25]

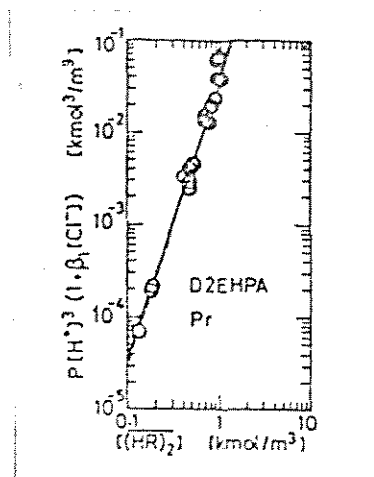


FIGURA III.7.2 - Efeito da concentração de $D2EHPA$ sobre o coeficiente de distribuição do praseodímio [25]

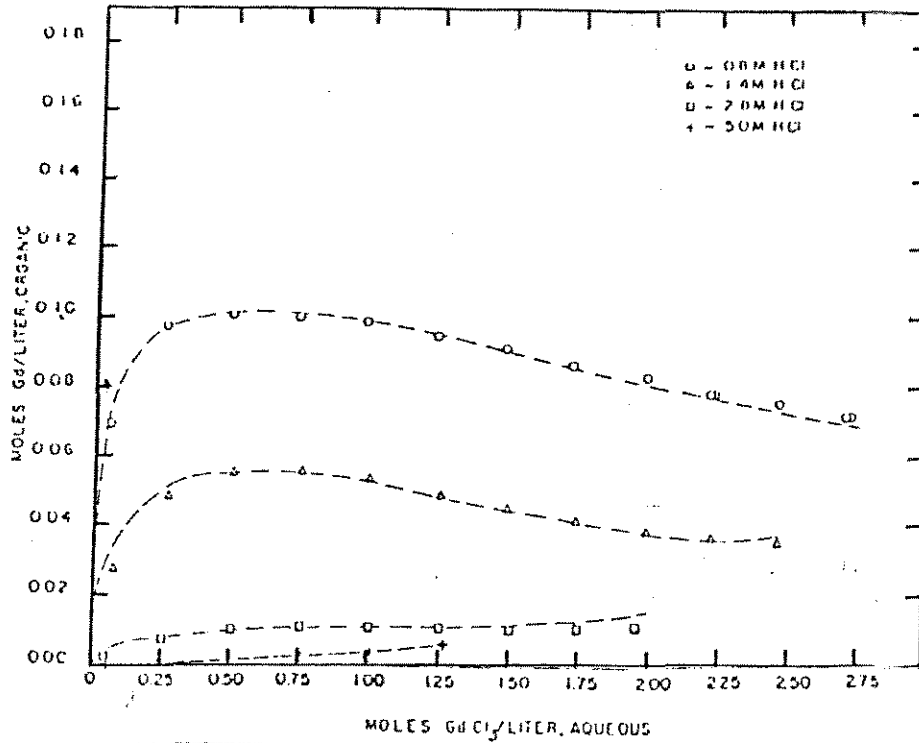


FIGURA III.7.4 - Dados de equilíbrio do sistema $GdCl_3 - HCl - H_2O - 1M D_2EHPA$ [32]

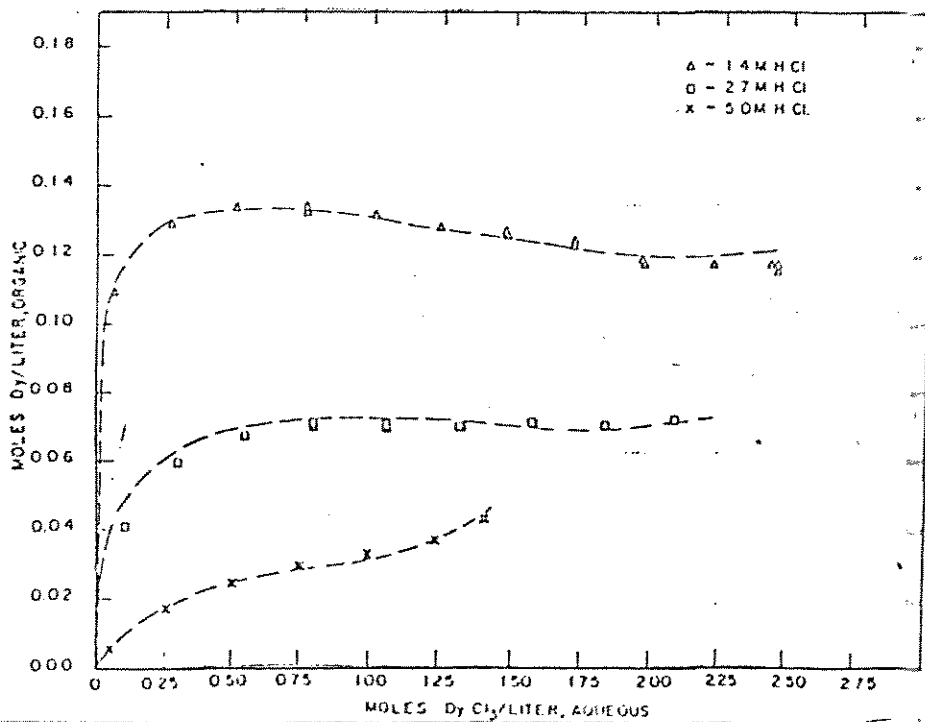


FIGURA III.7.5 - Dados de equilíbrio do sistema $DyCl_3 - HCl - H_2O - 1M D_2EHPA$ [32]

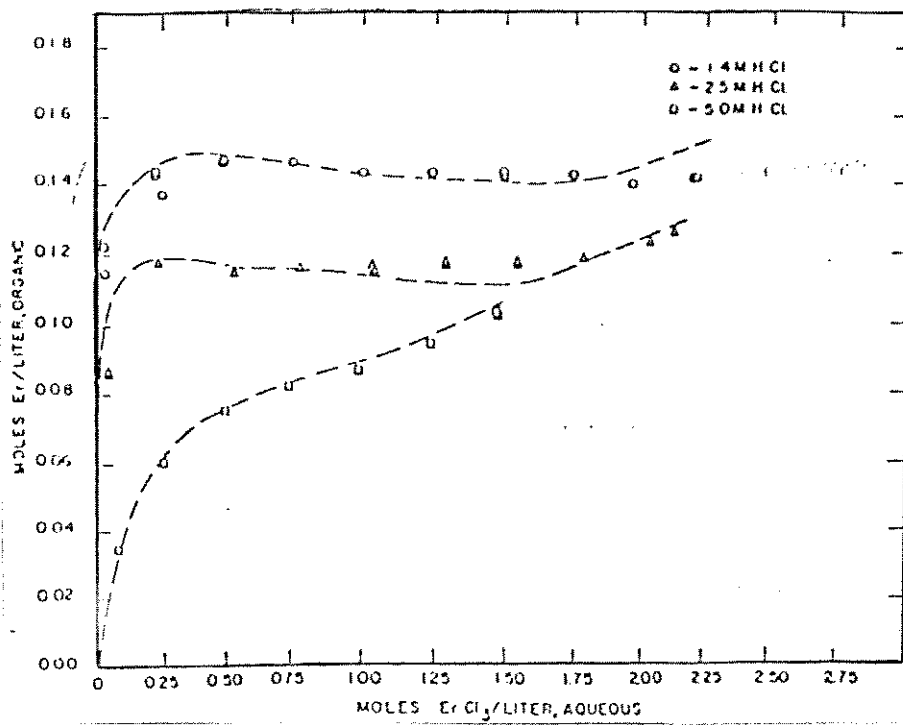


FIGURA III.7.1.6 - Dados de equilibrio do sistema $\text{ErCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - 1\text{M D2EHPA}$. [32]

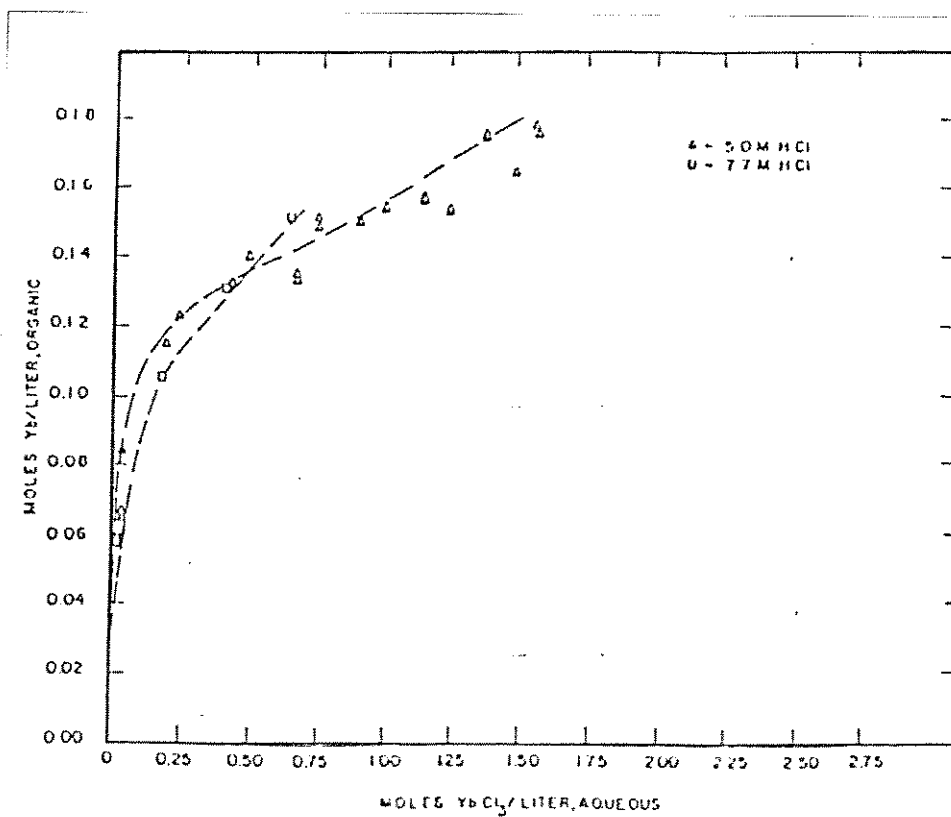
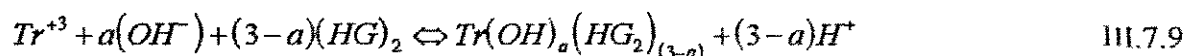
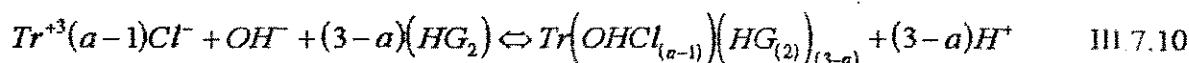


FIGURA III.7.7 - Dados de equilibrio do sistema $\text{YbCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - 1\text{M D2EHPA}$. [32]

HARADA & SMUTZ [33] pesquisaram o sistema $YCl_3 - HCl - H_2O - D2EHPA$. Eles estudaram o mecanismo de extração associado ao sistema para uma faixa relativamente ampla de concentração de lúrio na fase aquosa (0,0001 - 2,6 mol/l), de acidez de equilíbrio (0,4 - 12 mol) e a concentração inicial do agente extratante (0,3 - 2,0 mol/l). Observou-se que o mecanismo associado de troca iônica só ocorre em baixas concentrações de terras raras e para uma faixa limitada de acidez. O mecanismo proposto, sugere que a variação do coeficiente associado ao íon H^+ , é devida à extração de complexos de cloro ou de compostos básicos, expressos pelas equações III.7.9 e III.7.10.

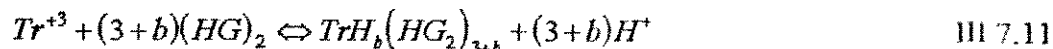


$$a = 0 \text{ ou } 1$$



$$a = 1 \text{ ou } 2$$

Caso se formem componentes ácidos, o aumento relativo do coeficiente do íon H^+ estaria associado à reação III.7.11.



$$\text{onde } b = 0 \text{ ou } 1$$

Outro trabalho associado ao mecanismo de extração de terras raras foi estudado por KUBOTO, GOTO & NAKASHIO [34]. O sistema estudado foi $Tr(NO_3)_3 - HNO_3 - H_2O - D2EHPA$ ou EHEHPA (DTPA). Eles observaram que o mecanismo de extração para os dois agentes extratantes são os mesmos. O D2EHPA apresentou maior extratibilidade que o EHEHPA com o mesmo diluente, mas os fatores de separação para metais adjacentes foram similares para ambos extratantes.

A eficiência de extração dos elementos terras raras aumenta com o aumento do número atômico (57-La - 71-Lu). Esta tendência pode ser vista nas curvas de extração de alguns lantanídeos, apresentadas na figura III.7.8 [35].

Nos sistemas de extração, a variação do coeficiente de extração para elementos terras raras, plotados como função de seus elementos, ordenados segundo o número atômico, apresenta um efeito quádruplo. Este efeito significa a separação dos elementos terras raras em quatro grupos, de acordo com a figura III.7.9 [19].

Pressume-se que o efeito quádruplo possa ser aplicado inicialmente à separação dos quatro grupos de elementos similares. Posteriormente, a separação dos elementos individuais de cada grupo deverá ser realizada sob condições particulares que dependem do fator de separação de cada elemento.

GOTO & SMUTZ [36] estudaram o sistema $Tr_1X_3 - Tr_2X_3 - HX - H_2O - D2EHPA$, onde Tr_1 e Tr_2 representam os elementos praseodímio e neodímio, respectivamente e X os meios clorídrico, nítrico, perclórico e clorídrico/nítrico. Verificou-se que o fator de separação ($\beta_{1,2}$) para o par é praticamente constante nos meios clorídrico e perclórico ($\beta = 1,34$), nítrico ($\beta = 1,21$) e no meio combinado ($\beta = 1,26$).

GOTO[37] avaliou o coeficiente de distribuição e o fator de separação para alguns elementos terras raras pesadas em sistemas com D2EHPA. Verificou-se que o coeficiente de distribuição diminui para o Er, Y e Ho, tanto com o aumento da acidez como com o aumento da concentração lantanídica na fase aquosa. Os valores do fator de separação mostram que é mais fácil separar o par Y/Ho que o par Er/Y, já que valores médios do fator de separação são dados por 2,00 e 1,16, respectivamente.

Estudos realizados por MICHELSEN & SMUTZ [38] mostraram que para o sistema Y-Ho-Er-X - HX - 1M D2EHPA, onde X representa os meios clorídrico e nítrico, o coeficiente de distribuição para as espécies apresenta um mínimo em torno de 7,5 mol/l de H^+ para o meio clorídrico e 6,5 mol/l de H^+ para o meio nítrico. Acima destes valores, o coeficiente de distribuição aumenta, indicando uma alteração do mecanismo de extração. Com relação ao fator de separação, observou-se um comportamento diferenciado para os meios clorídrico e nítrico. Para o meio clorídrico, o fator de separação para o par Er/Y aumenta com o aumento da acidez, enquanto para os outros pares, Er/Ho e Y/Ho, diminuem com o aumento da acidez. Para o meio nítrico, todos os pares apresentaram um decréscimo no valor dos respectivos fatores de separação com o aumento da acidez.

Outros trabalhos apresentaram resultados semelhantes quanto à observação de um valor mínimo para o coeficiente de distribuição. KNAUER & WEAVER[39] mostram um mínimo para o cério em concentrações próximas a 6 mol/l de HNO_3 .

Um estudo mais completo envolvendo a extração de terras raras pelo ácido fosfórico e fosfônico foi apresentado por SATO [19]. Observou-se que, para o sistema $DyCl_3 - HCl - H_2O - D2EHPA$, cobrindo uma faixa de concentração de extratante de 0,02 - 0,2 mol/l, o coeficiente de distribuição diminui até acidez de 2 mol/l. Acima deste valor, o coeficiente de distribuição não sofre alteração alguma. Através da medida do espectro de infra vermelho, SATO[19] constatou que o mecanismo de extração até a acidez de 2 mol/l é o de troca iônica. Acima deste valor, o mecanismo mais provável é o de solvatação, dado por:



onde o valor de $n = 1/2$.

Para o ácido fosfônico, o comportamento apresentado foi o mesmo, alterando somente o valor limite de acidez, que neste caso foi avaliado em 1 mol/l de HCl.

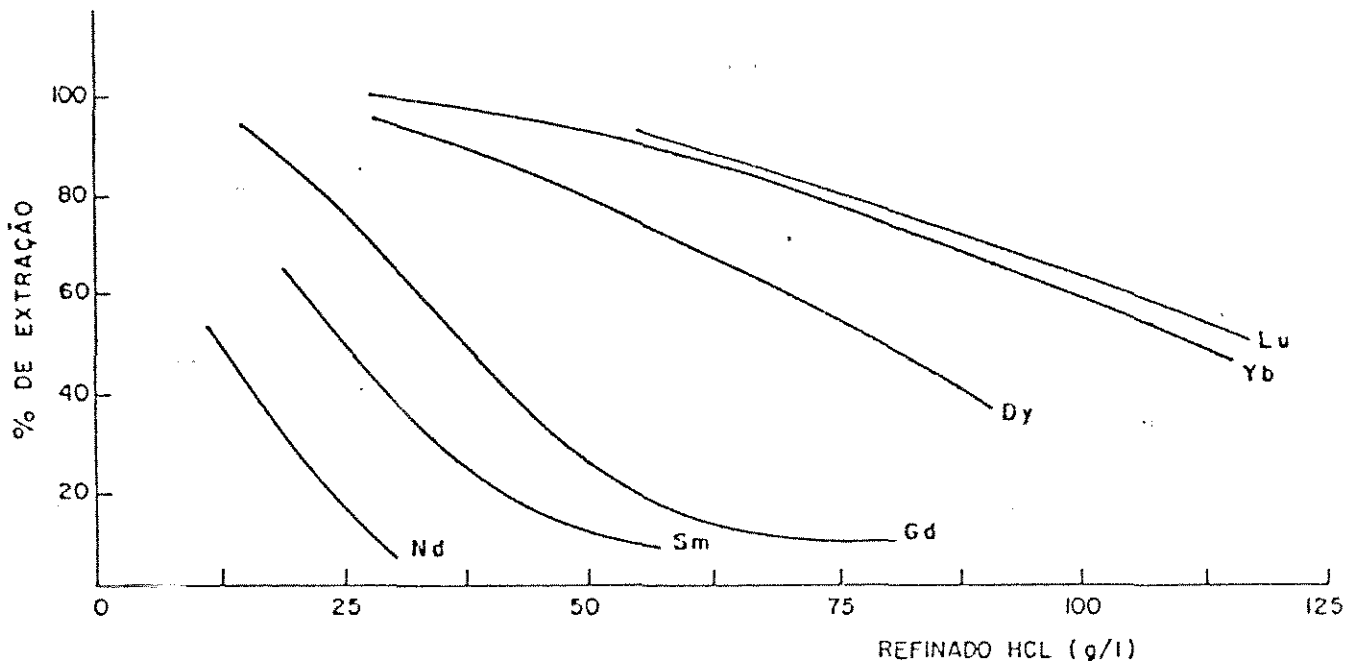


FIGURA III.7.8 - Influência da acidez sobre a extração de terras raras com D2EHPA. [35]

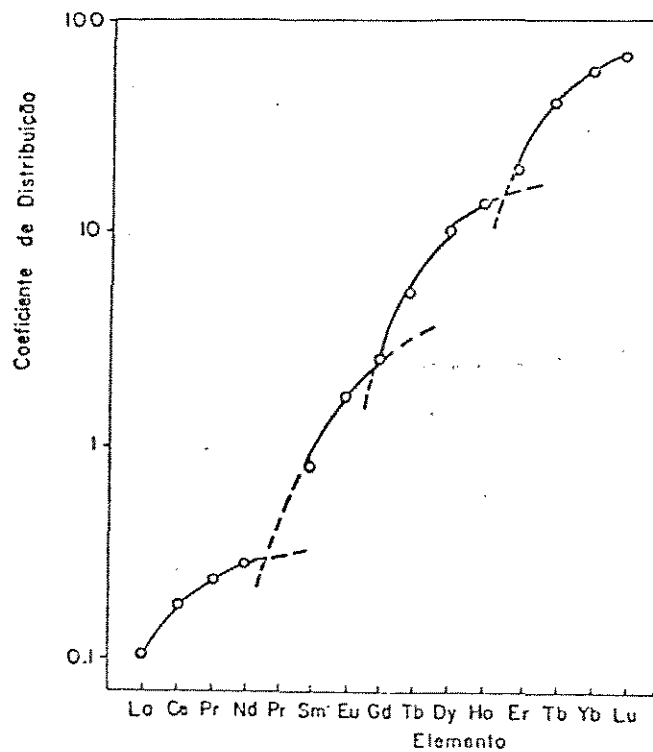


FIGURA III.7.9 - Dependência do coeficiente de distribuição dos terras raras, ordenados segundo o número atômico na extração com D2EHPA em solução nítrica. [19]

Para os demais elementos terras raras foram levantadas as curvas do coeficiente de distribuição versus acidez, para concentração do extratante (D2EHPA) igual a 0,05 mol/l. SATO[19] apresentou um levantamento completo para os fatores de separação tanto do ácido fosfórico quanto para o ácido fosfônico. Verificou-se que o comportamento apresentado pelo disprósio poderia ser generalizado para os demais elementos terras raras, ou seja, para baixas concentrações de ácido, o mecanismo principal de extração poderia ser representado pelo de troca iônica.

Baseado na natureza da fase aquosa, alguns pesquisadores consideram a possibilidade de formação de complexos entre os lantanídeos e os ânions correspondentes na fase aquosa [29, 36]. Valores para a constante de complexação podem ser encontrados na literatura.

III.8 - MODELOS DE EQUILÍBRIO PARA DISTRIBUIÇÃO DOS TERRAS RARAS:[40]

Existem duas categorias distintas de modelos para representação da distribuição dos elementos terras raras entre as fases. Estes modelos são classificados como empíricos e termodinâmicos.

Os modelos de natureza empírica apresentam sérias limitações quanto a capacidade de representação dos dados de equilíbrio fora da faixa experimental para a qual foram obtidos.

Entretanto, para fins específicos são de importância fundamental, visto a simplicidade relativa para sua obtenção e a excelente validação quando aplicados dentro de suas limitações.

Os modelos empíricos são obtidos através do ajuste dos valores das concentrações de equilíbrio dos testes experimentais, utilizando-se de alguma técnica específica, tal como o método dos mínimos quadrados.

Os modelos termodinâmicos, por outro lado, apresentam uma representatividade melhor, sem limitações de faixas de concentração, porém são mais complexos.

Estes modelos são mais recentes, tendo sido introduzidos na década de 70 em advento das expressões analíticas que permitem calcular o coeficiente de atividade.

A seguir são apresentados os vários modelos encontrados na literatura, itens III.8.1 e III.8.2 (modelos empíricos e termodinâmicos, respectivamente), para representação da distribuição dos elementos terras raras.

III.8.1 - MODELOS EMPÍRICOS:

GOTO [41] pesquisou o sistema $\text{LaCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - 1\text{M D2EHPA}$ para uma faixa de concentração de terras raras de 0,0 - 0,8 mol/l e uma faixa de acidez de 0,15 - 0,90 mol/l. O modelo proposto para representação das concentrações de equilíbrio foi uma aproximação polinomial de ordem n, onde a variável dependente é representada pela concentração do metal na fase orgânica e as variáveis independentes são representadas pela concentração do metal e do ion H^+ em equilíbrio na fase aquosa.

SHEN [42] apresentou um modelo semelhante ao proposto por GOTO [41] para representar o sistema binário $(\text{Tb-Dy})\text{Cl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{HEHEPA}$. A equação III.8.1.1 apresenta a forma geral do modelo proposto:

$$Y_{i=} \sum_{l=0}^M \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^P a_{ijk} (X^i)^j (N_{Dy})^k (X_H)^k \quad \text{III.8.1.1}$$

GOTO [43] propôs um modelo de equilíbrio para sistemas binários a partir dos dados de equilíbrio individuais. O sistema estudado foi PrCl_3 e $\text{NdCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{D2EHPA}$. A metodologia apresentada por GOTO [43] envolve duas expressões, equações III.8.1.2 e III.8.1.3.

$$Y_{org}^t = Y_{Tr1,org}^t N_{Tr1,aq} + Y_{Tr2,org}^t N_{Tr2,aq} \quad \text{III.8.1.2}$$

onde:

Y_{org}^t : concentração total de lantanídeos na fase orgânica, mol/l

$Y_{Tri,org}^t$: concentração total de Tri na fase orgânica, mol/l

$N_{Tri,aq}$: fração molar de Tri na fase aquosa

Esta equação considera a existência de uma dependência linear da concentração total de lantanídeos na fase orgânica, em função do produto da concentração das espécies individuais, em equilíbrio na fase orgânica, pela sua respectiva fração molar na fase aquosa. Os valores de $Y_{Tri,org}^t$ são obtidos, considerando a concentração total de terras raras em equilíbrio na fase aquosa igual a concentração total de Tr_1 .

$$\beta_{Tr1,Tr2} = \frac{Y_{Tr1(o)} / X_{Tr1(a)}}{Y_{Tr2(o)} / X_{Tr2(a)}} \quad \text{III.8.1.3}$$

A equação acima (III.8.1.3) representa o fator de separação do sistema.

Conhecendo os valores das espécies em equilíbrio na fase aquosa (X_{Tr1} , X_{Tr2} e H^+), pode-se determinar a concentração dos terras raras em equilíbrio na fase orgânica.

Entretanto, GOTO [43] ressaltou a necessidade dos lantanídeos Tr1 e Tr2 apresentarem grandes similaridades, tais como, cargas iguais, raio iônico semelhante, etc. Estas semelhanças são verificadas entre os elementos terras raras adjacentes.

Baseado no mecanismo de troca iônica, IOANNOU et alii [44] apresentou um modelo de forma geral:

$$Y_i = a_1 X_i^{a_2} e^{a_3 X_i} X_H^{(a_4 + a_5 X_H + a_6 X_H^2)} \quad \text{III.8.1.4}$$

onde :

Y_i : concentração do metal i na fase orgânica, mol/l

X_i : concentração do metal i na fase aquosa, mol/l

X_H : concentração do íon H^+ na fase aquosa, mol/l

$a_1 - a_6$: parâmetros de ajuste do modelo.

O sistema estudado por IOANNOU et alii [44] foi $SmCl_3$ e $NdCl_3 - HCl - H_2O - 1M D2EHPA$. Através dos dados experimentais levantados, os seguintes valores dos parâmetros foram ajustados:

Sistema	Parâmetros					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Sm	0,08674	0,2448	-0,4742	-0,9287	0,3133	-1,4158
Nd	0,02048	0,2577	-0,5758	-0,9282	-2,9195	0,5755

TABELA III.8.1.1 - Parâmetros dos modelos para os sistemas $SmCl_3$ e $NdCl_3$. [44]

A faixa de concentração de terras raras na fase aquosa foi de 0,1 - 1,5 mol/l e íons H^+ de 0,3 - 0,9 mol/l. Os modelos apresentaram um erro médio em torno de 5 %.

Baseado nos estudos de GOTO [43], IOANNOU et alii [44] apresentaram um modelo para distribuição do sistema binário $(Sm-Nd)Cl_3 - HCl - H_2O - 1M D2EHPA$, levando em consideração o desvio da idealidade do sistema devido às interações entre as espécies. A expressão para concentração total dos lantanídeos na fase orgânica pode ser expressa pela equação-III.8.1.5.

$$Y_{org}^t = Y_{Tr1,org}^t N_{Tr1,aq} + Y_{Tr2,org}^t N_{Tr2,aq} + \Delta Y_{Tr1} + \Delta Y_{Tr2} \quad \text{III.8.1.5}$$

onde os termos adicionais $\Delta Y_{Tr1}, \Delta Y_{Tr2}$ representam as interações entre as espécies presentes.

LUKAS & KAPALA [45] apresentaram modelos semelhantes para a distribuição dos lantanídeos (Y-Er)Cl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA.

Outros sistemas estudados foram apresentados no trabalho de HAN et alii [46] que pesquisaram os pares (Tb-Dy)Cl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA e (Sm-Gd)(NO₃)₃ - HNO₃ - H₂O - 1M D2EHPA. A estrutura geral dos modelos propostos foi:

$$D_i = a_{1i} Y_{HG}^{a_{2i}} X_H^{a_{3i}} X_{Tr1}^{a_{4i}} X_{Tr2}^{a_{5i}} \quad \text{III.8.1.6}$$

onde,

- D_i : coeficiente de distribuição do elemento i
- Y_{HG} : concentração do extratante livre na fase orgânica, mol/l
- X_{Tri} : concentração do elemento i na fase aquosa, mol/l
- $a_{1i} - a_{5i}$: parâmetros de ajuste para o elemento i

Os parâmetros dos modelos para os sistemas estudados são apresentados nas tabela III.8.1.2 e III.8.1.3.

O/A	Modelo
2/1	$D_{Sm} = 0,4243 Y_{HR}^{0,68154} X_H^{-1,6052}$
	$D_{Gd} = 0,5379 Y_{HR}^{0,1135} X_H^{-0,69574} X_{Sm}^{-0,9654} X_{Gd}^{0,7316}$
4/1	$D_{Sm} = 0,06532 Y_{HR}^{2,057} X_H^{-2,364}$
	$D_{Gd} = 0,152 Y_{HR}^{1,947} X_H^{-2,477} X_{Sm}^{0,0551} Y_{Gd}^{-0,0402}$

TABELA III.8.1.2 - Modelos de equilíbrio do sistema (Sm-Gd)(NO₃)₃, nas regiões de extração e lavagem [46]

Modelos				
D_{Tb}	$= 1,0529$	$Y_{HR}^{0,904}$	$X_H^{-0,22794}$	$X_{Tb}^{0,008896} X_{Dy}^{0,00443}$
D_{Dy}	$= 1,0461$	$Y_{HR}^{0,46639}$	$X_H^{0,18997}$	$X_{Tb}^{-0,05167} X_{Dy}^{-0,2758}$

TABELA III.8.1.3 - Modelos de equilíbrio para o sistema (Tb-Dy)Cl₃ [46]

Outro trabalho posterior a HAN et alii [47] foi baseado no sistema (Ho-Er)(NO₃)₃ - HNO₃ - H₂O - HEHEPA. Eles propuseram as seguintes correlações para representação do coeficiente de distribuição do sistema:

$$D_{Ho} = 2,9591Z^{1,0955}H^{-0,76787} \quad \text{III.8.1.7}$$

$$D_{Er} = 9,1968Z^{1,324}H^{-1,1193} \quad \text{III.8.1.8}$$

$$D_{Ho} = 0,4128Z^{0,0391}H^{0,12505} \quad \text{III.8.1.9}$$

$$D_{Er} = 1,1913Z^{0,06899}H^{0,07965} \quad \text{III.8.1.10}$$

onde,

Z = concentração do extratante na fase orgânica, mol/l

H = concentração do íon H⁺ na fase aquosa, mol/l

Para o sistema estudado, HAN et alii [47] consideraram duas regiões distintas para os modelos, região de extração (equações III.8.1.7 e III.8.1.8) e região de lavagem (equações III.8.1.9 e III.8.1.10).

HAN et alii [47] também estudaram o sistema (Tm-Yb)Cl₃ - HCl - H₂O - D2EHPA, e obtiveram as seguintes expressões para representar a distribuição dos lantanídeos:

$$D_{Tm} = 18,568Z^{2,031}H^{-0,4139} \quad \text{III.8.1.11}$$

$$D_{Yb} = 17,82Z^{2,247}H^{0,5684} \quad \text{III.8.1.12}$$

Os modelos apresentaram erro médio menor que 5 %, demonstrando, desta forma, a boa representatividade dos mesmos.

YUNYU & WENMEI [48] apresentaram um estrutura similar à proposta por IOANNOU [44], para representar a distribuição dos elementos para o sistema (Tb-Dy)Cl₃ - HCl - H₂O - 1,5M EHEHPA. A forma geral deste modelo é representada pela equação III.8.1.13.

$$D_i = e^{a_1 + a_2 X_H + a_4 X_4 N_3 + a_6 N_3} X_1^{a_5 + a_3 X_H} \quad \text{III.8.1.13}$$

onde,

- D_i : coeficiente de distribuição do metal i
- X_1 : concentração total dos lantanídeos na fase aquosa, mol/l
- X_H : concentração do íon H^+ na fase aquosa, mol/l
- N_3 : fração molar do térbio ou disprósio na fase aquosa.

Utilizando a técnica dos mínimos quadrados, os parâmetros foram ajustados para duas regiões distintas de concentração total de lantanídeos na fase aquosa. O erro relativo médio apresentado pelo modelo foi de 3,41 - 4,20 %.

HAN [49] propôs um modelo capaz de representar a distribuição individual dos elementos terras raras, desde que fornecidas a concentração total inicial de lantanídeos e a concentração inicial dos íons H^+ na fase aquosa. Os estudos foram desenvolvidos para o sistema $TrCl_3 - HCl - H_2O - 1M$ HEHEPA, onde Tr representa os 15 elementos terras raras e o ítrio.

HAN et alii [50] propuseram um modelo semelhante para representar a distribuição de pares de lantanídeos em sistemas constituídos pelo ácido fosfônico. A estrutura básica dos modelos é apresentada pela equação III.8.1.14.

$$X_{Tr,eq} = a_1 N_{Tr,inic}^{a_2} \quad \text{III.8.1.14}$$

onde,

- $X_{Tr,eq}$: concentração de equilíbrio do lantanídeo na fase aquosa, mol/l
- $N_{Tr,inic}$: fração molar inicial do lantanídeo na fase aquosa
- $a_1 - a_2$: coeficiente dependente da acidez

Desta forma, o coeficiente de distribuição poderia ser calculado pela expressão III.8.1.15, quando se conhece a concentração inicial do lantanídeo.

$$D_i = \frac{X_i - a_1 N^{a_2}}{a_1 N^{a_2}} \quad \text{III.8.1.15}$$

– O fator de separação seria dado pela relação representada pela equação III.8.1.16.

$$\beta_{A,B} = \frac{(X_{I,A} - a_{1,A} N^{a_{2,A}}) a_{1,B} N^{a_{2,B}}}{(X_{I,B} - a_{1,B} N^{a_{2,B}}) a_{1,A} N^{a_{2,A}}} \quad \text{III.8.1.16}$$

Um modelo baseado no mecanismo de extração para um único elemento foi proposto por XIANGSHENG et alii [51] para os sistemas DyCl_3 e $\text{YCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - 1\text{M D2EHPA}$. O modelo apresentado tem a seguinte forma:

$$Y = a_1 X_{T'}^{a_2} X_H^{a_3} (Y_{HR}^e - a_4 Y)^{a_5} \quad \text{III.8.1.17}$$

Os parâmetros encontrados para os sistemas são apresentados na tabela III.8.1.4.

Parâmetros	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Dy	4,3961	0,3126	-3,8403	4,8612	2,4556
Y	20,4768	0,6095	-2,6254	6,0526	2,1223

TABELA III.8.1.4 - Parâmetros do modelo para os sistemas individuais de Tb e Dy[51].

A faixa de concentração adotada para estimar os parâmetros do disprósio foi de 0,13 - 1,0 mol/l (concentração do disprósio na fase aquosa) e 1,15 - 2,90 mol/l (concentração de ions H^+).

O erro médio verificado para o modelo de XIANGSHENG et alii foi menor que 2 %.

Outro modelo, desenvolvido para o par $(\text{Yb-Tm})\text{Cl}_3$, foi a correlação empírica proposta por THOMAS et alii [52]. Esta correlação apresenta uma dependência funcional da concentração total e da fração molar de Yb na fase aquosa, equação III.8.1.18.

$$(E_a^*)^t = \frac{0,120 + 0,035 (N_{Tb})^{0,699}}{(X^t)^{0,832}} \quad \text{III.8.1.18}$$

FLETT et alii [53] apresentaram um modelo para representação da distribuição dos lantanídeos, baseado na lei da ação de massas, com o coeficiente de atividade igual a unidade. FLETT et alii utilizaram este modelo para estudar o comportamento estacionário de uma cascata na separação do par Sm-Nd em meio clorídrico com o D2EHPA. A equação III.8.1.19 apresenta a lei da ação de massas para o sistema estudado. Os valores médios encontrados para a constante de equilíbrio aparente foram 7,98 e 0,81 para o samário e neodímio, respectivamente.

$$K_i = \frac{Y_{Tr(HG)_2} X_H^3}{X_{Tr} Y_{(HG)_2}^3} \quad \text{III.8.1.19}$$

III.8.2 - MODELOS TERMODINÂMICOS:

CHUHOH et alii [54] desenvolveram um modelo termodinâmico, baseado no mecanismo de extração proposto por PEPPARD et alii [16], para prever o coeficiente de distribuição do sistema $Nd(NO_3)_3$ - HNO_3 - H_2O - D2EHPA. Este modelo considera a complexação lantanídeo-ânion na fase aquosa e admite que a razão dos coeficientes de atividade varia pouco com a concentração de lantanídeos na fase orgânica. Como resultado do modelo, há necessidade de se estimar o valor da constante de equilíbrio aparente. O modelo final é dado pela equação III.8.2.1.

$$Kd = \frac{Ke}{K\gamma} \cdot \frac{[(HG)_2]^3 / [H^+]^3}{\left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^c [NO_3]^i\right)} \quad \text{III.8.2.1}$$

onde $Kd = K =$ constante de equilíbrio aparente.

$$K\gamma = \frac{\gamma_{Nd(HG)_2}^* (\gamma_{H^+}^*)^3}{\gamma_{Nd^{+3}}^* (\gamma_{(HG)_2}^*)^3} \quad \text{III.8.2.2}$$

$\beta_i^c =$ constante de complexação.

Para representar apropriadamente toda faixa analisada, foi necessário dividir os dados por faixa de força iônica, determinando para cada região um valor da constante de equilíbrio aparente.

HAN et alii [55] propuseram um modelo levando em conta o cálculo do coeficiente de atividade das espécies e a complexação na fase aquosa. Os sistemas estudados foram $TrCl_3$ - HCl - H_2O - D2EHPA, onde Tr representa os elementos La, Ce, Pr e Nd.

O modelo é baseado na lei da ação das massas e as equações que representam a distribuição das espécies são:

$$D_i = \frac{\alpha^o [(HG)_2]^3 \gamma_{Tr^{+3}}^*}{[H^+]^3 (\gamma_{Hr}^*)^3} \cdot Q \quad \text{III.8.2.3}$$

onde

$$\alpha^o = \frac{1}{1 + \beta_1^c \Gamma_1 [Cl^-]_{aq}} \quad \text{III.8.2.4}$$

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma_{Tr^{+3},aq}^* \gamma_{Cl^-,aq}^*}{\gamma_{TrCl^{+2},aq}^*} \quad \text{III.8.2.5}$$

$$\beta_1^c = \frac{[TrCl^{+2}]_{aq}}{[Tr^{+3}]_{aq} [Cl^-]_{aq}} \cdot \frac{1}{\Gamma_1} \quad \text{III.8.2.6}$$

$$Q = K \cdot \frac{(\gamma_{(HG)_2,org}^*)^3}{\gamma_{Tr(HG)_2,org}} \quad \text{III.8.2.7}$$

Com os dados de equilíbrio adequados pode-se estimar os valores apropriados para a constante "Q". Os valores apresentados por HAN et alii [55] podem ser vistos na tabela III.8.2.1.

Elemento	log Q
La	0,35
Ce	0,87
Pr	1,11
Nd	1,30

TABELA III.8.1 - Parâmetros do modelo termodinâmico para sistemas do tipo $TrCl_3$ -HCl-H₂O-1M D2EHPA. [55]

HAN & TOSAWA [56] propuseram um modelo semelhante para representar o sistema $\text{TrCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - 1\text{M D2EHPA}$, onde Tr equivale ao Sm, Eu, Gd, Tb, Dy e Ho. Para o modelo proposto por HAN et alii [55], considerou-se que o coeficiente de atividade para as espécies orgânicas variava muito pouco com a concentração, ou seja, Q foi considerado constante. Entretanto, como a concentração de terras raras na fase orgânica aumenta com o aumento do número atômico, a variação da concentração torna-se maior e a suposição de que Q seja constante passa a não valer mais.

Neste caso, Q é representado por uma função da concentração de terras raras na fase orgânica, equação III.8.2.8.

$$\log Q = \log \Theta + C \left[\text{Tr}(\text{HG}_2)_3 \right]_{\text{org}}^2 \quad \text{III.8.2.8}$$

onde Θ e C são constantes. Θ corresponde à constante de equilíbrio aparente. Se o coeficiente das espécies na fase orgânica não varia com a concentração, Q torna-se igual a Θ porque C assume um valor próximo a zero.

O modelo final de HAN & TOSAWA [56] na forma logarítmica é representado pela equação III.8.2.9.

$$\log D = \log \alpha^o + \log \gamma_{\text{Tr}^{+3}, \text{aq}}^* + 3 \log [(\text{HG})_2]_{\text{org}} - 3 \log [\text{H}^+] - 3 \log \gamma_{\text{H}^+, \text{aq}}^* + \log \Theta + C \left[\text{Tr}(\text{HG}_2)_3 \right]_{\text{org}}^2 \quad \text{III.8.2.9}$$

Os valores encontrados para Θ e C são apresentados na tabela III.8.2.2

TrCl_3	$\log \Theta$	C
Sm	1,85	48
Eu	2,19	43
Gd	2,38	39
Tb	3,09	37
Dy	3,54	35
Ho	3,72	36

TABELA III.8.2.2 - Parâmetros estimados do modelo de HAN & TOSAWA para sistemas de terras raras com D2EHPA.[56]

Os valores dos coeficientes de atividade para as espécies na fase aquosa foram calculados pela equação de Bromley [57]. HAN & TOSAWA [56] apresentaram valores dos parâmetros de interação calculados para base molar, tabela III.8.2.3, utilizando os dados de SPPEDING et alii [58, 59].

TrCl ₃	Base Molar		Base Molar	
	B(Kg/mol)	σ	B (l/mol)	σ
La	0,0864	0,006	0,0889	0,007
Pr	0,0869	0,006	0,0892	0,006
Nd	0,0852	0,005	0,0873	0,007
Sm	0,0875	0,005	0,0897	0,007
Eu	0,0888	0,005	0,0911	0,007
Gd	0,0902	0,006	0,0926	0,008
Tb	0,0930	0,006	0,0955	0,008
Dy	0,0949	0,007	0,0974	0,007
Ho	0,0968	0,007	0,0992	0,007
Er	0,0950	0,006	0,0974	0,007
Tm	0,0941	0,006	0,0963	0,008
Yb	0,0939	0,006	0,0960	0,008
Lu	0,0946	0,006	0,0982	0,008
Y	0,0957	0,006	0,0982	0,008

TABELA III.8.2.3 - Valores de B a 298 K e desvio médio (σ) determinado pelo método dos mínimos quadrados sobre $\log \gamma$, para concentração igual a 1 molal usando os dados de SPPEDING et alii. [56]

SREELATHA et alii [60] desenvolveram um modelo termodinâmico de equilíbrio químico para o luténio. As correlações propostas são baseadas na lei de ação das massas. A complexação do metal, precipitação e coeficientes de atividade na fase aquosa e a polimerização na fase orgânica foram consideradas. O modelo proposto demonstrou uma representatividade satisfatória.

Os modelos termodinâmicos apresentam uma aplicação expressiva em sistemas individuais. Para o caso de pares de terras raras, que possuem um interesse prático maior, a utilização dos modelos termodinâmicos é restrita ou pouco divulgada.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1 - MATERIAIS:

As soluções aquosas de alimentação foram preparadas a partir dos óxidos puros de disprósio e térbio, fabricados pela GFS CHEMICALS, ambos reagentes apresentam grau de pureza superior a 99,9 %.

Foram preparadas duas soluções estoque pela dissolução dos óxidos de disprósio e térbio em ácido clorídrico. Os óxidos de terras raras foram solubilizados pelo ácido clorídrico para formação dos cloretos correspondentes de acordo com as equações IV.1.1 e IV.1.2.



O excesso de ácido clorídrico foi evaporado por aquecimento e a solução transferida para um balão volumétrico de 2000 ml. O volume foi completado com solução apropriada de HCl para ajuste da acidez ao valor desejado.

A tabela IV.1.1 apresenta as concentrações das soluções estoque de cloreto de disprósio e cloreto de térbio para realização dos testes de extração.

Solução	[Tr] (mol/l)	[H+] (mol/l)
TbCl ₃	0,298631	0,226509
DyCl ₃	0,304168	0,250880

TABELA IV.1.1 - Concentrações das soluções estoque de terras raras.

Para ajuste da acidez e concentração de terras raras dos testes, conforme as condições operacionais desejadas, realizou-se soluções estoque de HCl em vários níveis de concentração (0,10 - 5,00 moles/l).

A solução orgânica de alimentação foi preparada a partir do agente extratante ácido di-2-etil-hexil fosfórico (D2EHPA), fabricado pela ALBRITTI & WILSON, diluído em isoparafina, obtendo-se uma concentração de 1 mol/l.

A estrutura química do D2EHPA é apresentada na figura IV.1.1 e suas principais propriedades são descritas na tabela IV.1.2.

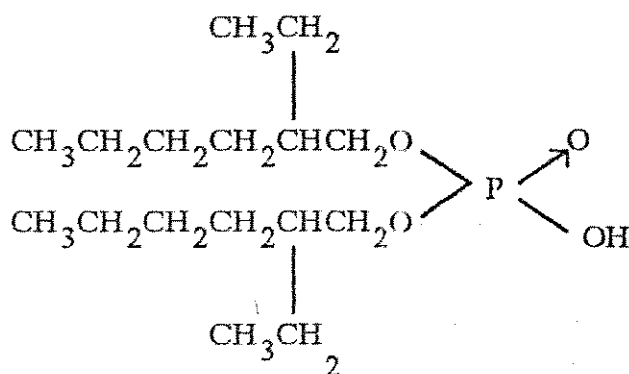


FIGURA IV.1.1 - Estrutura química do agente extratante D2EHPA.

Propriedades	
PESO MOLECULAR	322 g/g-mol
COMPOSIÇÃO (PERCENTAGEM EM PESO)	
Ácido di(2-etil-hexil) fosfórico	95 mínimo
Ácido mono(2-etil-hexil) fosfórico	1,5
Água	0,01
DADOS FÍSICOS	
Aparência	Líquido claro
Cor, APHA	< 100
Índice de Refração (25°C)	1,442
Densidade	
20 °C	0,974 g/cm ³
40 °C	0,952 g/cm ³
60 °C	0,937 g/cm ³
Viscosidade	
-30 °C	1710 CPS
0 °C	160 CPS
20 °C	56 CPS
40 °C	21 CPS
100 °C	4.4 CPS
Ponto de Fusão	< - 60 (°C)
Ponto de Ebulição	171 (°C)
Pressão de Vapor, (125 °C)	< 1 mm
Solubilidade em Água	< 0,01 %

TABELA IV.1.2 - Propriedades típicas do agente extratante D2EHPA.

IV.2 - METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO:

O objetivo da parte experimental foi o mapeamento da superfície de equilíbrio dos sistemas individuais, visando a estimativa dos parâmetros para os respectivos modelos de equilíbrio.

Estudou-se uma faixa de concentração inicial de disprósio e térbio na fase aquosa entre 0,0 - 0,25 mol/l e uma acidez de 0,10 - 0,80 moles/l. Estas concentrações limites estão associadas às características de um licor industrial proveniente do processamento de monazita.

Os testes de extração foram realizados em escala de bancada, utilizando-se de vidraria convencional de laboratório.

A metodologia dos testes consistiu na contactação de volumes e concentrações estabelecidas das fases aquosa, contendo o metal de interesse, e orgânica, contendo o agente extratante. Pipetou-se alíquotas das soluções estoque de terras raras e ajustou-se as concentrações através das soluções estoque de HCl.

Os testes foram realizados em funil de separação acoplado a um agitador de hélices, permitindo desta forma a homogeneização das fases. O tempo de contactação foi de cinco minutos [25, 43, 45] e após este período o sistema foi colocado em repouso para separação das fases. Coletou-se amostras para posterior análise das concentrações de equilíbrio.

O esquema do equipamento utilizado na realização dos testes é apresentado na figura IV.2.1.

As análises dos elementos de terras raras na fase aquosa foram realizadas pelos métodos de complexometria e espectrometria de energia de raio X e a acidez pelo método de titulação convencional, utilizando-se solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH).

Tendo em vista a dificuldade analítica associada à determinação da concentração de terras raras na fase orgânica, optou-se pela realização do balanço de massa destes elementos em ambas as fases com o objetivo de se obter esta concentração. Este é um procedimento habitual em estudos de terras raras, sendo verificado na literatura vários trabalhos utilizando-se desta metodologia [19, 25, 32, 37, 54].

Para determinação do fator de separação (β) do sistema binário (Tb-Dy)Cl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA realizou-se testes de bancada, verificando-se sua dependência em função da concentração total dos terras raras na fase aquosa.

A determinação das concentrações de equilíbrio de terras raras na fase aquosa para o sistema binário foi realizada exclusivamente pela metodologia de espectrometria de energia de raios X e as demais como descritas anteriormente.

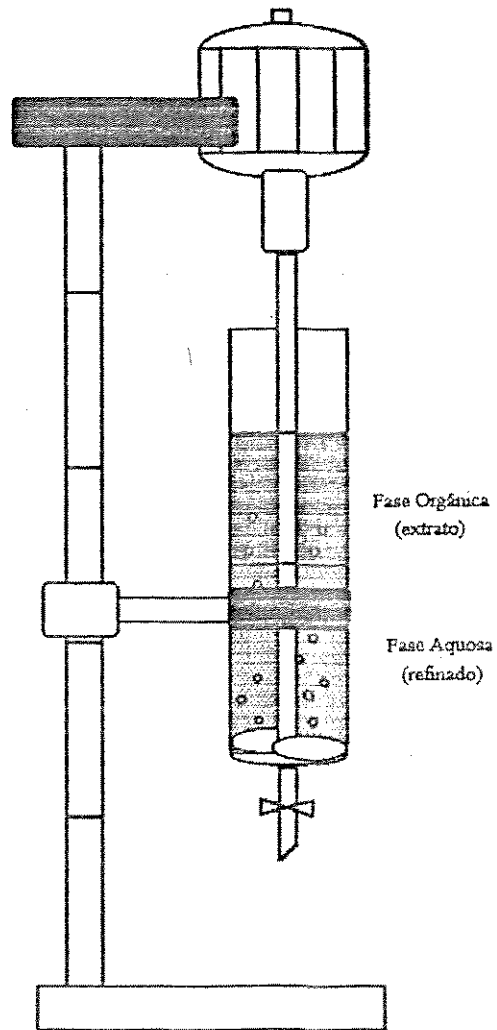


FIGURA IV.2.1 - Equipamento utilizado na realização dos testes de extração.

IV.3 - METODOLOGIAS ANALÍTICAS:

IV.3.1 - COMPLEXOMETRIA:

Uma grande variedade de técnicas complexométricas simples para determinação dos elementos metálicos, tem sido aplicada para análises de terras raras. Dentre os numerosos métodos, aqueles baseados no uso dos indicadores Alaranjado de Xilenol e Arsenazo são os mais apropriados para determinação dos elementos de terras raras devido à simplicidade, confiabilidade e exatidão dos resultados.

Ambos os indicadores permitem a titulação direta de apenas um ou todos os elementos de terras raras com EDTA em soluções ácidas e não são sensíveis à variação do pH.

O sucesso de uma titulação com EDTA depende da determinação precisa do ponto final. O processo mais comum utiliza os indicadores de tons metálicos.

Os requisitos de um indicador de íon metálico para uso na detecção visual de pontos finais incluem:

a - A reação de cor deve ser específica ou pelo menos seletiva.

b - O complexo do metal com o indicador deve possuir estabilidade suficiente, de outro modo, a sua dissociação não permitiria uma mudança de cor nítida. O complexo do metal com o indicador deve, no entanto, ser menos estável do que o complexo metal-EDTA, para garantir que, no ponto final, o EDTA remova os íons metálicos do complexo do metal com o indicador. A mudança de equilíbrio do complexo do metal com o indicador para o complexo do metal com o EDTA deve ser nítida e rápida.

c - A reação de cor deve ser tal que antes do ponto final, quando quase todo o íon metálico estiver complexado com EDTA, a solução fique fortemente colorida.

d - O contraste de cor entre o indicador livre e o complexo metal-indicador deve ser tal que seja prontamente observado.

e - O indicador deve ser muito sensível aos íons metálicos de modo que a mudança de cor ocorra o tão próximo possível do ponto de equivalência quanto possível.

Os requisitos acima devem ser satisfeitos no intervalo de pH em que a análise é executada.

O uso do indicador de íon metálico na titulação com EDTA pode ser descrita como:



Esta reação se processará se o complexo M-In do indicador com o metal for menos estável que o complexo do M-EDTA do metal com o EDTA. O primeiro se dissocia numa certa extensão e, durante a titulação, os íons metálicos livres são progressivamente complexados pelo EDTA até que, finalmente, o metal é deslocado do complexo M-In, deixando livre o indicador In.

Na determinação dos lantanídeos com o indicador Alaranjado de Xilenol, é pipetada uma alíquota contendo entre 0,08g - 0,36g de cloreto de terras raras em cerca de 250 ml de água destilada. A solução deve ser livre de todos os cátions, exceto alcalinos e alcalinos terrosos, traços de ferro e alumínio bloqueiam o indicador.

A amostra é tamponada com solução tampão de acetato de sódio/ácido acético em um pH igual a 5.

Pela adição do indicador, forma-se um complexo (M-In) de coloração avermelhada intensa. A amostra é titulada com EDTA padronizado (0,025 ou 0,005 M) até o ponto final, o qual é identificado pela mudança na coloração para amarelo limão.

O volume de EDTA gasto na titulação é anotado e processa-se os cálculos para determinação do teor de terras raras nas amostra, equação IV.3.1.2.

$$[\text{Tr}^{+3}] = \frac{V \cdot M \cdot f}{A} \quad \text{IV.3.1.2}$$

onde:

$[\text{Tr}^{+3}]$ = concentração do(s) elemento(s) de terras raras, mol/l

V = volume de EDTA gasto na titulação, ml

M = molaridade do EDTA

f = fator de correção do EDTA

A = alíquota da amostra, ml

IV.3.2 - Espectrometria de Energia de Raio X:

A metodologia de espectrometria de raios X fornece a análise quantitativa de onze elementos de terras raras com uma rapidez de resposta totalmente favorável ao controle de processo: cerca de 60 minutos são suficientes para análise dos elementos de terras raras.

Esta metodologia é uma técnica que usa uma fonte de raios γ para induzir fluorescência de raios X. O material irradiado emite raios X característicos dos átomos que o constitui e estes raios detectados são identificados de acordo com a energia emitida, produzindo-se assim um espectro denominado "espectro de energia de raios X".

Os picos no espectro estão localizados nas energias correspondentes aos elementos presentes na amostra. A partir deste espectro pode-se realizar uma análise qualitativa rápida ou uma análise quantitativa com base no tratamento matemático da análise dos espectros e comparação com padrões.

O sistema analítico disponível, Espectrômetro de Energia de Raios X, fabricação KEVEX, modelo SIGMA X-9050, usa uma fonte de amerício 241 como emissor de raios γ . Com esta fonte, elementos de número atômico superior a $Z = 22$ (titânio) podem ser detectados. O melhor desempenho deste sistema ocorre para os elementos de terras raras, os quais podem ser detectados em concentrações de até $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ (ppm), com um erro de $\pm 5\%$.

IV.4 - METODOLOGIA DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO:

IV.4.1 - SISTEMAS INDIVIDUAIS - (TbCl₃ e DyCl₃) - HCl - H₂O - 1M D2EHPA:

A metodologia adotada para obtenção dos modelos de equilíbrio dos sistemas estudados foi baseada na estrutura geral, conforme equação IV.4.1.1:

$$Y = a_1 \prod_{i=1}^3 X_i^{a_{i1} + a_{i2}X_1 + a_{i3}X_2 + a_{i4}X_1 \cdot X_1 + a_{i5}X_1 \cdot X_2 + a_{i6}X_2 \cdot X_2} \quad \text{IV.4.1.1}$$

onde:

X_i = Concentração de terras raras na fase aquosa, concentração do íon II⁺ na fase aquosa
ou concentração do extratante na fase orgânica, mol/l.
 Y = Concentração de terras raras na fase orgânica, mol/l.

Os parâmetros dos modelos para representação da distribuição dos terras raras entre as fases foram ajustados utilizando-se de técnicas estatísticas aplicadas sobre uma série de dados experimentais. Utilizou-se o método dos mínimos quadrados (regressão linear) para estimativa dos parâmetros dos modelos dos sistemas individuais[61]. Entretanto, devido a estrutura geral dos modelos (exponencial) tornou-se necessário a sua linearização através de expressões logarítmicas.

A partir dos modelos ajustados avaliou-se a capacidade preditiva dos mesmos através do erro médio relativo aos valores estimados pelos modelos e os valores experimentais, conforme equação IV.4.1.2, e análise gráfica destes valores.

$$\text{Erro (\%)} = \frac{Y - \hat{Y}}{Y} \cdot 100 \quad \text{IV.4.1.2}$$

onde:

Y : Concentração do elemento Tr_i na fase orgânica, mol/l (experimental)
 \hat{Y} : Concentração do elemento Tr_i na fase orgânica, mol/l (estimado)

Visou-se a obtenção de modelos de equilíbrio dos sistemas individuais com erro inferior a 5%, tendo em vista que este é um valor aceitável a nível de engenharia.

IV.4.2 - SISTEMA BINÁRIO (Tb-Dy)Cl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA:

Para estimativa das concentrações de equilíbrio do sistema binário, utilizou-se a metodologia desenvolvida por GOTO[43]. Esta metodologia estima os valores das concentrações de equilíbrio de terras raras na fase orgânica a partir dos dados de equilíbrio dos sistemas individuais

As expressões envolvidas consideram a dependência linear da concentração total de lantanídeos na fase orgânica em função do produto da concentração das espécies individuais, em equilíbrio na fase orgânica, pela sua respectiva fração molar na fase aquosa, equação III.8.2.1.

$$Y_{org}^t = Y_{Tr1,org}^t N_{Tr1,aq} + Y_{Tr2,org}^t N_{Tr2,aq} \quad \text{III.8.2.1}$$

onde:

Y_{org}^t : concentração total de lantanídeos na fase orgânica, mol/l

$Y_{Tri,org}^t$: concentração total de Tri na fase orgânica, mol/l

$N_{Tri,aq}$: fração molar de Tri na fase aquosa

Rearranjando a expressão que define o fator de separação do sistema ($\beta_{Tr1,Tr2}$), equação III.8.1.3.1, tem-se:

$$Y_{Tr1(o)} = Y_{(o)}^t \cdot \frac{\beta_{Tr1,Tr2} \cdot \frac{X_{Tr1(a)}}{X_{Tr2(a)}}}{1 + \beta_{Tr1,Tr2} \cdot \frac{X_{Tr1(a)}}{X_{Tr2(a)}}} \quad \text{IV.4.2.1}$$

onde:

$Y_{Tr1(o)}$: Concentração do elemento Tr₁ na fase orgânica, mol/l

$X_{Tri(a)}$: Concentração do elemento Tr_i na fase aquosa, mol/l

$\beta_{Tr1,Tr2}$: Fator de Separação

Assim, conhecendo-se os valores de $X_{Tri(a)}$ e a acidez do sistema, pode-se estimar os valores de $Y_{Tri,org}^t$ através dos modelos de equilíbrio dos sistemas individuais. Através da expressão III.8.2.1, calcula-se o valor de Y_{org}^t e finalmente as concentrações de equilíbrio de terras raras na fase orgânica, equação IV.4.2.1.

A capacidade preditiva desta metodologia foi avaliada conforme descrito anteriormente (item IV.4.1).

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos testes de extração dos sistemas estudados, bem como os modelos de equilíbrio obtidos.

No item V.1 é realizada uma avaliação da sensibilidade das metodologias adotadas na determinação das concentrações de equilíbrio dos testes de extração.

Os dados de equilíbrio dos sistemas individuais, ($TbCl_3$ e $DyCl_3$) - HCl - H_2O - $1M$ D2EHPA, são apresentados no item V.2. Comparou-se as metodologias analíticas utilizadas na determinação das concentrações de terras raras na fase aquosa e verificou-se a reprodutibilidade da metodologia experimental, através de réplicas dos testes.

O comportamento dos sistemas individuais são analisados no item V.3, onde avaliou-se o mecanismo de extração e a influência das variáveis (concentração de terras raras inicial na fase aquosa, acidez inicial e razão das fases orgânica/aquosa).

Os dados de equilíbrio do sistema binário são apresentados no item V.4. Analisou-se o comportamento da extração de disprósio e térbio e estimou-se o fator de separação do sistema.

No item V.5 são apresentados os modelos propostos para representação da distribuição dos lantanídeos entre as fases orgânica e aquosa em sistemas individuais e binário. Avaliou-se a capacidade preditiva dos modelos propostos para os sistemas em questão.

V.1 - SENSIBILIDADE DAS METODOLOGIAS ANALÍTICAS:

Com o objetivo de verificar a sensibilidade das metodologias empregadas na determinação das concentrações de equilíbrio, realizou-se duplicatas das análises de uma amostra.

A tabela V.1.1 apresenta os valores das concentrações de equilíbrio da amostra analisada e os respectivos valores médios e desvios padrão das concentrações de equilíbrio são descritos na tabela V.1.2..

Através dos resultados obtidos, verifica-se que ambas as metodologias adotadas apresentam pequena variação dos resultados. Desta forma, conclui-se que as metodologias utilizadas na determinação da acidez e concentração de terras raras na fase aquosa representam satisfatoriamente os dados de equilíbrio dos sistemas estudados.

Amostra	Complexometria [Dy] ³⁺ aq mol/l	Titulometria [H ⁺] ⁺ aq mol/l
RS-01	0,023250	0,501934
RS-02	0,023199	0,506640
RS-03	0,023148	0,503895
RS-04	0,023301	0,505860
RS-05	0,023199	0,503503
RS-06	0,023046	0,504679
RS-07	0,023250	0,503895
RS-08	0,023097	0,506248
RS-09	0,023148	0,505071
RS-10	0,023046	0,503895
RS-11	0,023301	0,503111
RS-12	0,023199	0,504287
RS-13	0,023097	0,503503
RS-14	0,023148	0,505464
RS-15	0,023199	0,504287

Tabela V.1.1 - Resultados das concentrações de equilíbrio para verificação da sensibilidade das metodologias analíticas.

	Metodologias	
	Complexometria [Tr] ³⁺ aq (mol/l)	Titulometria [H ⁺] ⁺ aq (mol/l)
Valor Médio	0,023175	0,504418
Desvio Padrão	0,000081	0,001264
Desvio Padrão (%)	0,35	0,25

TABELA V.1.2 - Sensibilidade das metodologias analíticas empregadas na determinação das concentrações de equilíbrio.

V.2 - DADOS DE EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS $\text{Tr}_7\text{Cl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - 1\text{M D2EHPA}$:

Os experimentos para obtenção dos dados de equilíbrio foram realizados de acordo com a metodologia descrita no item IV.2.

As condições operacionais iniciais dos experimentos foram definidas buscando-se atingir concentrações no equilíbrio dentro de faixas de concentrações (concentração de terras raras nas fases aquosa e orgânica e acidez da fase aquosa) específicas.

As faixas de concentrações foram baseadas na composição de um licor industrial proveniente do processamento de monazita, as quais são descritas na tabela V.2.1.

	Faixa de concentração
[Tr]aquosa mol/l	0,00- 0,13
[Tr]orgânica mol/l	0,00 - 0,16
[H ⁺]aquosa mol/l	0,40 - 1,20

TABELA V.2.1 - Faixas de concentrações dos sistemas TbCl₃ e DyCl₃.

Realizou-se uma bateria de testes de extração para obtenção dos dados de equilíbrio dos sistemas individuais, os quais abrangeram toda a região de interesse.

Para verificar a confiabilidade dos resultados das concentrações de equilíbrio, realizou-se uma comparação entre as duas metodologias analíticas adotadas (Complexometria e Espectrometria de Energia de Raio X) e com o objetivo de determinar o erro médio associado à metodologia experimental realizou-se réplicas dos testes de extração.

Os resultados dos testes de extração são apresentados no apêndice I, sendo especificadas as condições operacionais nas quais foram realizados.

V.2.1 - COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS ANALÍTICAS:

Como descrito anteriormente, Espectrometria de Energia de Raios X (Kevex) e Complexometria foram as metodologias analíticas adotadas para determinação das concentrações de equilíbrio dos terras raras na fase aquosa.

A seguir é realizada uma comparação entre estas metodologias com o objetivo de verificar a confiabilidade dos resultados, visto que a etapa de ajuste dos parâmetros dos modelos de equilíbrio é fortemente dependente da exatidão dos valores das concentrações de equilíbrio.

A tabela V.2.1.1 apresenta os valores das concentrações do disprósio em equilíbrio na fase aquosa, determinadas por ambas metodologias e a diferença percentual entre as mesmas.

O valor da diferença entre as metodologias analíticas determinado foi de $0,77 \pm 0,47 \%$.

Conclui-se que ambas as metodologias podem ser empregadas na determinação das concentrações de equilíbrio de disprósio na fase aquosa, visto que valores menor que 5 % são aceitáveis em termos analíticos.

Amostra	[Dy] aquosa mol/l		Diferença %
	EDTA	KEVEX	
Padrão 1	0,003165	0,003179	0,44
Padrão 2	0,024333	0,023907	1,75
Padrão 3	0,060834	0,060740	0,15
Padrão 4	0,182501	0,183675	0,64
RD006	0,002351	0,002332	0,81
007	0,032755	0,032300	1,39
012	0,021768	0,022031	1,21
014	0,023710	0,024069	1,51
028	0,054165	0,054350	0,34
026	0,091826	0,092384	0,61
051	0,004137	0,004099	0,92
053	0,001797	0,001815	1,00
054	0,001189	0,001214	1,25
055	0,011548	0,011594	0,40
057	0,001284	0,001306	1,71
058	0,003993	0,004018	0,63
059	0,003305	0,003376	0,33
061	0,006508	0,006568	0,92
071	0,020429	0,020538	0,53
074	0,026974	0,027043	0,26
076	0,067050	0,067469	0,62
080	0,019725	0,019764	0,20
091	0,054196	0,053957	0,44
093	0,048552	0,048877	0,67

TABELA V.2.1.1 - Comparação entre as metodologias analíticas adotadas para determinação da concentração de terras raras na fase aquosa.

V.2.2 - DETERMINAÇÃO DO ERRO ASSOCIADO À METODOLOGIA EXPERIMENTAL:

Através de réplicas dos testes de extração de disprósio, foi possível estimar o erro médio relativo à metodologia experimental adotada.

A tabela V.2.2.1 apresenta os valores das concentrações de equilíbrio dos testes e suas respectivas réplicas utilizados na estimativa do erro.

As condições operacionais foram idênticas, bem como todos os parâmetros envolvidos na execução dos testes de extração.

Teste	Concentrações			Concentrações Réplicas		
	[Dy]aq	[Dy]org	[H+]aq	[Dy]aq	[Dy]org	[H+]aq
004	0,001967	0,052859	0,928060	0,001916	0,052885	0,936680
005	0,031477	0,129067	0,837900	0,030711	0,129860	0,844360
011	0,000639	0,053523	0,666400	0,000690	0,053498	0,67600
016	0,040266	0,134838	0,806540	0,041850	0,131670	0,812420
017	0,043230	0,128910	0,919240	0,042106	0,126150	0,925120
020	0,022381	0,125572	0,839860	0,023250	0,123834	0,838880
022	0,137190	0,144120	0,907480	0,134902	0,148721	0,892780
025	0,112512	0,139978	0,982154	0,111268	0,142466	0,968240
028	0,054165	0,135004	0,899640	0,054293	0,134778	0,899660
040	0,002351	0,116966	0,543900	0,002294	0,117080	0,544105
047	0,000051	0,024282	0,377300	0,000048	0,024285	0,377145
058	0,004018	0,058825	1,044680	0,004105	0,058781	1,044990
064	0,003151	0,097280	0,705600	0,003175	0,097264	0,710519
072	0,005814	0,137550	0,530180	0,005905	0,137323	0,534731
088	0,071743	0,147677	0,872083	0,071702	0,147732	0,872819
095	0,085449	0,160881	0,745157	0,086108	0,159423	0,748417
100	0,038805	0,114957	1,195207	0,038747	0,115003	1,196540
110	0,147250	0,163220	0,828483	0,147480	0,162914	0,819710
115	0,008571	0,094247	0,963155	0,008637	0,094192	0,958415
126	0,000782	0,060052	0,676876	0,000479	0,060085	0,681143
130	0,043639	0,138862	0,889828	0,042945	0,139556	0,895415
134	0,000255	0,060579	0,472659	0,000276	0,060558	0,479518

TABELA V.2.2.1 - Concentrações de equilíbrio dos testes de extração de disprósio replicados.

Os valores dos erros médios das concentrações de equilíbrio relativos à metodologia experimental são apresentados na tabela V.2.2.2.

Variável	Erro Médio (%)	Desvio Padrão (%)
[Dy]aquosa	2,54	± 2,36
[Dy]orgânica	0,63	± 0,93
[H+]aquosa	0,65	± 0,52

TABELA V.2.2.2 - Erro médio e desvio padrão relativos à metodologia experimental.

Verifica-se que o erro da concentração de disprósio na fase aquosa, [Dy]aquoso, ($2,54 \pm 2,36$ %) apresentou um valor superior ao da concentração do disprósio na fase orgânica ($0,63 \pm 0,93$ %). Isto pode ser explicado pelo fato do valor da concentração na fase orgânica ser calculado pela diferença das concentrações, inicial e de equilíbrio, de terras raras na fase aquosa. Como a concentração inicial é significamente maior que a de equilíbrio, o erro associado à concentração de disprósio na fase orgânica corresponde ao erro nas faixas de concentrações mais elevadas.

O menor valor do erro associado à concentração do ion H^+ ($0,65 \pm 0,52 \%$) em relação à concentração de terras raras na fase aquosa ($2,54 \pm 2,36 \%$) indica uma melhor reprodutividade desta variável.

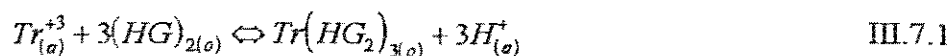
Entretanto, considerando um erro aceitável menor que 5%, conclui-se que a metodologia adotada apresenta uma reprodutividade satisfatória para realização dos testes experimentais.

IV.3 - COMPORTAMENTO DOS SISTEMAS $Tr_1Cl_3 - HCl - H_2O - 1M D2EHPA$:

Através dos dados de equilíbrio obtidos para os sistemas estudados, realizou-se uma análise do comportamento dos sistemas individuais verificando-se o mecanismo de extração e a influência das variáveis sobre a extração dos terras raras.

V.3.1 - MECANISMO DE EXTRAÇÃO:

Baseado na literatura [16, 23, 24], espera-se que para os sistemas estudados o mecanismo de extração seja preferencialmente dominado pela reação de troca iônica, equação III.7.1, visto que a faixa experimental estudada apresenta concentrações de baixa acidez ($< 1,20 \text{ mol/l}$).



onde:

$Tr_{(a)}^{+3}$: ions Tb^{+3} ou Dy^{+3} na fase orgânica

$(HG)_2$: agente extratante D2EHPA dimerizado na fase orgânica

$Tr(HG_2)_{3(o)}$: complexo extratante-Tr na fase orgânica

H^+ : ions deslocados do agente extratante para fase aquosa

A constante de equilíbrio apresentado para extração de terras raras é:

$$K_{Tr} = \frac{a_{Tr(HG_2)_{3(o)}} \cdot a_{H^+_{(a)}}^3}{a_{Tr_{(a)}}^3 \cdot a_{(HG)_{2(o)}}} \quad \text{V.3.1.1}$$

rearranjando a equação acima, tem-se:

$$D_{Tr} = K_{Tr} \cdot \frac{a_{(HG)_{2(o)}}^3}{a_{H^+_{(a)}}^3} \quad \text{V.3.1.2}$$

onde D_{Tr} representa o coeficiente de distribuição dos lantanídeos, definido por:

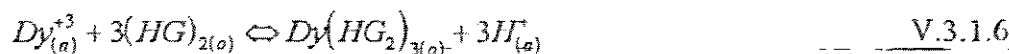
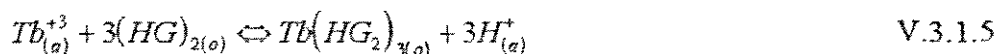
$$D_{Tr} = \frac{a_{Tr(HG_2)_{3(o)}}}{a_{Tr_{(a)}}^3} \quad \text{V.3.1.3}$$

Considerando a atividade igual à concentração e tomando-se o logaritmo da equação V.3.1.3, tem-se:

$$\log D_{Tr} = \log K_{Tr} + 3 \log [(HG)_{2(o)}] - 3 \log [H^+_{(a)}] \quad \text{V.3.1.4}$$

Esta equação apresenta a dependência do coeficiente de distribuição (D_{Tr}) em função da concentração do extratante livre na fase orgânica e da concentração dos íons H^+ . Desta forma, através do gráfico $\log D_{Tr}$ versus $\log [(HG)]$ ou $\log [H^+]$ é possível verificar o mecanismo de extração associado aos sistemas.

Através da equação III.7.1, tem-se para os sistemas (TbCl₃ e DyCl₃) - HCl - H₂O - 1M D2EHPA, os seguintes mecanismos de extração:



e considerando a equação V.3.1.4 para os sistemas estudados, tem-se:

$$\log D_{Tb} = \log K + 3 \log [(HG)_{2(o)}] - 3 \log [H^+_{(a)}] \quad \text{V.3.1.7}$$

$$\log D_{Dy} = \log K + 3 \log [(HG)_{2(o)}] - 3 \log [H^+_{(a)}] \quad \text{V.3.1.8}$$

As figuras V.3.1.1 (A e B) mostram o efeito da concentração do extratante livre na fase orgânica ([HG]) sobre o coeficiente de distribuição, através dos gráficos $\log D_{Tr}$ versus $\log [HG]$.

Verifica-se uma dependência linear do coeficiente de distribuição. Os gráficos apresentam uma inclinação igual a 3, indicando que o coeficiente de distribuição é proporcional à concentração de extratante livre na fase orgânica elevada à terceira potência para ambos os sistemas.

As figuras V.3.1.2 (A e B) apresentam a dependência do coeficiente de distribuição em função da concentração dos íons H^+ na fase aquosa, através dos gráficos $\log D_{Tr}$ versus $\log [H^+]$.

Observa-se também uma dependência linear do coeficiente de distribuição. Entretanto, os gráficos apresentam uma inclinação igual a - 3, indicando que o coeficiente de distribuição é inversamente proporcional a terceira potência da concentração do íon H^+ na fase aquosa para ambos os sistemas.

Frente às observações, conclui-se que os mecanismos de extração propostos, equações V.3.1.5 e V.3.1.6, são válidos, ou seja, três moles do agente extratante D2EHPA são necessários para cada mol de íons de terras raras extraído a partir da fase aquosa e são liberados três moles de íons H^+ . Este comportamento está de acordo com estudos anteriores, nos quais os mecanismos de troca iônica foram verificados em sistemas de baixa acidez.

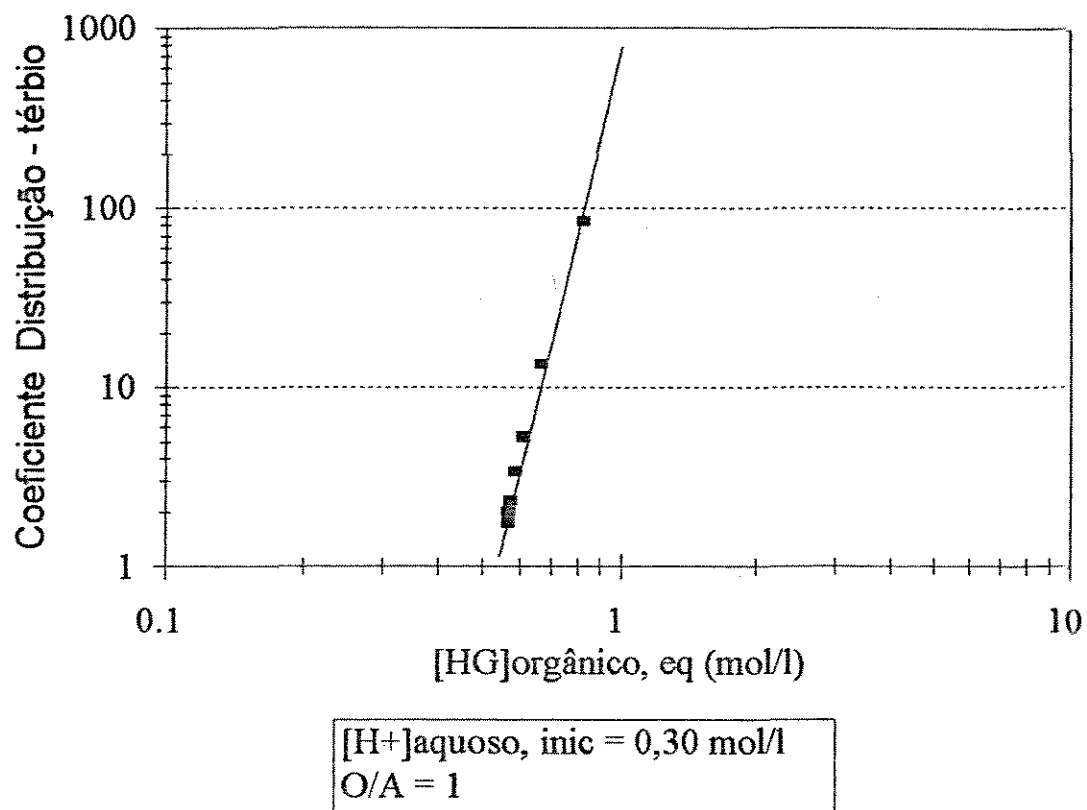


FIGURA V.3.1.1.A - Relação entre a concentração de extratante livre na fase orgânica e o coeficiente de distribuição do térbio. Sistema $TbCl_3 - HCl - H_2O - 1M D2EHPA$.

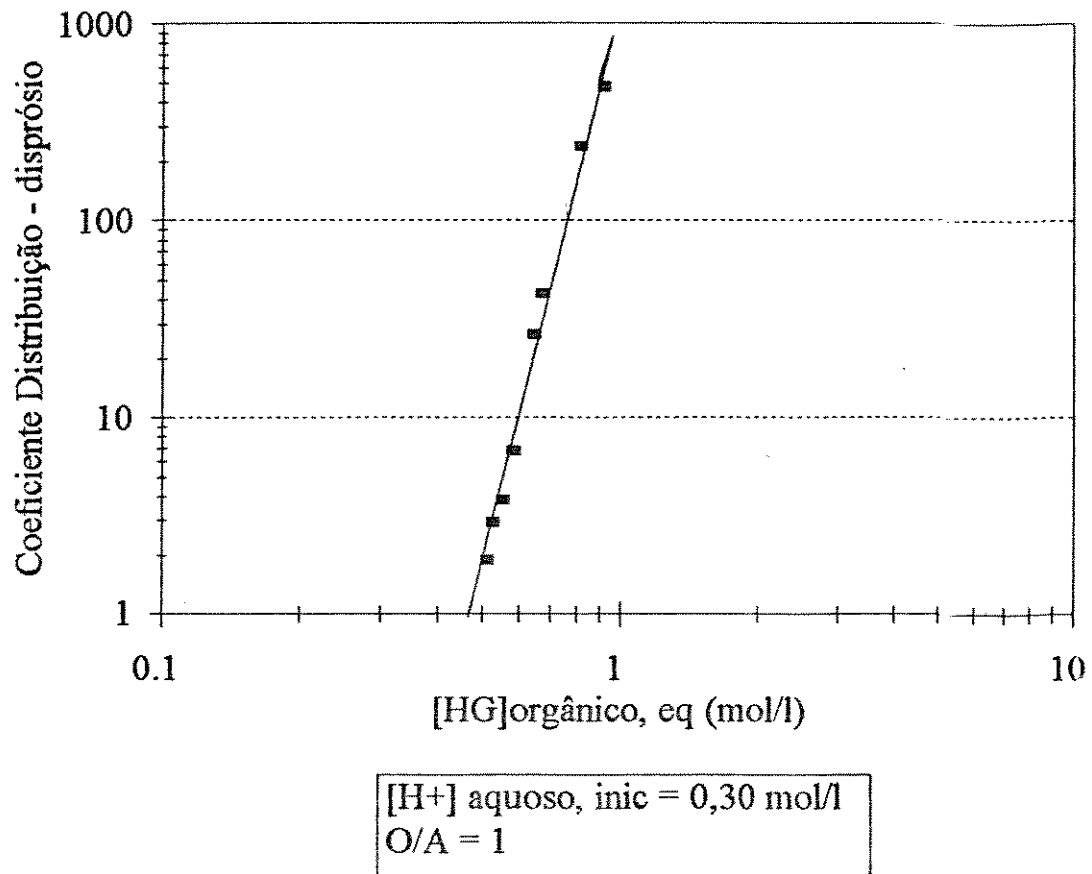
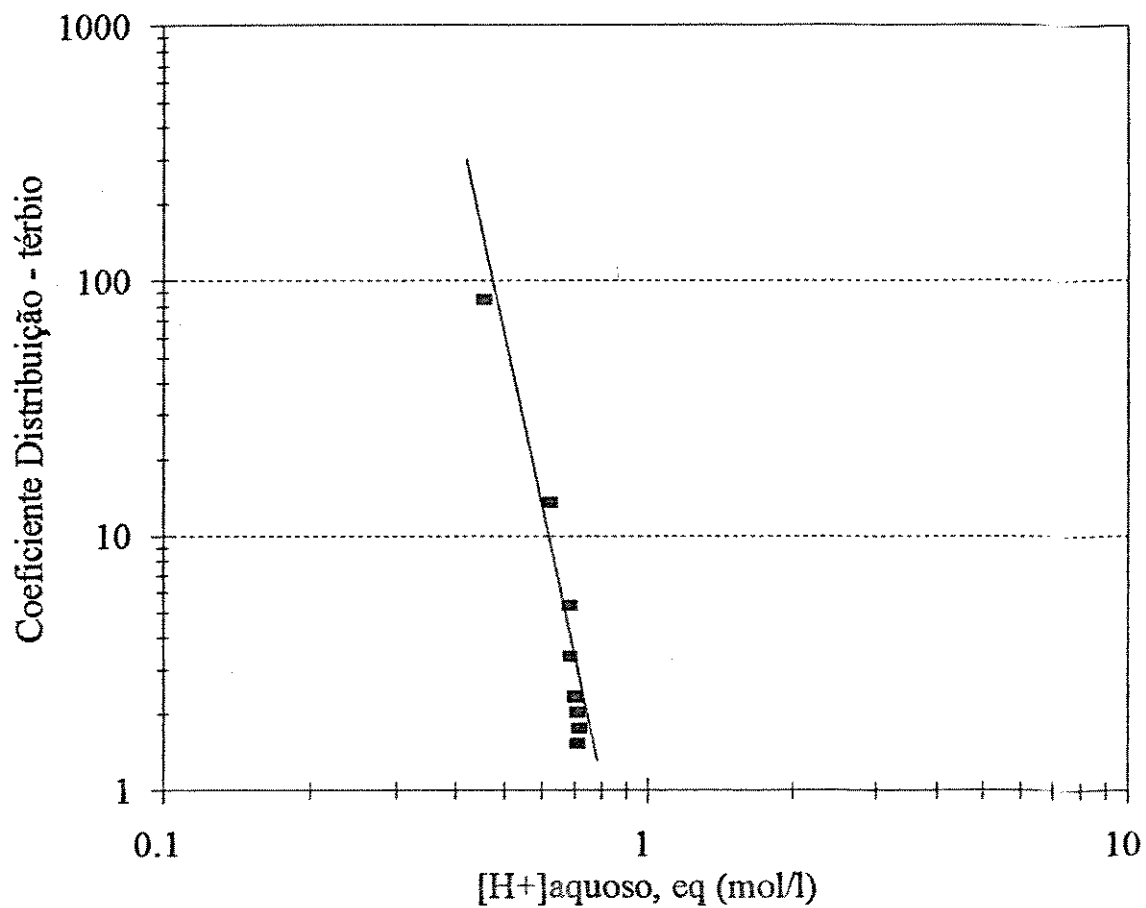
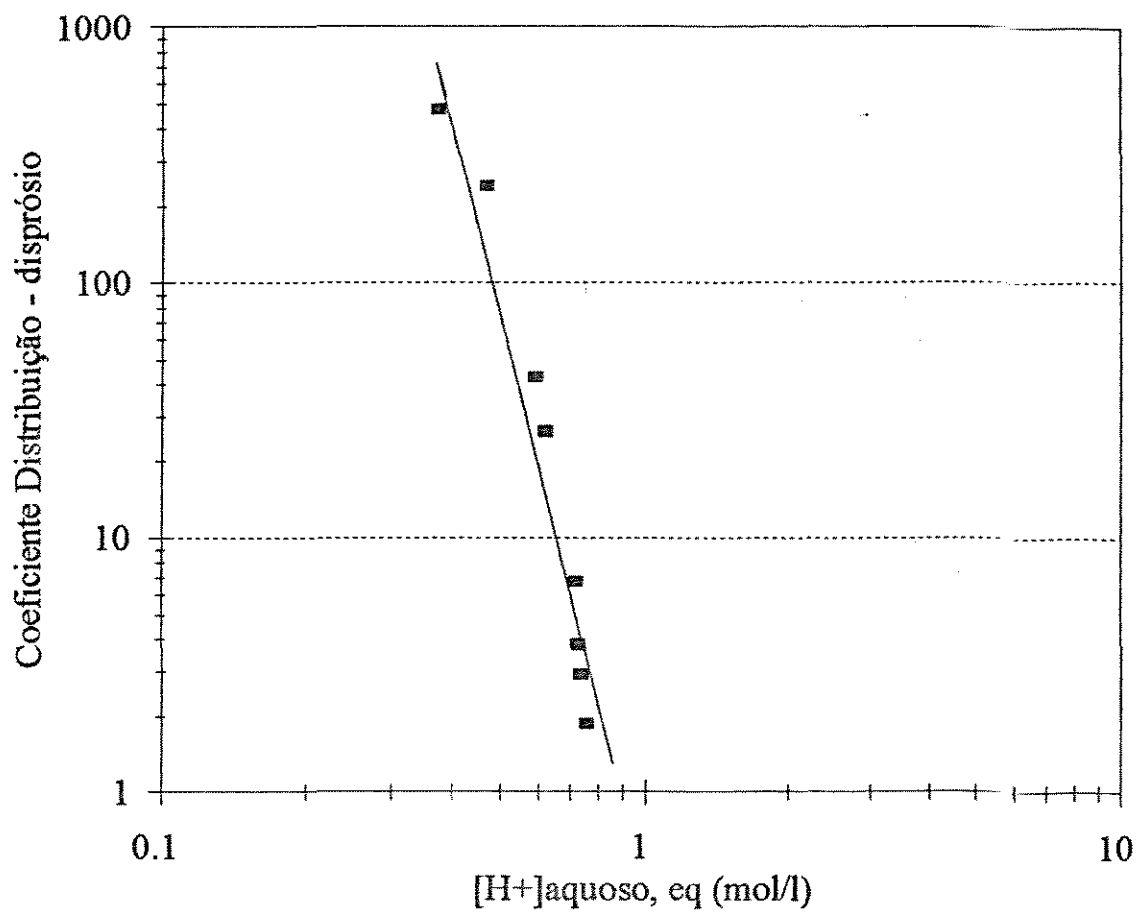


FIGURA V.3.1.1.B - Relação entre a concentração de extratante livre na fase orgânica e o coeficiente de distribuição do disprósio. Sistema $\text{DyCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{TMD}_2\text{EHFA}$.



$[H^+]_{\text{aquoso, inic}} = 0,30 \text{ mol/l}$
 $O/A = 1$

FIGURA V.3.1.2.A - Relação entre a acidez de equilíbrio na fase aquosa e o coeficiente de distribuição do térbio. Sistema $TbCl_3-HCl-H_2O-1M D2EHPA$.



[H⁺] aquoso, inic = 0,30 mol/l
O/A = 1

FIGURA V.3.12.B - Relação entre a acidez de equilíbrio na fase aquosa e o coeficiente de distribuição do disprósio. Sistema DyCl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA

V.3.2 - INFLUÊNCIA DA ACIDEZ E DA CONCENTRAÇÃO DE TERRAS RARAS NA FASE AQUOSA:

Para verificação da influência da acidez e concentração de terras raras na fase aquosa, selecionou-se uma série de testes de extração (apêndice I) envolvendo acidez inicial de 0,30, 0,50 e 0,70 mol/l, razão de fases igual a 1 e concentração inicial de terras raras na fase aquosa. Alguns valores demonstrados na tabela V.3.2.1.

Faixas de Concentrações	
Sistema TbCl ₃	Sistema DyCl ₃
0,023890	0,024333
0,059726	0,060834
0,119452	0,107685
0,155288	0,121667
0,179179	0,158167
0,203069	0,182501
0,215014	0,206804
0,226960	0,243334
0,238905	-

TABELA V.3.2.1 - Faixa de concentração inicial de terras raras na fase aquosas dos testes para verificar a influência da acidez e concentração inicial de terras raras na fase aquosa sobre a extração.

As figuras V.3.2.1 (A e B) apresentam os gráficos da percentagem de extração versus concentração inicial de terras raras na fase aquosa, tendo a acidez inicial como parâmetro. Verifica-se que o aumento da concentração inicial de terras raras diminui a percentagem de extração. Este comportamento é devido a menor quantidade relativa de extratante livre na fase orgânica capaz de extrair os íons de terras raras.

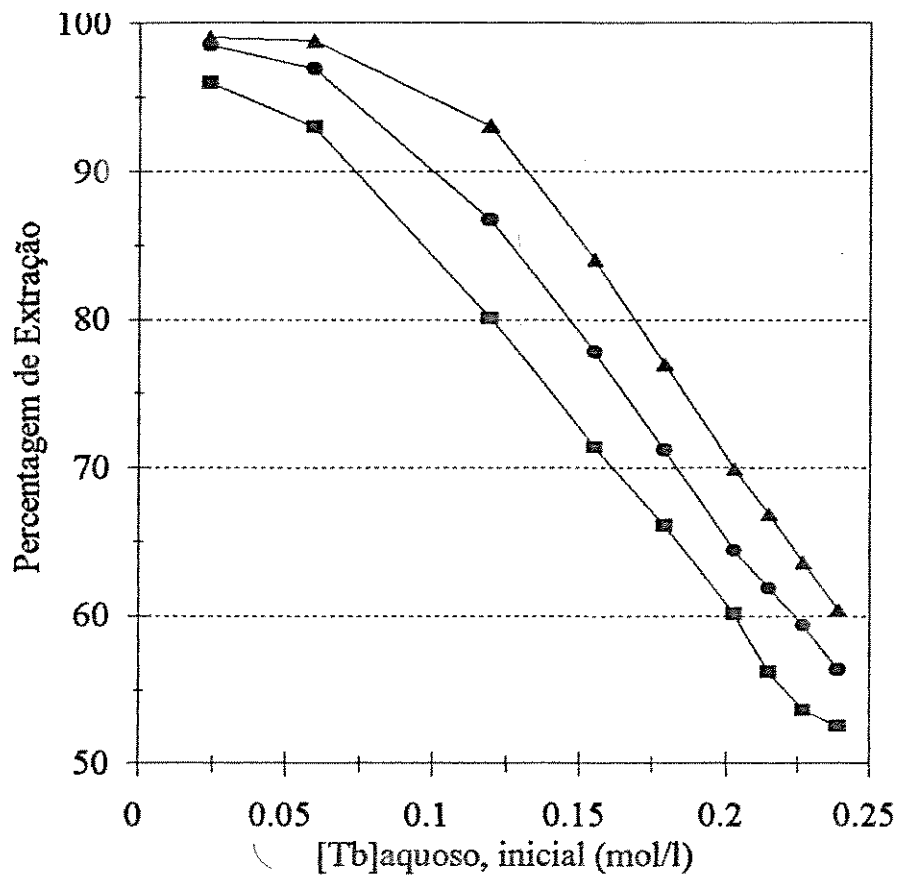
O decréscimo na percentagem de extração é mais acentuado em altas concentrações iniciais de terras raras. Este fato é devido à maior quantidade de íons H⁺ liberados durante a extração, na proporção 1:3, ou seja, para cada mol de íons Tr⁺³ extraído, 3 moles de íons H⁺ são liberados para a fase aquosa. Portanto, ocorre um aumento na acidez do sistema o qual exerce uma influência negativa sobre a extração.

A influência da acidez inicial pode ser observada no comportamento das três curvas dos gráficos das figuras V.3.2.1 (A e B). Quanto maior a acidez inicial menor a percentagem de extração de terras raras. Esta influência negativa da acidez pode ser explicada através dos mecanismos de extração, equações V.3.1.5 e V.3.1.6, ou seja, o aumento da acidez desloca o equilíbrio no sentido contrário à extração.

Os gráficos das isotermas de extração, figuras V.3.2.2 (A e B), tendo a acidez inicial como parâmetro, também indica esta influência negativa. Quanto maior a acidez, menor a concentração de disprósio na fase orgânica, o que indica uma menor percentagem de extração..

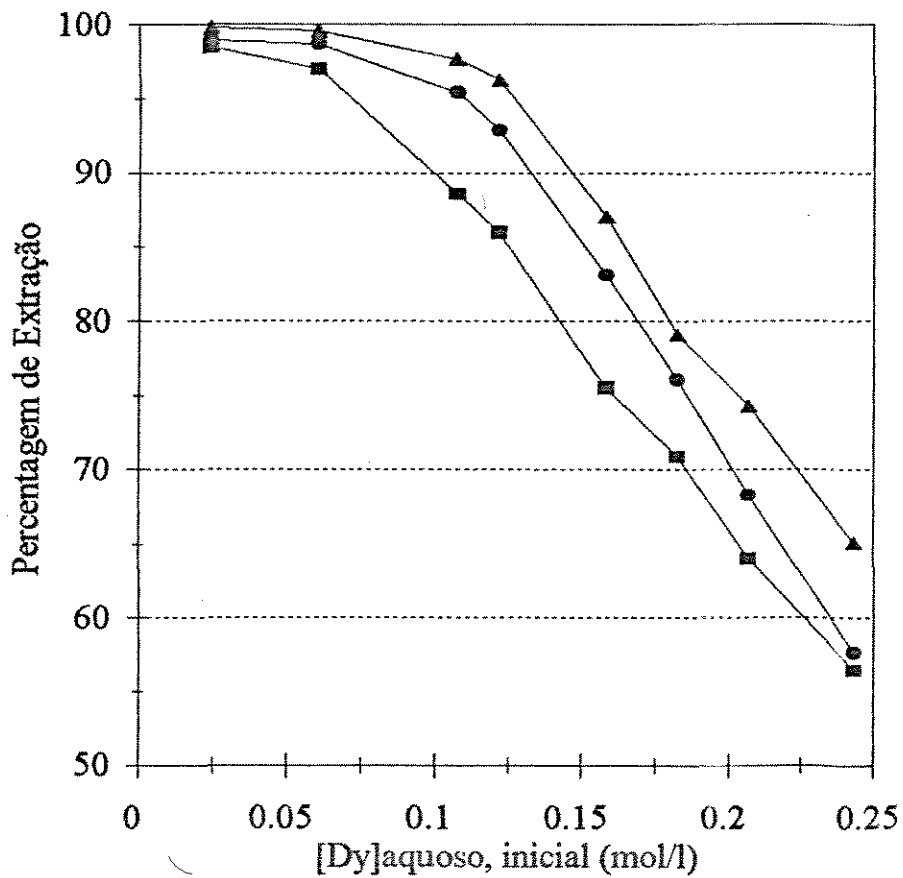
As figuras V.3.2.3 (A e B) apresentam os gráficos da concentração de terras raras em equilíbrio na fase aquosa versus a acidez de equilíbrio. Observa-se que quanto menor a acidez inicial, menor a acidez de equilíbrio. Portanto, a diferença entre a acidez final e inicial é maior para o sistema de menor acidez inicial, ou seja, uma maior quantidade de íons H^+ são liberados durante a extração, o que significa uma maior percentagem de extração.

Baseado nas discussões acima, conclui-se que a acidez e a concentração inicial de terras raras na fase aquosa, nas condições estudadas, exercem influência negativa sobre a extração destes elementos, sendo que quanto maior estas concentrações maior a influência sobre o sistema. Entretanto, estas concentrações são parâmetros operacionais do processo que devem ser otimizados porque concentrações muito baixas requer o processamento de grande quantidade de material e em pH elevados (baixa acidez) ocorre a precipitação de hidróxidos dos metais, inviabilizando tecnicamente o processo.



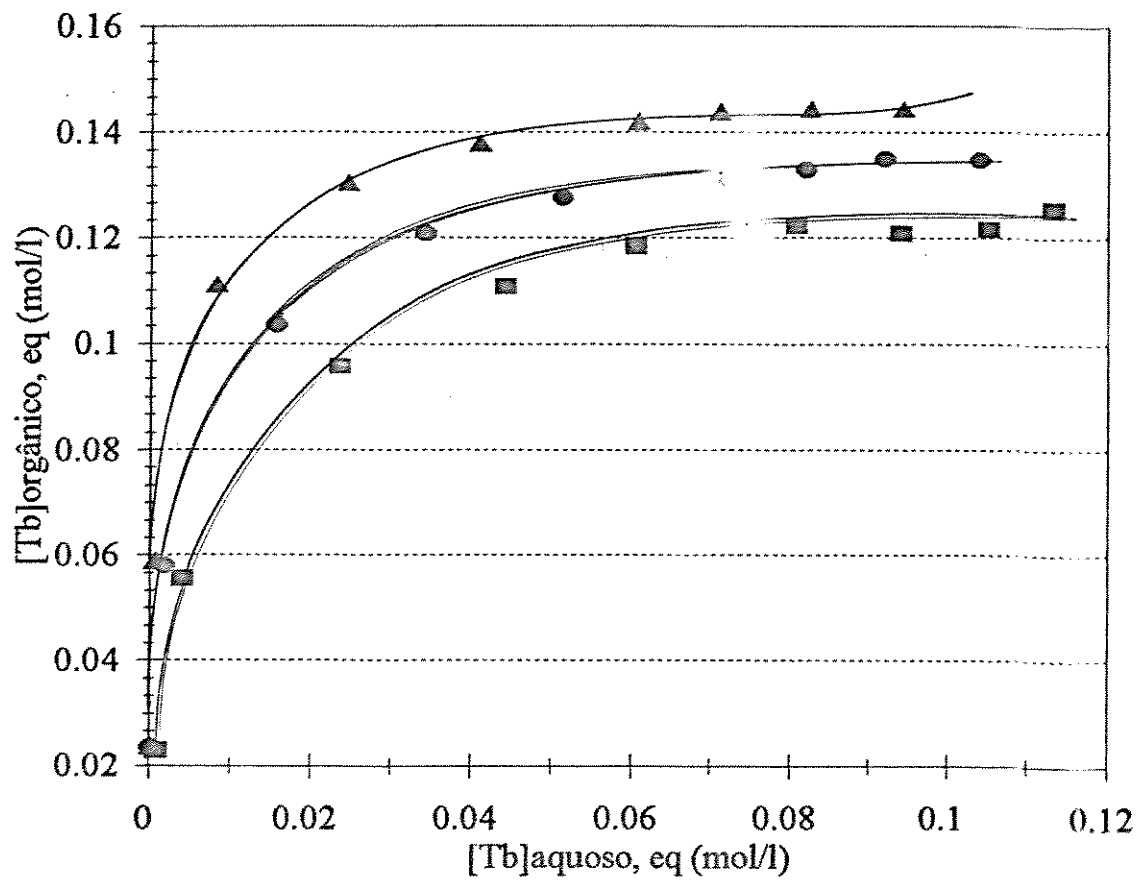
▲ $[H^+]_{\text{aq, inic}} = 0,30 \text{ mol/l}$ ● $[H^+]_{\text{aq, inic}} = 0,50 \text{ mol/l}$ ■ $[H^+]_{\text{aq, inic}} = 0,70 \text{ mol/l}$

FIGURA V.3.2.1.A - Influência da concentração inicial de térbio na fase aquosa sobre a percentagem de extração. Sistema $TbCl_3 - HCl - H_2O - IM D2EHPA$.



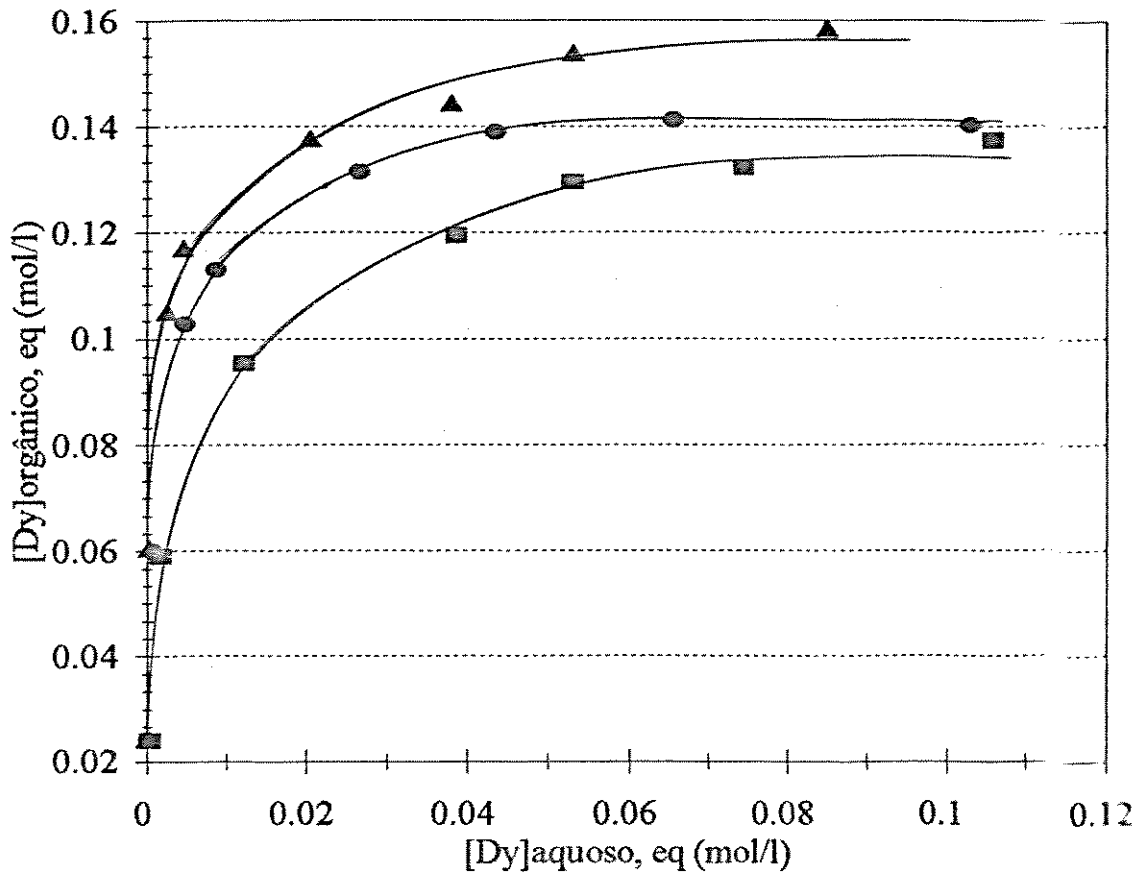
—▲— [H+]aq, inic = 0,30 mol/l —●— [H+]aq, inic = 0,50 mol/l —■— [H+]aq, inic = 0,70 mol/l

FIGURA V.3.2.1.B - Influência da concentração inicial de disprósio na fase aquosa sobre a porcentagem de extração. Sistema $DyCl_3 - HCl - H_2O - 1M D2EHPA$.



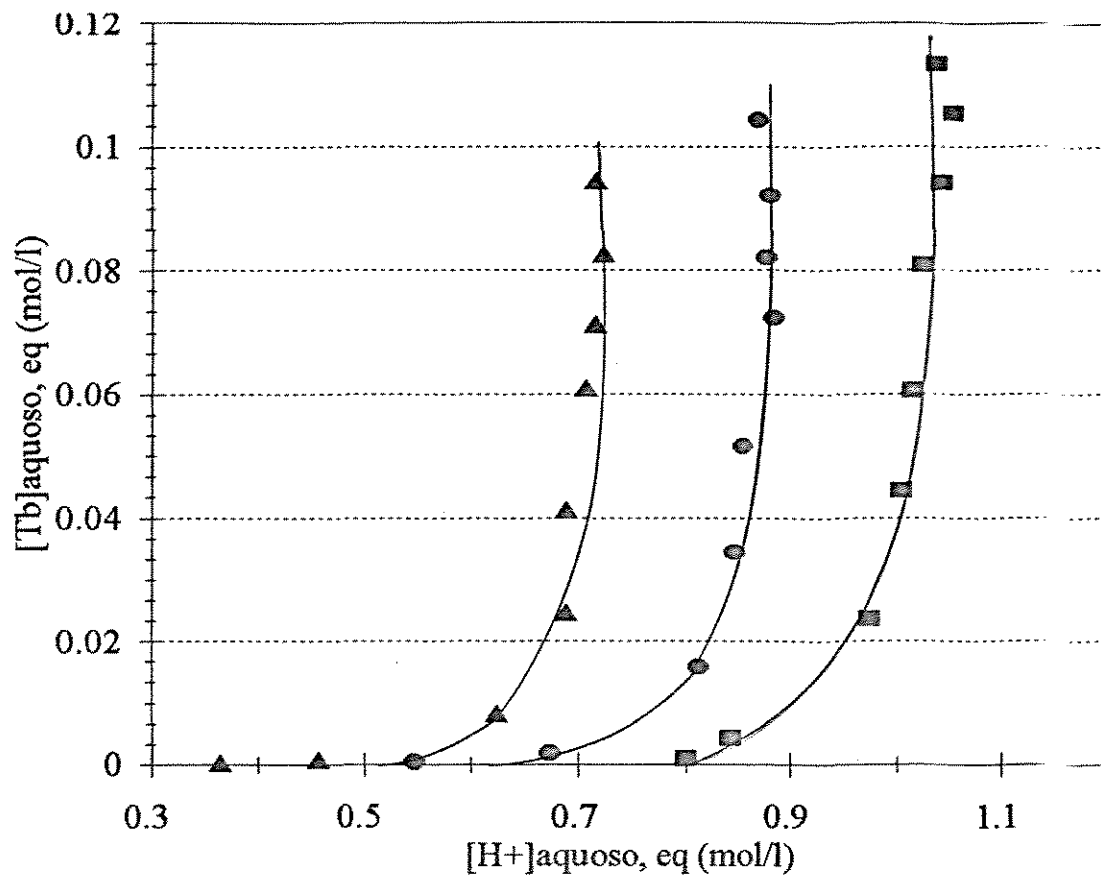
▲ [H⁺]_{aq, inic} = 0,30 mol/l ● [H⁺]_{aq, inic} = 0,50 mol/l ■ [H⁺]_{aq, inic} = 0,70 mol/l

FIGURA V.3.2.2.A - Isotermas de extração do térbio - Sistema TbCl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA



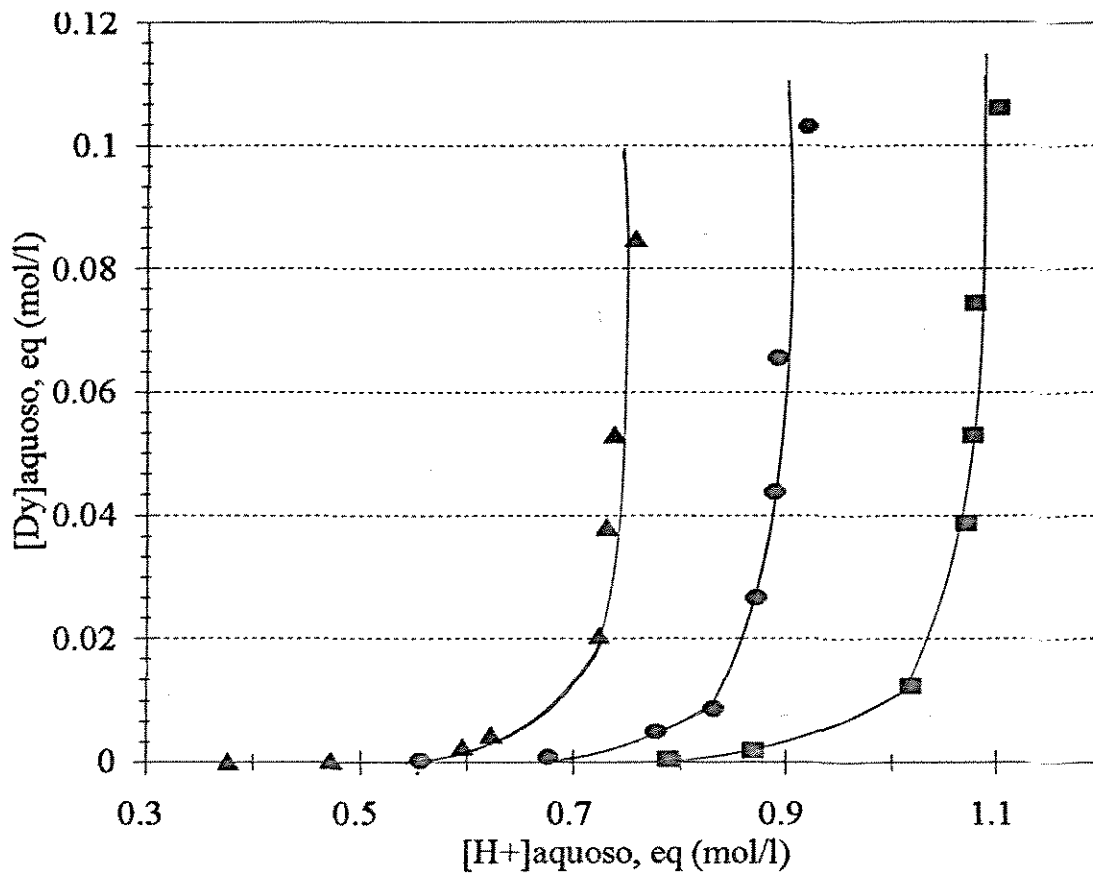
▲ [H⁺]aq, inic = 0,30 mol/l ● [H⁺]aq, inic = 0,50 mol/l ■ [H⁺]aq, inic = 0,70 mol/l

FIGURA V.3.2.2.B - Isothermas de extração do disprósio - Sistema DyCl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA



▲ $[H+]_{\text{aq, inic}} = 0,30$ mol/l ● $[H+]_{\text{aq, inic}} = 0,50$ mol/l ■ $[H+]_{\text{aq, inic}} = 0,70$ mol/l

FIGURA V.3.2.3.A - Influência da acidez inicial na fase aquosa sobre a extração de térbio. Sistema $TbCl_3 - HCl - H_2O - 1M D2EHPA$.



▲ [H⁺]_{aq}, inic = 0,30 mol/l ● [H⁺]_{aq}, inic = 0,50 mol/l ■ [H⁺]_{aq}, inic = 0,70 mol/l

FIGURA V.3.2.3.B - Influência da acidez inicial na fase aquosa sobre a extração de disprósio. Sistema DyCl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA.

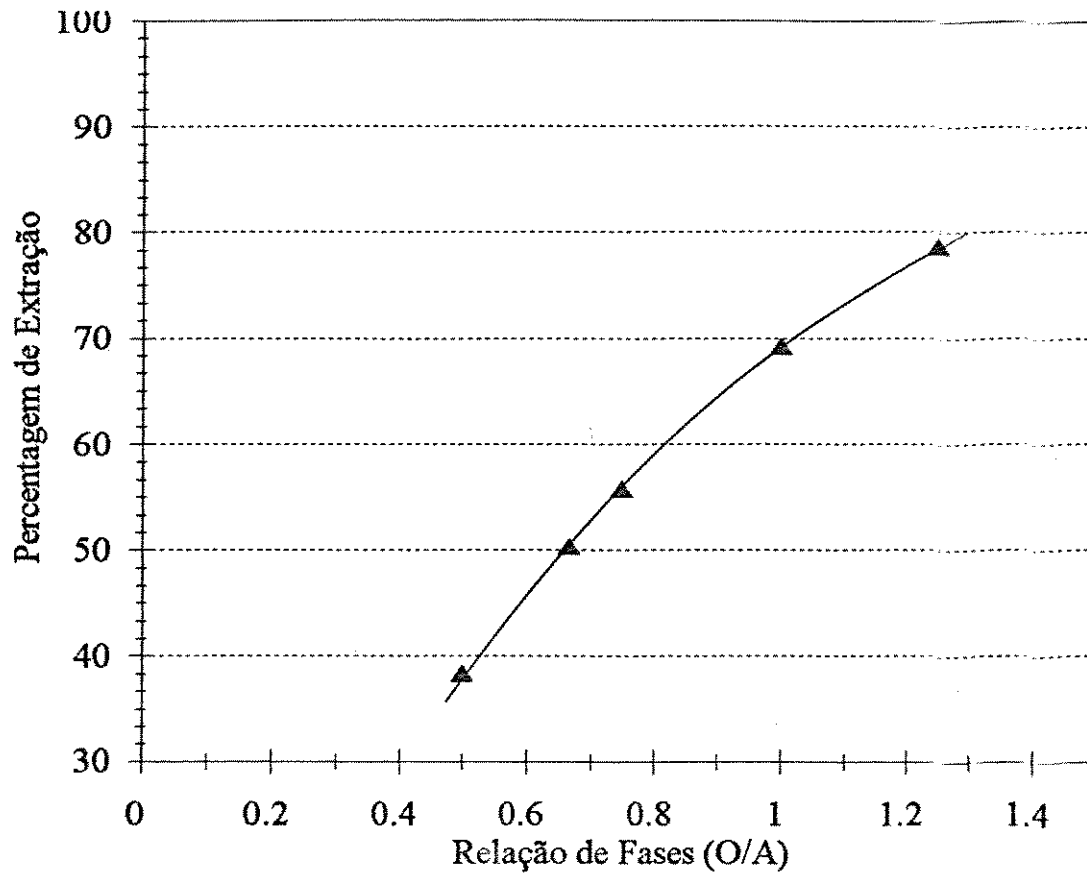
V.3.3 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE FASES O/A:

Para demonstrar a influência da razão de fases na extração de terras raras, realizou-se uma série de experimentos, mantendo-se constante as condições operacionais e variando-se a razão O/A.

O gráfico da percentagem de extração versus O/A apresenta o perfil de extração do disprósio, figura V.3.3.1. Verifica-se que a percentagem de extração aumenta com o aumento da razão O/A. Este comportamento pode ser explicado pela maior quantidade de extratante livre presente no sistema capaz de extrair os íons de terras raras.

O perfil da acidez de equilíbrio nestas condições operacionais é apresentado na figura V.3.3.2, gráfico acidez de equilíbrio versus O/A. Verifica-se que o aumento da razão O/A implica em um aumento na acidez de equilíbrio, indicando uma maior quantidade de íons H^+ liberados durante a extração, portanto uma maior quantidade de terras raras extraída.

Conclui-se que quanto maior a razão das fases (O/A) melhor a extração. Entretanto, devido a influência do custo dos agentes extratantes a maioria das plantas industriais trabalham na otimização dos processos buscando a minimização desta razão.



[Dy]aq, inic = 0,182501 mol/l
[H+]aq, inic = 0,776160 mol/l

FIGURA V.3.3.1 - Influência da razão de fases (O/A) na extração de disprósio. Sistema DyCl_3 -HCl-
- H_2O - 1M D2EHPA.

V.4 - DADOS DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA BINÁRIO (Tb-Dy)Cl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA

Para o levantamento dos dados de equilíbrio do sistema binário, realizou-se uma bateria de testes de extração variando-se a concentração de terras raras (térbio e disprósio) inicial na fase aquosa e acidez inicial. Os valores das concentrações iniciais e de equilíbrio dos testes e os respectivos fatores de separação são apresentadas no apêndice II.

Através do gráfico da percentagem de extração versus concentração inicial de terras raras na fase aquosa, figura V.4.1, verifica-se que o disprósio é extraído preferencialmente em toda faixa de concentração estudada. Este comportamento está de acordo com estudos anteriores, os quais indicam que a extração aumenta com o aumento do número atômico dos elementos de terras raras ($Z_{Tb} = 65$ e $Z_{Dy} = 66$).

Verifica-se também que o aumento da concentração inicial de terras raras exerce uma influência negativa na extração, comportamento também verificado para os sistemas individuais.

A influência da concentração total de terras raras, em equilíbrio na fase aquosa, sobre o fator de separação é demonstrada no gráfico da figura V.4.2. Verifica-se que o fator de separação ($\beta_{Dy,Tb}$), para a faixa de concentração estudada, apresenta pequena variação em torno da média sem tendências.

O valor calculado do fator de separação foi $2,778 \pm 0,146$ ($\pm 5\%$). Desta forma, conclui-se que este fator pode ser representado por um valor médio para aplicações específicas.

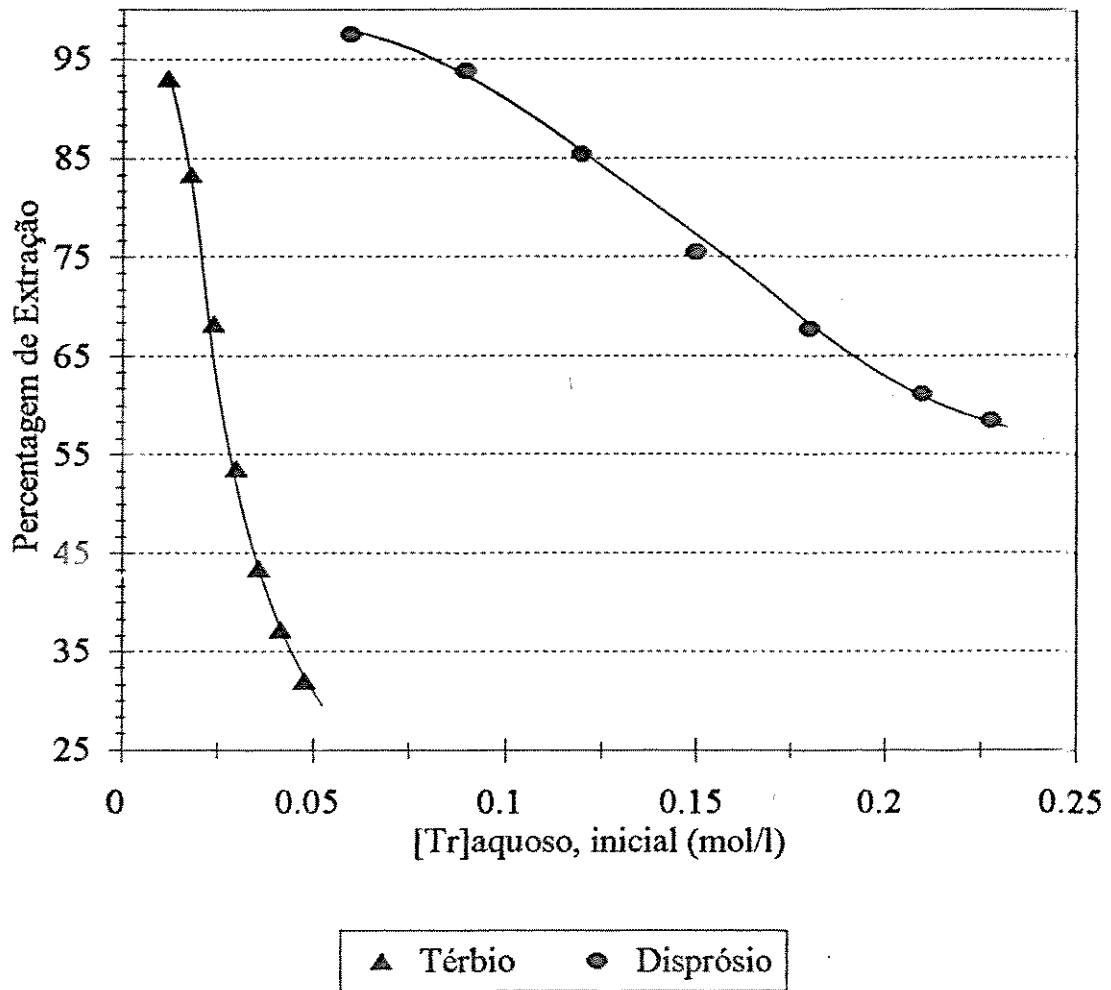


FIGURA V.4.1 - Influência da concentração inicial de terras raras na extração de disprósio e térbio. Sistema (Tb-Dy)Cl₃ - HCl - H₂O - 1MDZEHPA.

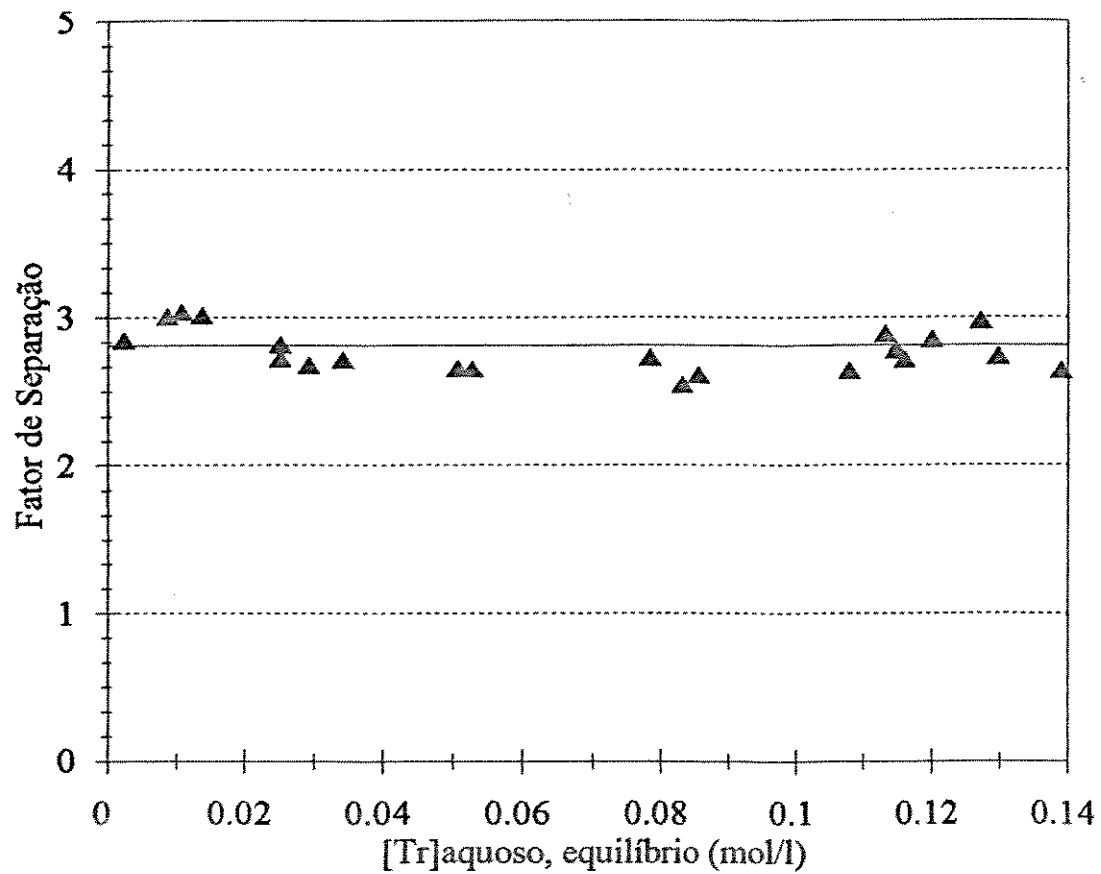


FIGURA V.4.2 - Influência da concentração total de terras raras, em equilíbrio na fase aquosa, sobre o fator de separação. Sistema (Tb-Dy)Cl₃ - HCl - H₂O - 1M D2EHPA.

V.5 - MODELOS DE EQUILÍBRIO:

No item V.5.1 são apresentados os modelos dos sistemas individuais estudados para representação da distribuição dos lantanídeos entre as fases e uma avaliação da capacidade preditiva dos mesmos.

A distribuição dos terras raras em sistema binário é discutida no item V.5.2, utilizando-se os dados de equilíbrio dos sistemas individuais para sua representação.

V.5.1 - SISTEMAS INDIVIDUAIS (TbCl₃ e DyCl₃) - HCl - H₂O - 1M D2EHPA:

De acordo com a metodologia proposta, item IV.4, os modelos de equilíbrio adotados apresentam a seguinte forma geral:

$$\hat{Y} = a_1 \prod_{i=1}^3 X_i^{a_{i,2} + a_{i,3} X_1 + a_{i,4} X_2 + a_{i,5} X_1 \cdot X_1 + a_{i,6} X_1 \cdot X_2 + a_{i,7} X_2 \cdot X_2} \quad \text{IV.4.1.1}$$

onde:

X_i : Concentração de terras raras na fase aquosa, concentração do íon H⁺ na fase aquosa ou concentração do extratante na fase orgânica, mol/l.

\hat{Y} : Concentração de terras raras na fase orgânica, mol/l.

a : Parâmetros a serem ajustados.

Foram testados uma série de 20 modelos para os sistemas individuais com o incremento gradativo das variáveis X_i e suas interações ($X_i \cdot X_j$). Através de uma análise de variância preliminar selecionou-se o seguinte modelo para representação da distribuição dos lantanídeos entre as fases:

$$\hat{Y} = a_1 X_1^{a_2 + a_3 X_1 + a_4 X_2} X_2^{a_5 + a_6 X_1 + a_7 X_2 + a_8 X_2^2} \quad \text{V.5.1.1}$$

onde:

\hat{Y} = Concentração de Tr_i na fase orgânica, mol/l

X_1 = Concentração de Tr_i na fase aquosa, mol/l

X_2 = Acidez na fase aquosa, mol/l

$a_1 - a_8$ = Parâmetros de ajuste do modelo.

Através do método dos mínimos quadrados estimou-se os parâmetros dos modelos de equilíbrio dos sistemas individuais, os quais são apresentados na tabela V.5.1.1.

Sistemas	Parâmetros							
	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	a ₈
TbCl ₃	2,5426	0,2684	5,6281	0,4779	-0,0919	1,7590	1,3180	-0,7498
DyCl ₃	0,9682	0,2839	3,5995	0,1968	-1,1409	3,1450	2,2160	-1,2000

Tabela V.5.1.1 - Parâmetros dos modelos dos sistemas individuais.

Faixa experimental: $[Tr_i]_{\text{aquosa}}$: 0,00 - 0,15 mol/l

$[H^+]_{\text{aquosa}}$: 0,30 - 1,20 mol/l

Os erros associados aos modelos propostos são apresentados na tabela V.5.1.2. Verifica-se que ambos os sistemas apresentam erros significativos (erros máximos) demonstrando uma representatividade inadequada dos dados de equilíbrio.

Sistemas	Erro Médio (%)	Desvio Padrão (%)	Erro Mínimo (%)	Erro Máximo (%)
TbCl ₃	3,81	4,42	0,00	21,73
DyCl ₃	6,10	10,08	0,01	81,98

Tabela V.5.1.2 - Erros associados aos modelos para distribuição de terras raras entre as fases.

Através dos gráficos \hat{Y} versus Y, figuras V.5.1.1 (A e B), observa-se que para ambos os sistemas os modelos apresentam uma melhor representatividade para altas concentrações de terras raras na fase orgânica. Analisando os dados de equilíbrio (apêndice I), verifica-se que altas concentrações de terras raras na fase orgânica correspondem a altas concentrações de terras raras na fase aquosa.

Frente às observações acima, propôs-se a divisão dos dados de equilíbrio em duas regiões em função do valor da concentração de terras raras na fase aquosa:

Região 1 : $[Tr_i]_{\text{aquosa}} > 0,0020$ mol/l

Região 2 : $[Tr_i]_{\text{aquosa}} < 0,0020$ mol/l

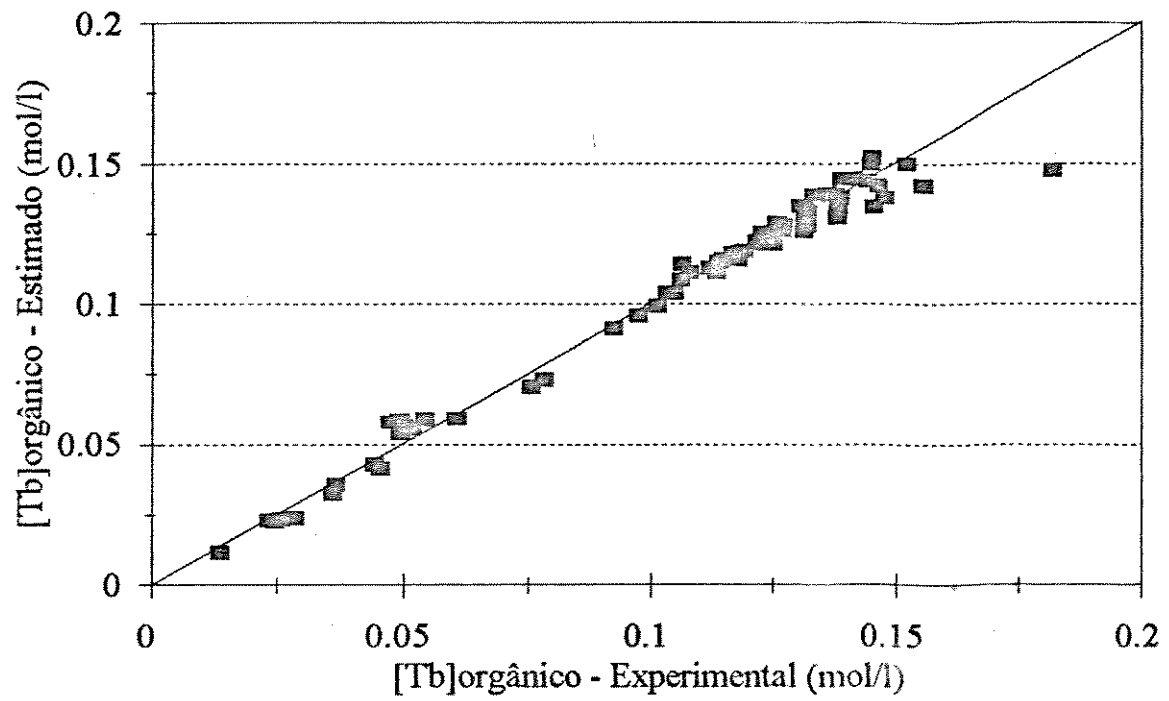


Figura V.5.1.1.A - Ajuste do modelo proposto pela equação V.5.1.1 - Sistema $TbCl_3$ - HCl - H_2O - 1 M D2EHPA.

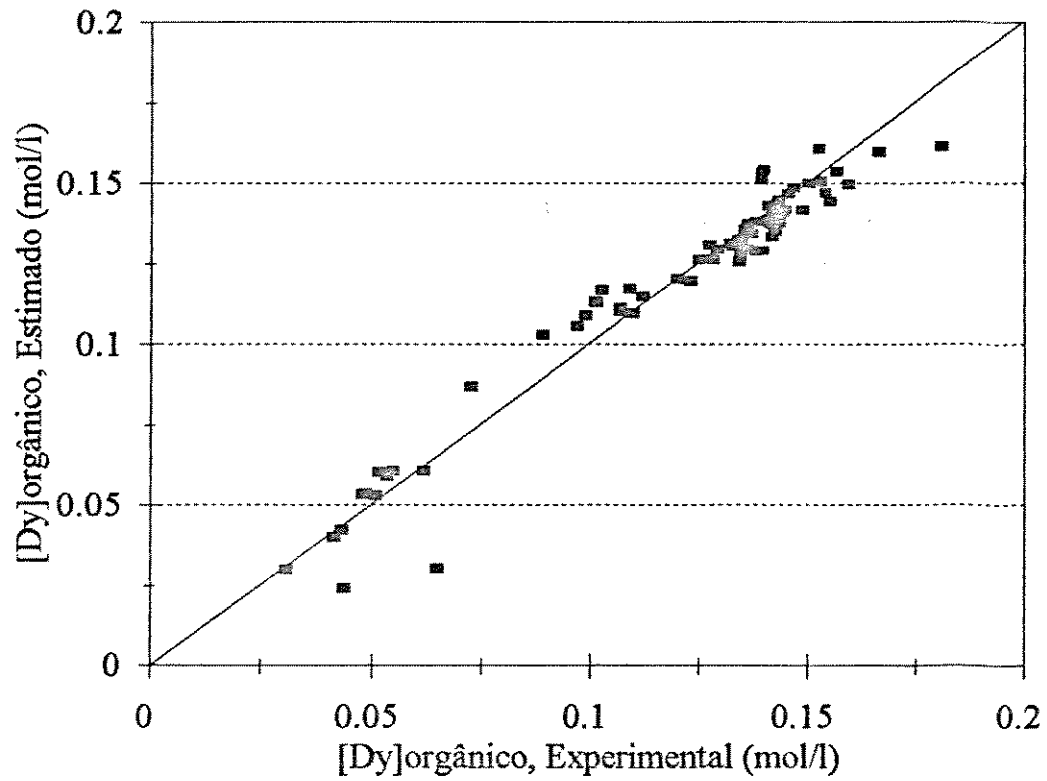


Figura V.5.1.1.B - Ajuste do modelo proposto pela equação V.5.1.1 - Sistema DyCl_3 - HCl - H_2O - 1 M D_2EHPA .

Através do método dos mínimos quadrados ajustou-se os novos parâmetros para os modelos propostos (equação V.5.1.1). A tabela V.5.1.3 apresenta os parâmetros ajustados para os modelos de equilíbrio dos sistemas individuais (região 1).

Sistemas	Parâmetros							
	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	a ₈
TbCl ₃	1,6339	-0,0594	4,5519	0,7169	0,5894	-5,4506	1,8542	-0,7919
DyCl ₃	0,2533	0,2013	0,5941	-0,007896	-0,7716	2,6999	0,1644	0,0091.

Tabela V.5.1.3 - Parâmetros dos modelos dos sistemas individuais. Região 1

Faixa experimental: $[Tr_i]_{\text{aquosa}} : > 0,0020 - 0,15 \text{ mol/l}$

$[H^+]_{\text{aquosa}} : 0,30 - 1,20 \text{ mol/l}$

Os erros associados aos modelos são apresentados na tabela V.5.1.4. Observa-se que os erros associados aos modelos apresentam valores inferiores, demonstrando uma melhor capacidade preditiva dos modelos pela divisão dos dados de equilíbrio em regiões distintas de concentração de

terras raras na fase aquosa. Esta melhoria também é observada através dos gráficos \hat{Y} versus Y , figuras V.5.1.2 (A e B). Verifica-se que os dados ajustam-se relativamente bem em uma reta de inclinação igual a 1, indicando uma representatividade satisfatória dos modelos.

Sistemas	Erro Médio (%)	Desvio Padrão (%)	Erro Mínimo (%)	Erro Máximo (%)
TbCl ₃	0,77	0,74	0,03	3,01
DyCl ₃	1,28	0,96	0,09	3,35

Tabela V.5.1.4 - Erros associados aos modelos para distribuição de terras raras entre as fases. Região 1.

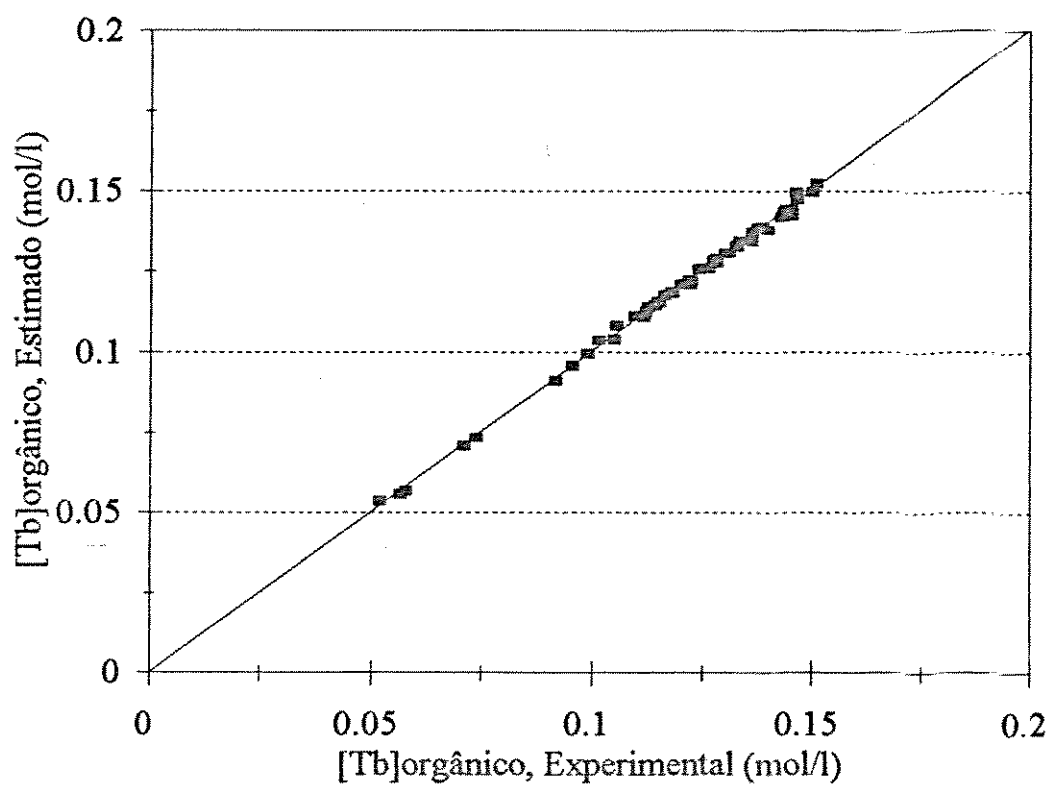


Figura V.5.1.2.A - Ajuste do modelo proposto pela equação V.5.1.1 - Sistema $TbCl_3 - HCl - H_2O - 1$ MD2EHFA. Região 1.

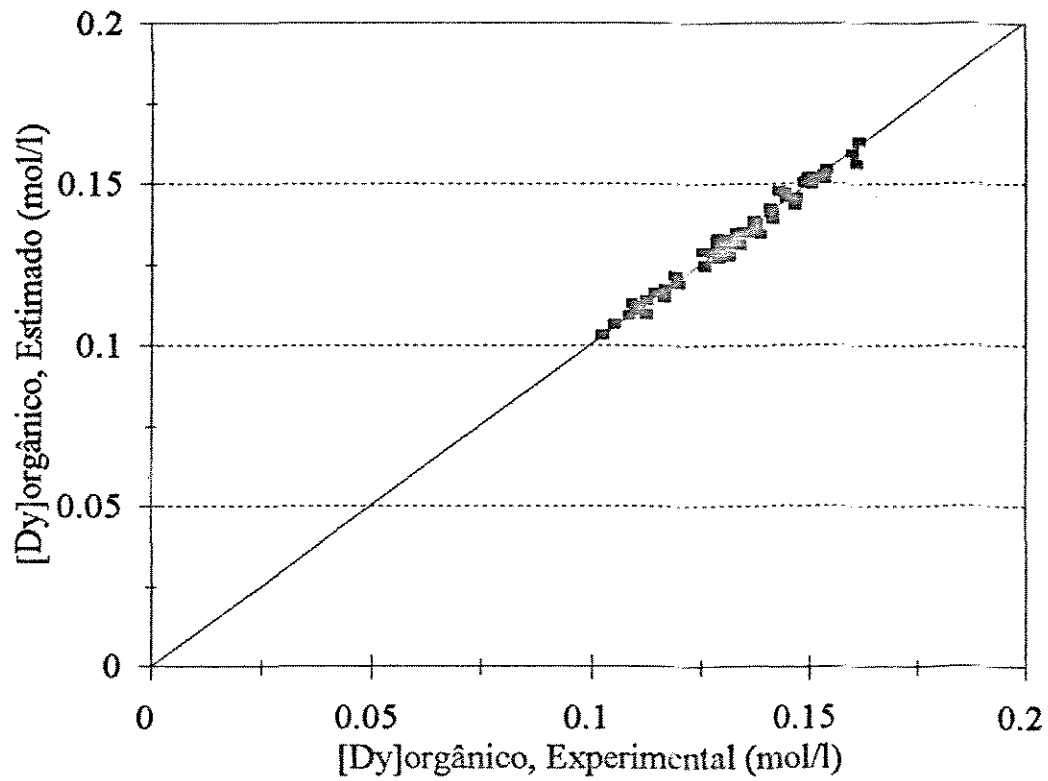


Figura V.5.1.2.B - Ajuste do modelo proposto pela equação V.5.1.1 - Sistema DyCl_3 - HCl - H_2O - 1 M D2EHPA^- Região 1.

Para região 2 ($[Tr_i]_{\text{aquosa}} < 0,0020 \text{ mol/l}$), primeiramente foram ajustados os novos parâmetros do modelo proposto pela equação V.5.1.1. Entretanto, não verificou-se uma melhoria na representatividade dos modelos (erros acima de 50 %). Desta forma, testou-se uma nova série de modelos obtendo-se os seguintes para representação da região 2:

Sistema TbCl₃:

$$\hat{Y} = e^{a_1 + a_2 X_1 + a_3 X_2} X_2^{a_4 + a_5 X_2} \quad \text{V.5.1.3}$$

Sistema DyCl₃:

$$\hat{Y} = e^{a_1 + a_2 X_1 + a_3 X_2} X_1^{a_4 + a_5 X_2 + a_6 X_2^2} X_3^{a_7} \quad \text{V.5.1.4}$$

onde a variável adicional X_3 representa a concentração de extratante livre na fase orgânica.

A tabela V.5.1.5 apresenta os novos valores dos parâmetros ajustados para os modelos correspondentes à região 2.

Sistemas	Parâmetros						
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
TbCl ₃	6,0267	0,8955	-1,4379	-2,2920	-97,9400	-	-
DyCl ₃	-14,2908	-524,31	16,0230	-0,87402	0,84175	0,83759	-7,8048

Tabela V.5.1.5 - Parâmetros dos modelos dos sistemas individuais.

Faixa experimental: $[Tr_i]_{\text{aquosa}} : < 0,0020 - 0,15 \text{ mol/l}$

$[H^+]_{\text{aquosa}} : 0,30 - 1,20 \text{ mol/l}$

Os erros correspondentes aos modelos da região 2 são apresentados na tabela V.5.1.6, verificando-se uma melhor representatividade dos mesmos. Plotando-se os valores de \hat{Y} versus Y , figuras V.5.3 (A e B), observa-se um melhor ajuste dos dados sobre uma reta de inclinação igual a 1.

Sistemas	Erro Médio (%)	Desvio Padrão (%)	Erro Mínimo (%)	Erro Máximo (%)
TbCl ₃	1,12	0,89	0,34	2,85
DyCl ₃	0,83	0,99	0,00	3,22

Tabela V.5.6 - Erros associados aos modelos para distribuição de terras raras entre as fases. Região 2

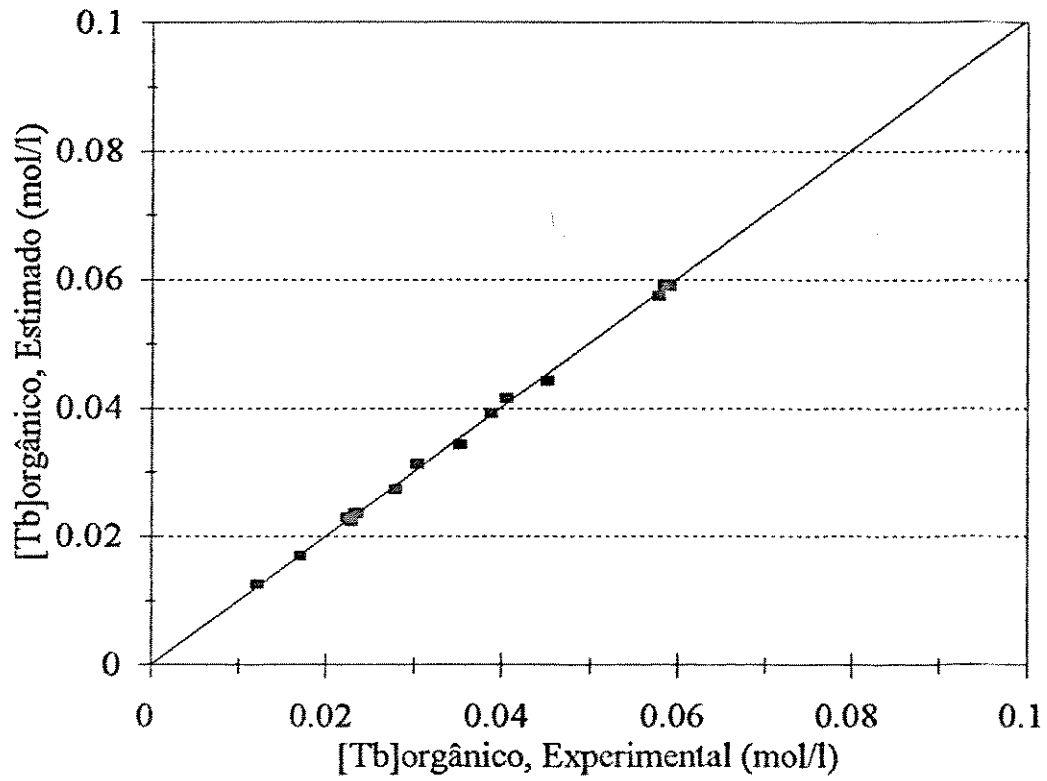


Figura V.5.1.3.A - Ajuste do modelo proposto pela equação V.5.1.3 - Sistema $TbCl_3$ - HCl - H_2O - 1 MD2EHPA. Região 2.

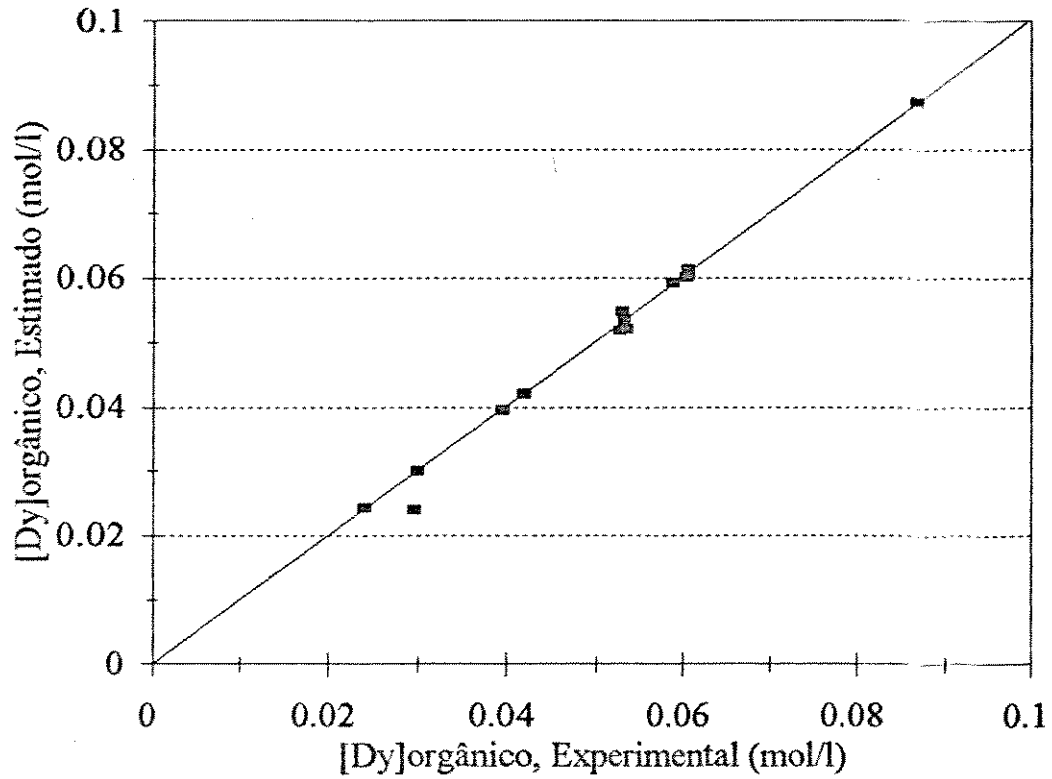


Figura V.5.1.3.B - Ajuste do modelo proposto pela equação V.5.1.4 - Sistema DyCl_3 - HCl - H_2O - 1 M D2EHPA. Região 2.

No item V.2.2, verificou-se que o erro associado à metodologia experimental para a concentração de disprósio na fase orgânica é $0,63 \pm 0,93$ %. Considerando-se que tanto a metodologia experimental quanto a analítica foram as mesmas para os sistemas estudados ($TbCl_3$ e $DyCl_3$), espera-se que o erro experimental associado à concentração de térbio na fase orgânica seja similar ao obtido para a concentração de disprósio.

Conclui-se que após a divisão dos dados de equilíbrio, a capacidade preditiva dos modelos para distribuição dos terras raras entre as fases representam satisfatoriamente os sistemas estudados, dentro das faixas de concentrações estabelecidas para realização dos testes de extração, tendo em vista que os erros associados aos modelos são da mesma ordem de grandeza daqueles associados à metodologia experimental.

V.5.2 - SISTEMA BINÁRIO $(Tb-Dy)Cl_3 - HCl - H_2O - 1M D2EHFA$:

A representação da distribuição do térbio e disprósio entre as fases aquosa e orgânica foi baseada na metodologia apresentada no item IV.4.2.

De acordo com as equações III.8.2.1 e IV.4.2.1, tem-se para o sistema estudado:

$$Y'_{(o)} = Y'_{Dy(o)} \cdot N_{Dy(a)} + Y'_{Tb(o)} \cdot N_{Tb(a)} \quad V.5.2.1$$

$$Y_{Dy(o)} = Y'_{(o)} \cdot \frac{\beta_{Dy,Tb} \cdot \frac{X_{Dy(a)}}{X_{Tb(a)}}}{1 + \beta_{Dy,Tb} \cdot \frac{X_{Dy(a)}}{X_{Tb(a)}}} \quad IV.5.2.2$$

Através dos testes de extração do sistema binário (apêndice II), estimou-se os valores das concentrações de térbio e disprósio na fase orgânica de acordo com a metodologia em questão e avaliou-se a capacidade preditiva do modelo.

A seguir é apresentado um exemplo da estimativa destas concentrações, utilizando-se os dados de equilíbrio do teste 7. A tabela V.5.2.1 apresenta os valores das concentrações de equilíbrio.

Teste	[Tb]aq mol/l	[Dy]aq mol/l	[H ⁺]aq mol/l	[Tb]org mol/l	[Dy]org mol/l	[Tr,total]aq mol/l	N _{Tb,aq}	N _{Dy,aq}
7	0,020270	0,058079	0,986386	0,015566	0,121833	0,078349	0,2587	0,7413

Tabela V.5.2.1 - Concentrações de equilíbrio do sistema binário (Teste 7).

Tomando-se o valor da concentração total de terras raras na fase aquosa e a acidez correspondente do sistema, calcula-se o valor da concentração total de térbio e disprósio na fase orgânica através de seus respectivos modelos, equação V.5.1.1 e tabela V.5.1.3.

$$\hat{Y} = a_1 X_1^{a_2 + a_3 X_1 + a_4 X_2} X_2^{a_5 + a_6 X_1 + a_7 X_2 + a_8 X_2^2} \quad \text{V.5.1.1}$$

Sistemas	Parâmetros							
	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	a ₈
TbCl ₃	1,6339	-0,0594	4,5519	0,7169	0,5894	-5,4506	1,8542	-0,7919
DyCl ₃	0,2533	0,2013	0,5941	-0,007896	-0,7716	2,6999	0,1644	0,0091

Tabela V.5.1.3 - Parâmetros dos modelos dos sistemas individuais. Região 1

Faixa experimental: [Tr_i]_{aquosa} : > 0,0020 - 0,15 mol/l

[H⁺]_{aquosa} : 0,30 - 1,20 mol/l

os valores calculados são apresentados a seguir:

$$Y'_{Tb(o)} = 0,124497 \text{ mol/l}$$

$$Y'_{Dy(o)} = 0,139462 \text{ mol/l}$$

levando-se os valores obtidos à equação V.5.2.1, obtém-se:

$$Y'_{(o)} = 0,135426 \text{ mol/l}$$

Finalmente, através da equação V.5.2.2, é possível estimar os valores das concentrações de térbio e disprósio em equilíbrio na fase orgânica:

$$Y_{Tb(o)} = 0,015115 \text{ mol/l}$$

$$Y_{Dy(o)} = 0,120311 \text{ mol/l}$$

Comparando-se estes valores estimados com os experimentais, constatou-se um erro de 2,90 e 1,26 % para o térbio e disprósio, respectivamente.

O apêndice III apresenta os valores estimados para os demais testes realizados e o erro médio determinado para o sistema são descritos na tabela V.5.2.2.

Concentração mol/l	Erro Médio (%)	Desvio Padrão (%)
[Tb]org	3,92	2,19
[Dy]org	2,61	2,51

Tabela V.5.2.2 - Erros associados às concentrações de terras raras na fase orgânica.

Observa-se que os erros para estimativa das concentrações de terras raras na fase orgânica para o sistema binário estão acima daqueles encontrados para os sistemas individuais (cerca de 1 %) e abaixo do erro associado ao fator de separação médio (cerca de 5 %). Este fato pode ser explicado através da teoria da propagação de erros [61]. O resultado da combinação de erros dos modelos individuais e fator de separação pode ser maior, menor ou intermediário a estes erros.

A representatividade dos modelos para o sistema binário é demonstrada no gráfico do valor estimado versus experimental, figura V.5.2.1. Observa-se que para ambos elementos (térbio e disprósio) os valores das respectivas concentrações na fase orgânica estimadas e experimental ajustam-se relativamente bem sobre uma reta de inclinação igual a unidade.

Conclui-se que a capacidade preditiva da metodologia adotada para estimativa da concentração de terras raras na fase orgânica do sistema binário é satisfatória, visto que erros inferiores a 5 % são aceitáveis a nível de engenharia.

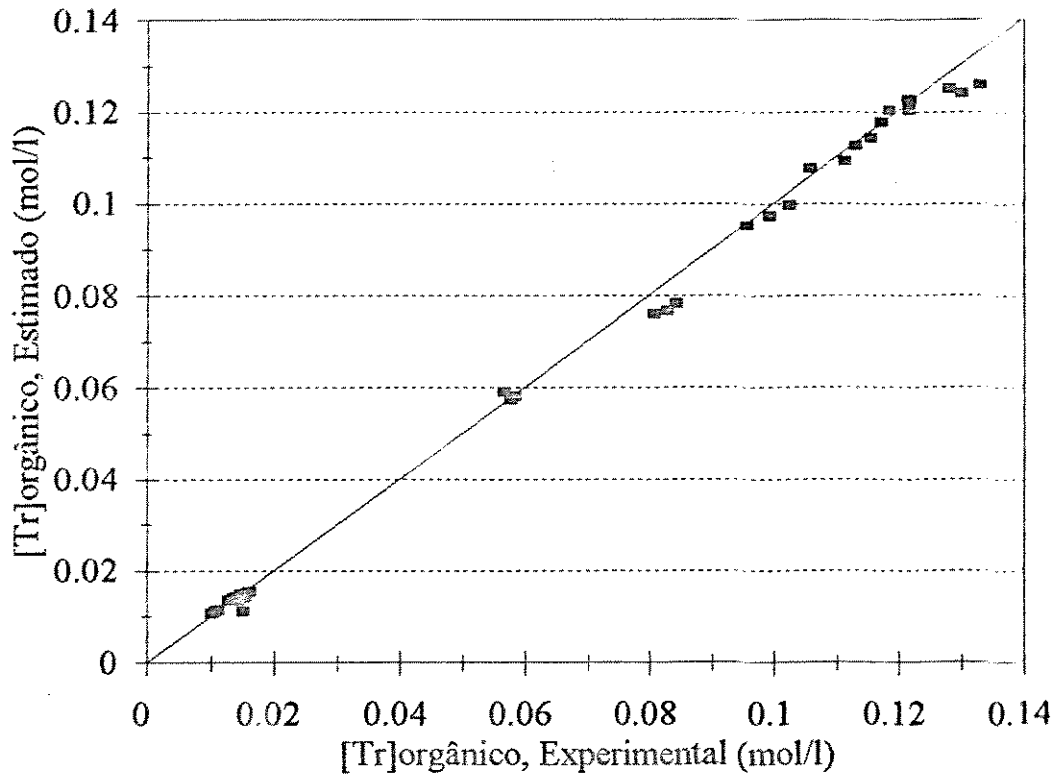


Figura V.5.2.1 - Concentração de térbio e disprósio na fase orgânica estimada versus concentração de térbio e disprósio na fase orgânica experimental. Sistema $(Tb-Dy)Cl_3 - HCl - H_2O - 7M D2EHPA$

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O estudo realizado permitiu a definição de metodologias apropriadas para estudos do processo de extração por solvente para separação dos elementos de terras raras (térbio e disprósio).

Ressalta-se que as conclusões apresentadas devem ser consideradas apenas dentro das faixas de concentrações experimentadas, ou seja, para uma concentração de terras raras nas fases aquosa e orgânica entre 0,00-0,15 mol/l e acidez na fase aquosa entre 0,30-1,20 mol/l.

As metodologias analíticas utilizadas na determinação da acidez e concentração de terras raras na fase aquosa são adequadas para representação das concentrações dos sistemas.

As metodologias de complexometria (EDTA) e espectrometria de energia de raios X (Kevex) apresentam desvio pouco significativo ($< 1\%$) na determinação da concentração de terras raras na fase aquosa, podendo, portanto, serem utilizadas de forma complementar.

A metodologia utilizada na realização dos testes experimentais é satisfatória, tendo em vista a reprodutividade dos resultados das concentrações de equilíbrio verificada através de réplicas.

A extração dos elementos térbio e disprósio em sistemas individuais é dominada preferencialmente pelo mecanismo de troca iônica, onde três moles do agente extratante D2EHPA são necessários para extração de um mol de íons de terras raras da fase aquosa e três moles de íons H^+ são deslocados a partir da fase orgânica.

O aumento da acidez e concentração inicial de terras raras na fase aquosa exercem uma influência negativa na extração destes elementos e, por outro lado, o aumento da razão das fases (O/A) promove um aumento na extração.

O comportamento do sistema binário (térbio e disprósio) é semelhante aos sistemas individuais em relação à influência da acidez e concentração inicial de lantanídeos na fase aquosa. O disprósio é extraído preferencialmente em toda faixa experimental estudada e o fator de separação ($\beta_{Dy, Tb}$) é praticamente constante em uma ampla faixa de concentração total de terras raras na fase aquosa, apresentando um valor de $2,778 \pm 0,146$.

Diante dos resultados apresentados no item V.5, pode-se concluir que a capacidade preditiva dos modelos de equilíbrio, correspondentes aos sistemas individuais, representam satisfatoriamente a distribuição dos terras raras entre as fases após a divisão dos dados de equilíbrio em regiões distintas de concentração de terras raras na fase aquosa, apresentado um erro em torno de 1%. Esta capacidade preditiva estende-se à metodologia adotada para representação desta distribuição para o sistema binário, onde os erros estimados apresentam a mesma ordem de grandeza (em torno de 3%).

Como sugestão para novos trabalhos, seria interessante a utilização dos modelos de equilíbrio aqui obtidos, para representar as relações de equilíbrio necessárias na simulação do processo de extração por solvente, tendo em vista que os programas destinados a simular cascatas do tipo misturadores-decantadores para pares de terras raras estão disponíveis [40].

Levantamento de dados de equilíbrio para estimar os parâmetros dos modelos de outros pares de terras raras.

APÊNDICE I

Tabela I.A - Testes de extração do térbio

[Tb]aq :concentração de térbio na fase aquosa, mol/l

[Tb]or :concentração de térbio na fase aquosa, mol/l

[H+]aq : acidez na fase aquosa, mol/l

[HG]or : concentração do agente extratante na fase orgânica, mol/l

O/A : razão dos volumes das fases orgânica (O) e aquosa (A)

As vogais "i" e "a" representam as condições inicial e de equilíbrio, respectivamente.

Teste	[Tb]aq,i	[Tb]org,i	[H+]aq,i	[HG]org,i	O/A	[Tb]aq,e	[Tb]org,e	[H+]aq,e	[HG]org,e
1	0,023890	0	0,205293	1,000809	1	0,000153	0,023737	0,278134	0,929598
2	0,023890	0	0,300145	1,000809	1	0,000225	0,023665	0,364176	0,929814
3	0,023890	0	0,390532	1,000809	1	0,000307	0,023583	0,455420	0,930060
4	0,023890	0	0,481904	1,000809	1	0,000347	0,023543	0,548264	0,930180
5	0,023890	0	0,584326	1,000809	1	0,000531	0,023359	0,648313	0,930732
6	0,023890	0	0,737908	1,000809	1	0,000950	0,022940	0,801387	0,931989
7	0,023890	0	0,813384	1,000809	1	0,001410	0,022480	0,879424	0,933369
8	0,059726	0	0,208060	1,000809	1	0,000491	0,059235	0,377382	0,823104
9	0,059726	0	0,290540	1,000809	1	0,000705	0,059021	0,457020	0,823746
10	0,059726	0	0,415080	1,000809	1	0,001155	0,058571	0,569875	0,825096
11	0,059726	0	0,491917	1,000809	1	0,001819	0,057907	0,674325	0,827088
12	0,059726	0	0,606724	1,000809	1	0,002964	0,056762	0,766370	0,830523
13	0,059726	0	0,666411	1,000809	1	0,004180	0,055546	0,843407	0,834171
14	0,059726	0	0,824878	1,000809	1	0,005999	0,053727	0,971469	0,839628
15	0,119452	0	0,212672	1,000809	1	0,005512	0,113940	0,549215	0,658989
16	0,119452	0	0,302866	1,000809	1	0,008267	0,111185	0,625244	0,667254
17	0,119452	0	0,393071	1,000809	1	0,011126	0,108326	0,704275	0,675831
18	0,119452	0	0,511670	1,000809	1	0,015814	0,103638	0,813318	0,689895
19	0,119452	0	0,609254	1,000809	1	0,020089	0,099363	0,895350	0,702720
20	0,119452	0	0,696890	1,000809	1	0,023746	0,095706	0,975381	0,713691
21	0,119452	0	0,805730	1,000809	1	0,028228	0,091224	1,068418	0,727137
22	0,155288	0	0,215440	1,000809	1	0,020965	0,134323	0,616241	0,597840
23	0,155288	0	0,302086	1,000809	1	0,024725	0,130563	0,688269	0,609120
24	0,155288	0	0,413196	1,000809	1	0,029464	0,125824	0,766300	0,623337
25	0,155288	0	0,502450	1,000809	1	0,034409	0,120879	0,847331	0,638172
26	0,155288	0	0,602814	1,000809	1	0,039560	0,115728	0,936362	0,653625
27	0,155288	0	0,689886	1,000809	1	0,044402	0,110886	1,005393	0,668151
28	0,155288	0	0,827573	1,000809	1	0,051304	0,103984	1,120438	0,688857
29	0,179178	0	0,217285	1,000809	1	0,036933	0,142246	0,625244	0,574071
30	0,179178	0	0,297823	1,000809	1	0,041208	0,137971	0,689269	0,586896
31	0,179178	0	0,397632	1,000809	1	0,046308	0,132871	0,781305	0,602196
32	0,179178	0	0,499407	1,000809	1	0,051562	0,127617	0,855334	0,617958
33	0,179178	0	0,612656	1,000809	1	0,057691	0,121488	0,953373	0,636345
34	0,179178	0	0,692310	1,000809	1	0,060679	0,118500	1,015397	0,645309
35	0,179178	0	0,802697	1,000809	1	0,066603	0,112576	1,106432	0,663081
36	0,203069	0	0,203074	1,000809	1	0,055760	0,147309	0,657257	0,558882
37	0,203069	0	0,301937	1,000809	1	0,061040	0,142029	0,706276	0,574722
38	0,203069	0	0,404387	1,000809	1	0,065547	0,137522	0,795311	0,588243

continua

Teste	[Tb]aq,i	[Tb]org,i	[H+]aq,i	[HG]org,i	O/A	[Tb]aq,e	[Tb]org,e	[H+]aq,e	[HG]org,e
39	0,203069	0	0,514094	1,000809	1	0,072243	0,130826	0,884346	0,608331
40	0,203069	0	0,599150	1,000809	1	0,077008	0,126061	0,952372	0,622626
41	0,203069	0	0,687460	1,000809	1	0,080871	0,122198	1,024400	0,634215
42	0,203069	0	0,827569	1,000809	1	0,088340	0,114729	1,140446	0,656622
43	0,215014	0	0,206003	1,000809	1	0,065160	0,149854	0,634248	0,551247
44	0,215014	0	0,304238	1,000809	1	0,071213	0,143801	0,714279	0,569406
45	0,215014	0	0,405123	1,000809	1	0,076235	0,138779	0,800313	0,584472
46	0,215014	0	0,496812	1,000809	1	0,082030	0,132984	0,877343	0,601857
47	0,215014	0	0,601029	1,000809	1	0,086924	0,128090	0,956374	0,616539
48	0,215014	0	0,722745	1,000809	1	0,094135	0,120879	1,042407	0,638172
49	0,215014	0	0,836470	1,000809	1	0,099286	0,115728	1,149449	0,653625
50	0,226960	0	0,196561	1,000809	1	0,077269	0,149691	0,687269	0,551736
51	0,226960	0	0,306131	1,000809	1	0,082555	0,144405	0,722282	0,567594
52	0,226960	0	0,406020	1,000809	1	0,087966	0,138994	0,800313	0,583827
53	0,226960	0	0,505990	1,000809	1	0,092119	0,134841	0,881344	0,596286
54	0,226960	0	0,614313	1,000809	1	0,099418	0,127542	0,975381	0,618183
55	0,226960	0	0,723883	1,000809	1	0,105207	0,121753	1,053412	0,635550
56	0,226960	0	0,794486	1,000809	1	0,108856	0,118104	1,116436	0,646497
57	0,238905	0	0,201552	1,000809	1	0,086582	0,152323	0,640250	0,543840
58	0,238905	0	0,304295	1,000809	1	0,094510	0,144395	0,715280	0,567624
59	0,238905	0	0,419583	1,000809	1	0,100425	0,138480	0,816319	0,585369
60	0,238905	0	0,494023	1,000809	1	0,104200	0,134705	0,869340	0,596694
61	0,238905	0	0,622180	1,000809	1	0,109989	0,128916	0,974381	0,614061
62	0,238905	0	0,699823	1,000809	1	0,113387	0,125518	1,037405	0,624255
63	0,238905	0	0,844667	1,000809	1	0,121189	0,117716	1,154451	0,647661

Tabela I.B - Testes de extração do disprósio.

[Dy]aq : concentração de térbio na fase aquosa, mol/l

[Dy]or : concentração de térbio na fase orgânica, mol/l

[H⁺]aq : acidez na fase aquosa, mol/l

[HG]or : concentração do agente extratante na fase orgânica, mol/l

O/A : razão dos volumes das fases orgânica (O) e aquosa (A)

As vogais "i" e "a" representam as condições inicial e de equilíbrio, respectivamente.

Teste	[Dy]aq,i	[Dy]org,i	[H ⁺]aq,i	[HG]org,i	O/A	[Dy]aq,e	[Dy]org,e	[H ⁺]aq,e	[HG]orge
1	0,107685	0	0,220524	0,993333	1/2	0,022330	0,170710	0,470400	0,481203
2	0,107685	0	0,286254	0,993333	1	0,002478	0,105207	0,595840	0,677712
3	0,107685	0	0,220524	0,993333	1	0,001661	0,106024	0,534100	0,675261
4	0,107685	0	0,606502	0,993333	2	0,001967	0,052859	0,928060	0,834756
5	0,107685	0,052859	0,606502	0,834756	1	0,031477	0,129067	0,837900	0,606132
6	0,107685	0	0,669222	0,993333	2	0,002351	0,052667	1,011360	0,835332
7	0,107685	0,052667	0,669222	0,835332	1	0,032755	0,127597	0,917280	0,610542
8	0,107685	0	0,537510	0,993333	2	0,001405	0,053140	0,878080	0,833913
9	0,107685	0,053140	0,537510	0,833913	1	0,027491	0,133334	0,791840	0,593331
10	0,107685	0	0,090317	0,993333	1	0,000511	0,107174	0,421400	0,671811
11	0,107685	0	0,349350	0,993333	2	0,000639	0,053523	0,666400	0,832764
12	0,107685	0,053498	0,349350	0,832841	1	0,021768	0,139415	0,621320	0,575090
13	0,107685	0	0,414454	0,993333	2	0,000920	0,053383	0,760480	0,833186
14	0,107685	0,053383	0,414454	0,833186	1	0,023710	0,137358	0,684040	0,581261
15	0,107685	0	0,734451	0,993333	1	0,012264	0,095421	1,048600	0,707070
16	0,107685	0	0,606502	0,993333	1/2	0,040266	0,134838	0,806540	0,588819
17	0,107685	0	0,734451	0,993333	1/2	0,043230	0,128910	0,919240	0,606603
18	0,060834	0	0,695408	0,993333	1/2	0,008099	0,105470	0,855540	0,676923
19	0,060834	0	0,609168	0,993333	1/2	0,006387	0,108894	0,769300	0,666651
20	0,085167	0	0,650955	0,993333	1/2	0,022381	0,125572	0,839860	0,616617
21	0,182501	0,052667	0,776160	0,835332	1/2	0,139392	0,138885	0,909440	0,576678
22	0,182501	0,053498	0,776160	0,832841	1/2	0,137190	0,144120	0,907480	0,560975
23	0,182501	0,095421	0,776160	0,707070	1/2	0,153553	0,153317	0,852600	0,533382
24	0,182501	0,106024	0,553112	0,675261	1/2	0,141800	0,187426	0,668360	0,431055
25	0,182501	0	0,776160	0,993333	1/2	0,112512	0,139978	0,973140	0,573399
26	0,182501	0	0,776160	0,993333	2/3	0,092384	0,135176	1,028020	0,587807
27	0,121667	0	0,704228	0,993333	1	0,036280	0,085387	0,948640	0,737172
28	0,121667	0	0,704228	0,993333	1/2	0,054165	0,135004	0,899640	0,588321
29	0,243334	0	0,727552	0,993333	1/2	0,167733	0,151202	0,924140	0,539727
30	0,182501	0,105207	0,776160	0,677712	1/2	0,153936	0,162337	0,859460	0,506322
31	0,182501	0	0,312424	0,993333	1/2	0,088274	0,188454	0,583100	0,427971
32	0,060834	0	0,295098	0,993333	1/2	0,001380	0,118908	0,471380	0,636609
33	0,182501	0	0,312424	0,993333	1	0,038069	0,144432	0,731080	0,560037
34	0,060834	0	0,295098	0,993333	1/3	0,009096	0,155214	0,448840	0,527691
35	0,243334	0	0,301056	0,993333	1	0,084952	0,158382	0,758520	0,518187
36	0,121667	0	0,401408	0,993333	1/3	0,060042	0,184875	0,583100	0,438708
37	0,182501	0	0,396704	0,993333	1/2	0,088274	0,188454	0,670320	0,427971
38	0,060834	0	0,373968	0,993333	1/3	0,011804	0,147090	0,517440	0,552063

continua

Teste	[Dy]aq,i	[Dy]org,i	[H+]aq,i	[HG]org,i	O/A	[Dy]aq,e	[Dy]org,e	[H+]aq,e	[HG]org,e
39	0,243334	0	0,401996	0,993333	1	0,094533	0,148801	0,830060	0,546930
40	0,060834	0	0,373968	0,993333	1/2	0,002351	0,116966	0,543900	0,642435
41	0,121667	0	0,100352	0,993333	2	0,000220	0,060724	0,460600	0,811163
42	0,121667	0,060724	0,100352	0,811163	1	0,009147	0,173244	0,426300	0,473603
43	0,121667	0	0,343196	0,993333	1/2	0,041646	0,160042	0,573300	0,513207
44	0,024333	0	0,392431	0,993333	1/2	0,000153	0,048360	0,468440	0,848253
45	0,060834	0	0,373968	0,993333	1	0,000393	0,060441	0,555660	0,812010
46	0,060834	0	0,212934	0,993333	1	0,000153	0,060681	0,392980	0,811290
47	0,024333	0	0,301730	0,993333	1	0,000051	0,024282	0,377300	0,920487
48	0,024333	0	0,392431	0,993333	1/3	0,000291	0,072126	0,464520	0,776955
49	0,024333	0	0,301730	0,993333	1/3	0,000158	0,072525	0,378280	0,775758
50	0,060834	0	0,212934	0,993333	1/3	0,005570	0,165792	0,377300	0,495957
51	0,060834	0	0,695408	0,993333	2/3	0,004099	0,085103	0,862400	0,738026
52	0,060834	0	0,695408	0,993333	2	0,000693	0,030071	0,876120	0,903122
53	0,060834	0	0,695408	0,993333	1	0,001815	0,059019	0,870240	0,816276
54	0,085167	0	0,650955	0,993333	2	0,001214	0,041977	0,896700	0,867404
55	0,085167	0	0,650955	0,993333	2/3	0,011594	0,110360	0,873180	0,662255
56	0,121667	0	0,584276	0,993333	3/2	0,004572	0,078063	0,925120	0,759143
57	0,060834	0	0,773808	0,993333	3/2	0,001306	0,039685	0,950600	0,874277
58	0,121667	0	0,704228	0,993333	2	0,004018	0,058825	1,044680	0,816860
59	0,085167	0	0,794898	0,993333	3/2	0,003376	0,054527	1,040760	0,829751
60	0,121667	0	0,704228	0,993333	3/2	0,006678	0,076659	1,043700	0,763355
61	0,065167	0	0,650955	0,993333	4/5	0,006508	0,098324	0,882000	0,698362
62	0,060834	0,054527	0,373968	0,829751	1	0,002256	0,113105	0,543900	0,654017
63	0,060834	0,041977	0,373968	0,867404	4/3	0,000932	0,086904	0,549780	0,732625
64	0,060834	0,058825	0,542528	0,816880	3/2	0,003151	0,097280	0,705600	0,701514
65	0,060834	0,039685	0,542528	0,874277	1	0,003043	0,097476	0,706580	0,700904
66	0,036500	0,059019	0,571693	0,816276	5/6	0,002579	0,099401	0,672280	0,695130
67	0,060834	0,024282	0,542528	0,920487	4/5	0,003135	0,096406	0,713440	0,704116
68	0,182501	0	0,473144	0,993333	3/2	0,014921	0,111720	0,954520	0,658173
69	0,121667	0	0,643076	0,993333	3/2	0,005383	0,077523	0,980000	0,760765
70	0,121667	0	0,519596	0,993333	3/2	0,003487	0,078787	0,861420	0,756973
71	0,085167	0	0,361659	0,993333	2/5	0,020538	0,161573	0,543900	0,508616
72	0,060834	0	0,373968	0,993333	2/5	0,005814	0,137550	0,530180	0,580683
73	0,085167	0	0,290676	0,993333	5/4	0,000410	0,067806	0,533120	0,789916
74	0,121667	0	0,643076	0,993333	3/4	0,027043	0,126165	0,915320	0,614837
75	0,182501	0	0,512344	0,993333	3/4	0,068469	0,152043	0,824180	0,537205
76	0,146001	0	0,933744	0,993333	3/5	0,067469	0,130887	1,137780	0,600673
77	0,085167	0	0,573339	0,993333	1/2	0,017580	0,135174	0,767340	0,587811
78	0,060834	0	0,373968	0,993333	2/5	0,005496	0,138345	0,535080	0,578298
79	0,121667	0	0,343196	0,993333	3/4	0,015505	0,141549	0,646800	0,568685
80	0,121667	0	0,469616	0,993333	3/4	0,019764	0,135871	0,759500	0,585721
81	0,206834	0	0,301056	0,993333	1	0,053092	0,153742	0,732275	0,532107
82	0,170334	0,053523	0,363337	0,832764	4/5	0,070568	0,178231	0,638140	0,458641
83	0,182501	0,052885	0,709246	0,834680	3/4	0,107877	0,152384	0,908655	0,536184
84	0,158167	0	0,517597	0,993333	3/4	0,049260	0,145209	0,828392	0,557705
85	0,133834	0,053383	0,501682	0,833186	2/3	0,055647	0,168364	0,723357	0,488243
86	0,121667	0	0,584276	0,993333	2/5	0,061421	0,150615	0,757048	0,541488
87	0,121667	0	0,469616	0,993333	3/5	0,033419	0,147080	0,726330	0,552093
88	0,182501	0	0,553112	0,993333	3/4	0,071743	0,147677	0,862083	0,550301
89	0,133834	0	0,455034	0,993333	3/5	0,043996	0,149730	0,709084	0,544143

continua

Teste	[Dy]aq,i	[Dy]org,i	[H ⁺]aq,i	[HG]org,i	O/A	[Dy]aq,e	[Dy]org,e	[H ⁺]aq,e	[HG]org,e
90	0,133894	0	0,616930	0,993333	3/5	0,048953	0,141568	0,859110	0,568628
91	0,182501	0	0,313600	1,000809	3/4	0,054196	0,171073	0,687685	0,487589
92	0,231168	0	0,358366	1,000809	1	0,081138	0,150030	0,790738	0,550719
93	0,146001	0,030082	0,383784	0,903082	3/4	0,048552	0,160014	0,661921	0,513286
94	0,158167	0,030082	0,732608	0,903082	3/5	0,088846	0,141173	0,944328	0,569808
95	0,158167	0	0,517597	1,000809	0,45	0,085449	0,160881	0,745157	0,518167
96	0,182501	0,030082	0,430024	0,903082	3/4	0,079570	0,167323	0,725339	0,491358
97	0,182501	0,030082	0,652320	0,903082	3/4	0,096424	0,144851	0,908655	0,558774
98	0,182501	0	0,776160	1,000809	3/4	0,080746	0,135673	1,051345	0,593789
99	0,182501	0	0,776160	1,000809	1	0,056182	0,126319	1,129626	0,621852
100	0,182501	0	0,776160	1,000809	5/4	0,038805	0,114957	1,175207	0,655939
101	0,182501	0,052859	0,776160	0,842232	3/5	0,126214	0,143063	0,935410	0,571621
102	0,219001	0,060724	0,618576	0,818637	3/4	0,148818	0,154052	0,821456	0,538652
103	0,182501	0,060441	0,430024	0,819486	3/4	0,092897	0,179595	0,695612	0,462023
104	0,219001	0,060681	0,462442	0,818766	3/4	0,128174	0,181462	0,730293	0,456424
105	0,133834	0,015041	0,674005	0,955686	4/5	0,042071	0,129745	0,938382	0,611575
106	0,133834	0,015041	0,674005	0,955685	3/5	0,062715	0,133573	0,873974	0,600091
107	0,158167	0	0,732608	1,000809	3/5	0,072122	0,137893	0,981982	0,587131
108	0,158167	0	0,732608	1,000809	3/4	0,058534	0,132491	1,024591	0,303337
109	0,158167	0	0,613558	1,000809	0,85	0,044319	0,134255	0,939373	0,598045
110	0,219001	0,067806	0,618576	0,797391	3/4	0,147250	0,163220	0,818483	0,511150
111	0,121667	0	0,704228	1,000809	4/5	0,025504	0,120204	0,983964	0,640198
112	0,219001	0,078063	0,618576	0,766620	0,68	0,161883	0,162060	0,778847	0,514629
113	0,219001	0,076659	0,531888	0,770832	4/5	0,142154	0,172718	0,758039	0,482656
114	0,158167	0	0,732608	1,000809	4/5	0,053830	0,130421	1,034500	0,309545
115	0,121667	0	0,643076	1,000809	1,20	0,008571	0,094247	0,963155	0,718069
116	0,121667	0	0,853039	1,000809	1	0,021010	0,100657	1,137553	0,698838
117	0,158167	0	0,732608	1,000809	1	0,038727	0,119440	1,072154	0,642489
118	0,158167	0	0,732608	1,000809	1,20	0,026654	0,109594	1,109808	0,672027
119	0,206834	0,077523	0,460051	0,768240	3/4	0,126998	0,183688	0,698585	0,449745
120	0,233334	0	0,497108	1,000809	1	0,103088	0,140246	0,920105	0,580071
121	0,182501	0	0,706933	1,000809	1	0,053046	0,129455	1,069181	0,612444
122	0,206804	0	0,704032	1,000809	1	0,074474	0,132330	1,068190	0,603819
123	0,243334	0	0,719320	1,000809	1	0,105962	0,137372	1,083054	0,588693
124	0,024333	0	0,719712	1,000809	1	0,000368	0,023965	0,785784	0,928914
125	0,024333	0	0,486017	1,000809	1	0,000255	0,024078	0,549950	0,928575
126	0,060834	0	0,498938	1,000809	1	0,000782	0,060052	0,666876	0,820653
127	0,107685	0	0,484198	1,000809	1	0,004880	0,102805	0,778847	0,692394
128	0,121667	0	0,494606	1,000809	1	0,008702	0,112965	0,834070	0,661914
129	0,158167	0	0,495488	1,000809	1	0,026654	0,131513	0,860828	0,606270
130	0,182501	0	0,487648	1,000809	1	0,043639	0,138862	0,889828	0,584223
131	0,206804	0	0,492666	1,000809	1	0,065590	0,141214	0,892801	0,577167
132	0,158167	0	0,326144	1,000809	1	0,020487	0,137680	0,723357	0,587769
133	0,121667	0	0,288042	1,000809	1	0,004495	0,117172	0,623276	0,649293
134	0,060834	0	0,300429	1,000809	1	0,000255	0,060579	0,472659	0,819072

APÊNDICE II

Tabela II.A - Testes de extração do sistema binário

[Tr]aq : concentração de térbio ou disprósio na fase aquosa, mol/l

[Tr]or : concentração de térbio ou disprósio na fase orgânica, mol/l

[H+]aq : acidez na fase aquosa, mol/l

[HG]or : concentração do agente extratante na fase orgânica, mol/l

O/A : razão dos volumes das fases orgânica (O) e aquosa (A)

F.S. : Fator de separação do sistema ($\beta_{Dy,Tb}$)

As vogais "i" e "e" representam as condições inicial e de equilíbrio, respectivamente.

Teste	[Tb]aq,i	[Dy]aq,i	[H+]aq,i	[HG]or,i	[Tb]aq,e	[Dy]aq,e	[H+]aq,e	[Tb]or,e	[Dy]or,e	[HG]or,e	FS
1	0,047781	0,227889	0,609505	1,000809	0,032480	0,094784	1,014398	0,015321	0,133105	0,582812	2,975
2	0,047781	0,227889	0,698500	1,000809	0,032140	0,097735	1,093427	0,015641	0,130154	0,570705	2,736
3	0,047781	0,227889	0,827518	1,000809	0,033273	0,105858	1,205471	0,014508	0,122031	0,596473	2,644
4	0,041808	0,209898	0,597971	1,000809	0,026217	0,081647	1,008394	0,015591	0,128251	0,576564	2,641
5	0,041808	0,209898	0,708839	1,000809	0,027735	0,088217	1,099430	0,014073	0,121681	0,600828	2,718
6	0,041808	0,209898	0,812147	1,000809	0,028748	0,091394	1,188480	0,013062	0,118504	0,613392	2,854
7	0,035836	0,179912	0,594955	1,000809	0,020270	0,058079	0,986386	0,015568	0,121633	0,595893	2,732
8	0,035836	0,179912	0,691758	1,000809	0,020858	0,082598	1,076421	0,015180	0,117316	0,610602	2,550
9	0,035836	0,179912	0,807258	1,000809	0,021253	0,084379	1,167456	0,014583	0,115533	0,617742	2,615
10	0,029883	0,149927	0,804308	1,000809	0,013887	0,038886	0,983384	0,015996	0,113041	0,620976	2,657
11	0,029883	0,149927	0,687944	1,000809	0,014287	0,038501	1,057413	0,015578	0,111426	0,627084	2,655
12	0,029883	0,149927	0,785545	1,000809	0,016143	0,044158	1,139445	0,013720	0,105769	0,649623	2,818
13	0,023890	0,119942	0,591927	1,000809	0,007594	0,017525	0,942368	0,016296	0,102417	0,651951	2,723
14	0,023890	0,119942	0,699554	1,000809	0,008585	0,020894	1,034040	0,015325	0,099248	0,664371	2,680
15	0,023890	0,119942	0,812113	1,000809	0,009803	0,024433	1,133443	0,014087	0,095509	0,679302	2,720
16	0,017918	0,089958	0,589014	1,000809	0,002990	0,005815	0,880344	0,014928	0,084341	0,710283	3,009
17	0,017918	0,089958	0,883139	1,000809	0,003880	0,007064	0,967378	0,014238	0,082892	0,716700	3,033
18	0,017918	0,089958	0,793913	1,000809	0,004562	0,009154	1,068418	0,013358	0,080802	0,725616	3,015
19	0,011945	0,059971	0,810781	1,000809	0,000824	0,001521	0,820321	0,011121	0,058450	0,799377	2,847
20	0,011945	0,059971	0,708108	1,000809	0,001139	0,002108	0,905354	0,010806	0,057863	0,802083	2,693
21	0,011945	0,059971	0,804154	1,000809	0,001809	0,003179	1,001391	0,010336	0,056792	0,806706	2,781

APÊNDICE III

Tabela III.A - Estimativa das concentrações de terras raras na fase orgânica a partir dos equilíbrios dos sistemas individuais.

[Tr]aq : concentração total de terras raras em equilíbrio na fase aquosa, mol/l

[YTb]org : concentração total de térbio na fase orgânica, mol/l

[YDy]org : concentração total de disprósio na fase orgânica, mol/l

[Ytot]org : concentração total de terras raras na fase orgânica, mol/l

[Dy]org : concentração de disprósio na fase orgânica, mol/l (estimado)

[Tb]org : concentração de térbio na fase orgânica, mol/l (estimado)

ErroTb% : erro entre os valores das concentrações de térbio na fase orgânica estimados e experimentais

ErroDy% : erro entre os valores das concentrações de disprósio na fase orgânica estimados e experimentais

Teste	[Tr]aq	[YTb]org	[YDy]org	[Ytot]org	[Ytot]org	[Dy]org	[Tb]org,e	Erro Tb (%)	Erro Dy (%)
1	0,127244	-2,06618	-1,91911	-1,95663	0,141334	0,125823	0,015511	-1,24	5,79
2	0,129875	-2,10857	-1,93237	-1,97597	0,138626	0,123953	0,014673	6,19	5,00
3	0,139131	-2,17438	-1,93640	-1,99331	0,136244	0,122395	0,013848	4,55	-0,30
4	0,107864	-2,07104	-1,93795	-1,97030	0,139416	0,124971	0,014445	7,35	2,62
5	0,115952	-2,11795	-1,95045	-1,99051	0,136626	0,122735	0,013890	1,30	-0,86
6	0,120140	-2,17142	-1,96071	-2,01113	0,133838	0,120226	0,013612	-4,21	-1,43
7	0,078349	-2,08347	-1,96996	-1,99933	0,135426	0,120311	0,015115	2,90	1,26
8	0,083252	-2,13230	-1,99233	-2,02706	0,131723	0,117737	0,013986	7,87	-0,36
9	0,085632	-2,19093	-2,01262	-2,05687	0,127853	0,114273	0,013580	6,88	1,10
10	0,050753	-2,14495	-2,02510	-2,05785	0,127729	0,112504	0,015225	4,82	0,48
11	0,052788	-2,19401	-2,05059	-2,08941	0,123761	0,109177	0,014584	6,37	2,06
12	0,060301	-2,23152	-2,05946	-2,10552	0,121782	0,107620	0,014162	-3,22	-1,72
13	0,025119	-2,28917	-2,10580	-2,16124	0,115182	0,099640	0,015542	4,63	2,79
14	0,029259	-2,33730	-2,12887	-2,18988	0,111930	0,097416	0,014514	5,29	1,88
15	0,034236	-2,39013	-2,14569	-2,21568	0,109079	0,095313	0,013766	2,28	0,21
16	0,008605	-2,61296	-2,24348	-2,37186	0,093307	0,078298	0,015009	-0,54	7,72
17	0,010744	-2,65791	-2,25846	-2,39528	0,091147	0,076754	0,014393	-1,09	8,00
18	0,013716	-2,70196	-2,26869	-2,41280	0,089564	0,075941	0,013623	-2,00	6,40
19	0,002345	-3,08499	-2,43666	-2,66448	0,069636	0,058272	0,011364	-2,18	0,31
20	0,003247	-3,13158	-2,43518	-2,67947	0,068599	0,057429	0,011170	-3,37	0,76
21	0,004788	-3,14059	-2,42070	-2,66262	0,069765	0,059014	0,010752	-4,02	-3,76

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1 - KREMERS, H.E., Rare Metals Handbook, pp 393 (1971).
- 2 - HEDRICK, J.B., "Rare Earth Elements and Yttrium in Mineral Facts and Problems", US Bureau of Mines, pp 647-664 (1985).
- 3 - O'DRISCOLL, M., "Rare Earths Enter the Dragon", Ind. Minerals, 254, pp 21-42 (1988).
- 4 - MAHADEVAN, T.M., "Rare Earth Resources", Material Science Forum, 30, pp 13-32 (1988).
- 5 - HEDRICK, J.B., "Rare Earth Elements and Yttrium in Mineral Facts and Problems", US Bureau of Mines, pp 675-687 (1985).
- 6 - RUBJOHNS, N., "Metals and Minerals Annual Review, pp 80-82 (1991).
- 7 - BENEDETTO, J. S., "Comparação de Extratantes na Separação de Samário e Gadolínio", Dissertação de Mestrado, UFMG/Depto Eng. Metalúrgica (1992).
- 8 - "Rare Earths - Industry Profile and Market Review", Ind. Minerals, 138, pp (1973).
- 9 - SUDARAN, C.V., Trans. Indian Inst. of Metals, 40(6), pp 457-465 (1987).
- 10 - VIJAYAN, S. et alii, "Rare Earths: Their Mining, Processing and Growing, Industrial Usage", Mining Engineering, 41(1), pp 13-18 (1989).
- 11 - Rare Earths - Materials Science Forum, 30 (1988).
- 12 - BASHIR, V. S., "Monazite, the Basic Raw Material for Rare Earths Beneficiation from Beach Sands", Materials Science Forum, 30, pp 33-44 (1988).
- 13 - NARAYANAN, N.S. et alii, "Processing of Monazite at The Rare Earths Division, Udyogamadal", Materials Science Forum, 30, pp 45-56 (1988)
- 14 - KIRK-OTHEMER, "Encyclopedia of Chemical Technology", 17, pp143.
- 15 - RITCEY, G.M., "Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part I - II, Elsevier, NY, (1984).
- 16 - PEPPARD, D.F., MASON, G.W. et alii, "Acidic Esters of Orthophosphoric Acid as Selective Extractants for Metallic Cations-Tracer Studies", J. Inorg. Nucl. Chem., 7, pp 276-285 (1958).
- 17 - PEPPARD, D.F., FERRARO, J.F. et alii, "Hydrogen Bonding in Organophosphoric Acids", J. Inorg. Nucl. Chem., 7, pp 231-244 (1958).
- 18 - GOTO, T., SMUTZ, M., "Separation Factor for Solvent Extraction Processes", J. Inorg. Nucl. Chem., 27, pp 1369-1379 (1965).
- 19 - SATO, T., "Liquid-Liquid Extraction of Rare Earths Elements from Aqueous of Acid Solutions by Acid Organophosphorus Compounds", Hydrometallurgy, 22, pp 121-140 (1989).
- 20 - PEPPARD, D.F., FERRARO, J.F. et alii, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, pp 371-385 (1957).
- 21 - PEPPARD, D.F., MASON, G.W., "Some Mechanisms os Extraction of M(II), (III), (IV) and (VI) Metals by Acidic Organophosphorus Extractants", Nucl. Science and Engineering, 16, pp 382-388 (1963).
- 22 - LENZ, T.G., SMUTZ, M., "A Comparision of Monomerized and Dimerized Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid as Lanthanide Extractants", J. Inorg. Nucl. Chem., 28, pp 1119-1120 (1966).
- 23 - PEPPARD, D.F., MASON, G.W., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 881-884 (1962).
- 24 - PIERCE, T.B., PECK, P.F., Analyst, 83, pp 217-220 (1963).

- 25 - MORI, Y., OHYA, H. et alii, "Extraction Equilibrium of Ce(III), Pr(III) and Nd(III) with Acidic Organophosphorus Extractants", *J. Chem. Eng. of Japan*, pp 86-91 (1988).
- 26 - NAIR, S.G., SMUTZ, M., "Recovery of Lanthanum from Didymium Chloride with D2EHPA as Solvent", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, pp 1787-1797 (1967).
- 27 - SATO, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, pp 109-114 (1963).
- 28 - SHAW, V.E., BAUER, D.J., US Bur. Mines Rep., pp 7691 (1964).
- 29 - LENZ, T.G., SMUTZ, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, pp 621-637 (1968).
- 30 - SATO, T., "The Extraction of Uranium (VI) from Sulphuric Acid by D2EHPA", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, pp 699-706 (1962).
- 31 - SATO, T., "The Extraction of Uranium (VI) from Hydrochloride Acid by D2EHPA", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, pp 1853-1860 (1965).
- 32 - OWENS, T.C., SMUTZ, M., "Extraction of Some Heavy Lanthanides in Acidic Chloride Solutions by D2EHPA", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, pp 1617-1633 (1968).
- 33 - HARADA, T., SMUTZ, M., "Extraction of Yttrium in System $YCl_3 - HCl - H_2O - D2EHPA$ ", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, pp 649-662 (1970).
- 34 - KUBOTA, F., GOTO, M. et alii, "Rare Earths Metals with 2-ethylhexyl Phosphoric Acid, mono-2-ethylhexyl Ester in the Presence of Diethylenetriaminepentacetic Acid in Aqueous Phase", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11(3), pp 437-453 (1993).
- 35 - ALBRIGHT & WILSON AMERICAS, "D2EHPA Metals Extractants", Richmond - Product Information Bulletin (1988).
- 36 - GOTO, T., SMUTZ, M., "Separation Factors for Solvent Extraction Processes", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, pp 1369-1379 (1965).
- 37 - GOTO, T., "Separation Factor for the Extraction System, $(Y-Er)Cl_3$, $(Y-Ho)Cl_3 - HCl$ and Some Lanthanides Chloride - HCl with 1M D2EHPA in n-Heptane", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, pp 3305-3315 (1968).
- 38 - MICHELSEN, O.B., SMUTZ, M., "Separation of Yttrium, Holmium and Erbium with D2EHPA in Chloride and Nitrate Systems", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, pp 265-278 (1971).
- 39 - KNAVER, J.B., WEAVER, B., Ornit - TM2428, (1968).
- 40 - SILVA, S.L.C., "Modelagem e Simulação de Extratores para Separação de Terras Raras", *Dissertação de Mestrado, UFRJ/COPPE*, (1992).
- 41 - GOTO, T., "Calculation of Counter-Current Extraction of Lanthanides with a Digital Computer", *International Solvent Extraction Conference*, pp 1011-1024 (1971).
- 42 - SHEN, Y.Y., YING, W.J., "Study of Mathematical Simulation of Rare Earths Extraction", *ISEC*, pp 124-125 (1983).
- 43 - GOTO, T., SMUTZ, M., "Equilibria of the System $PrCl_3 - HCl$, $NdCl_3 - HCl$ and $(Pr-Nd)Cl_3 - HCl$ with D2EHPA in Amsco 125-82", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, pp 410-415 (1965).
- 44 - IOANNOU, T.K. et alii, "Correlating Multicomponent Equilibrium Data for the Extraction of Lanthanides with D2EHPA as the Solvent", *ISEC*, 30, pp 957-965 (1971).
- 45 - LUKAS, W., KAPALA, Z., "Empirical Model for the Extraction System $(Y-Er)Cl_3 - HCl - H_2O - D2EHPA$ ", *Hydrometallurgy*, 4, pp 279-284 (1979).
- 46 - HAN, L., ZHICHUAN, C., "A Modified Mathematical Model of Counter-Current Extraction for Rare Earths", *New Frontiers in Rare Earths Science and Applications*, 1, pp 446-450 (1985).
- 47 - HAN, L., ZHICHUAN, C., "The Study on the Mathematical Model of Fractional Counter-Current Extraction for Rare Earths Separation with Acidic Phosphates and Novel Technology for Solvent Extraction Simultaneous Separation of A, B, C.", *ISEC*, II, pp 651-654 (1986).

- 48 - YUNYU, S., WENMEI, A. "Study on the Selection of Optimization Extraction Process by Mathematical Simulation for the System (Tb-Dy)Cl₃ - HCl - H₂O 1,5 M HEHEHP", New Frontier in Rare Earths Science and Application, I, pp 451-456 (1985).
- 49 - HAN, L., "The Linear Rule of Individual Rare Earths Extraction", ISEC, pp 415-416 (1983).
- 50 - HAN, L., XIONG, W., "Mathematical Simulation of Mixed Rare Earth Extracted with HEH(EHP)", ISEC, pp 417-418 (1983).
- 51 - XIANGSHENG, M. et alii, "Mathematical Model for Extraction of Rare Earths with D2EHPA", ISEC, II, pp 223-230 (1986).
- 52 - THOMAS, N.E., SMUTZ, M., "Separation of Thulium and Ytterbium in Acidic Chloride Solutions by Fractional Solvent Extraction", Ind. Eng. Chem., 10(3), pp 453-458 (1971).
- 53 - FLETT, D.S. et alii, "Computer Control of Solvent Extraction Process: Development of an Equilibrium Mathematical Model", Tenth International Mineral Processing Congress, paper 23, pp 1-21 (1973).
- 54 - CHUHOH, Y., NEVAREZ, M., BAUTISTA, R.G., "A Predictive Thermodynamic Model for the Distribution Coefficients of Neodymium in Nd(NO₃)₃ - HNO₃ - H₂O - 1M HDEHP - Asmco Liquid-Liquid Extraction System", Ind. Eng. Chem. Process Dev., 17(1), pp 88-91 (1978)
- 55 - HAN, K.S., TOZAWA, K., KIM, Y.S., "Thermodynamic Prediction of Distribution Coefficients in Solvent Extraction of Some Rare Earth Metals by Acidic Organophosphorus Extractants", Proceedings of the First International Conference on Hydrometallurgy, pp 175-179 (1988).
- 56 - HAN, K.S., TOZAWA, K., "Thermodynamic Prediction of Distribution Coefficients for the Solvent Extraction of the rare Earth Metals, Proceeding of the First International Conference on Hydrometallurgy, pp 115-128 (1988).
- 57 - BROMLEY, L.A., "Thermodynamics Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions", Aiche Journal, 19(2), pp 313-320 (1973).
- 58 - SPPEDING, F.H., WEBER, H.O. et alii, "Isotopiestic Determination of the Activity Coefficients of Some Aqueous Rare Earth Electrolyte Solutions at 25° C. 1 - The Rare Earth Chloride", J. Chem. Eng. Data, 21(3), pp 341-360 (1976).
- 59 - SPPEDING, F.H., SAEGER, V.W. et alii, "Densities and Apparent Molal Volumes of Some Aqueous Rare Earth Solutions at 25° C. 1 - Rare Earth Chloride", J. Chem. Eng. Data, 20(1), pp 72-81 (1975).
- 60 - SREELATHA, S. et alii, "Thermodynamic Modeling of Chemical Equilibria in Liquid-Liquid Extraction of Luthetium", Separation Science and Technology, 26(12), pp 1531-1547 (1991).
- 61 - MONTGOMERY, D.C., Design and Analysis of Experiments - John Willey & Sons, Inc. pp 537, Second Edition (1984).