

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**METALÚRGICA DE MINAS**

Dissertação de Mestrado

**Comparação de Extratantes na**  
**Separação de Samário e Gadolínio**

Autor: Jeaneth dos Santos Benedetto

Orientadores: Prof<sup>a</sup> Virgínia S.T. Ciminelli

Prof. João Duarte Neto

Junho/92

**Jeaneth dos Santos Benedetto**

**COMPARAÇÃO DE EXTRATANTES NA SEPARAÇÃO DE  
SAMÁRIO E GADOLÍNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso  
de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica  
e de Minas da Universidade Federal de  
Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral  
Orientadores: Profª Virgínia S.T. Ciminelli  
Prof. João Duarte Neto

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

1992

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**METALÚRGICA DE MINAS**

Dissertação de Mestrado

**Comparação de Extratantes na**  
**Separação de Samário e Gadolínio**

Autor: Jeaneth dos Santos Benedetto

Orientadores: Prof<sup>ª</sup> Virgínia S.T. Ciminelli

Prof. João Duarte Neto

Junho/92

**Jeaneth dos Santos Benedetto**

**COMPARAÇÃO DE EXTRATANTES NA SEPARAÇÃO DE  
SAMÁRIO E GADOLÍNIO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso  
de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica  
e de Minas da Universidade Federal de  
Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral  
Orientadores: Prof<sup>a</sup> Virgínia S.T. Ciminelli  
Prof. João Duarte Neto

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

1992

Ao meu marido, Fernando e  
meus filhos, Renata, Rodrigo  
e Raquel

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à todos que contribuíram para a execução deste trabalho e em especial:

Aos meus orientadores, prof<sup>as</sup> Virgínia S.T. Ciminelli e Prof. João Duarte Neto pelas valiosas sugestões e orientação dedicada e amigável;

Aos técnicos Eugênio Miranda, Marcos Antônio Evangelista e Francisco D. Cândido pela execução de todo o trabalho experimental;

À Solange Vaz Coelho e Maria Lúcia M. Oliveira pelo estímulo e sugestões;

Aos técnicos Luiz Carlos da Silva e José dos S.J. Pereira pela realização do trabalho analítico;

À Éder A. de Oliveira pela confecção das figuras e tabelas;

À Hilda S. Gonçalves e Edna M. Borrelli pela dedicação no trabalho de datilografia.

## RESUMO

Atualmente, o domínio da tecnologia de fracionamento dos elementos terras-raras constitui um dos objetivos da UCLEMON, no sentido de viabilizar a continuidade de sua participação no mercado mundial. A separação de samário, gadolínio por extração por solvente, objeto deste estudo, é uma contribuição à este programa. Neste trabalho, foi feita uma comparação de três extratantes organofosforados, visando atingir uma elevada eficiência de separação deste par.

O estudo foi inicialmente desenvolvido em escala de bancada, com ensaios descontínuos de extração. A partir do conhecimento das variáveis e condições, o trabalho foi complementado com ensaios contínuos de extração-lavagem-ree extração em uma unidade micropiloto de misturadores decantadores, com capacidade de 300 ml/h.

A pesquisa realizada permitiu a separação efetiva dos dois elementos com o ácido fosfórico e fosfônico, no caso o D2EHPA e IONQUEST 801, respectivamente. Foi possível obter produtos com pureza superior à 92% em um único ciclo de extração-lavagem-ree extração. Os ensaios com ácido fosfínico, CYANEX 272, apresentaram grandes dificuldades operacionais, não se chegando à uma condição adequada de separação samário - gadolínio com este extratante.

## ABSTRACT

The technology for separation and purification of rare earths elements is among the main objectives of NUCLEMÓN-NUCLEBRÁS de Monazitas, in order to make its bussiness profitable and, in this way, assuring its continuation in the rare earths market. The separation of samarium and gadolinium by solvent extraction, which is the object of this study, is a contribution to the NUCLEMÓN program to attain its objectives. A comparison of three different organophosphorus extractants is made, envisaging efficient separations of the pair samarium-gadolinium.

The study was conducted by accomplishing batch extraction tests. From behaviour of the main process variables and to set up conditions to run bench scale tests, including the steps of extraction, acrubbing and stripping mixer-settlers of 300 ml/min capacity.

The results of this research showed that it is possible to separate effectively the pair samarium-gadolinium using the alkyl phosphoric acid (D2EHPA) and the monoester of alkylphosphonic acid (Ionquest 801) as extractants. The products obtained from single cycle circuit tests, reached a purity level greater than 92%. The tests using the dialkylphosphinic acid (Cyanex 272) showed lower extraction results and had some operating problems. Suitable conditions for the separation of Samarium and Gadolinium were not obtained using this extractant.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVO .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1 - Ocorrências Minerais .....	4
3.2 - Aplicação .....	7
3.3 - Produção, Reservas e Custo .....	10
3.4 - Processos de Obtenção e Abertura Química do Concentrado de Terras-raras .....	15
3.4.1 - Concentração da monazita .....	15
3.4.2 - Abertura química da monazita .....	16
3.5 - Processos de Separação de Terras-raras .....	18
3.6 - Extratantes e Química do Processo de Extração	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
4.1 - Reagentes e Soluções .....	31
4.2 - Metodologia Analítica .....	34
4.2.1 - Espectrometria de energia de raios X	34
4.2.2 - Espectrofotometria de absorção mole- cular .....	37
4.2.3 - Espectrometria de fluorescência de raios X .....	37
4.3 - Instalação .....	38
4.4 - Metodologia Experimental .....	39
4.4.1 - Dados de equilíbrio .....	40
4.4.2 - Estudo do efeito da acidez e da cinética de extração de terras raras	41
4.4.3 - Ensaio contínuo de extração/lavagem	42
4.4.4 - Ensaio contínuo de extração/lavagem /reextração .....	44

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	46
5.1 - Ensaios Descontínuos de Extração .....	46
5.1.1 - Dados de equilíbrio .....	46
5.1.2 - Efeito do pH da solução aquosa de alimentação .....	51
5.1.3 - Efeito da saponificação do extratante .....	53
5.1.4 - Cinética de extração .....	60
5.2 - Ensaios Contínuos de Extração e Lavagem .....	64
5.2.1 - Ensaios com D2EHPA .....	66
5.2.2 - Ensaios com IONQUEST 801 .....	76
5.2.3 - Ensaios com CYANEX 272 .....	84
5.3 - Ensaios Contínuos de Extração/Lavagem/Reex- tração .....	84
5.3.1 - Ensaio com D2EHPA .....	85
5.3.2 - Ensaio com IONQUEST 801 .....	86
5.4 - Comparação dos Resultados Obtidos com os Di- ferentes Extratantes .....	88
6. CONCLUSÕES .....	91
7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS .....	92
8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	94
ANEXO I - TABELAS DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	99
ANEXO II - CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS ENSAIOS CONTÍNUOS .....	124
ANEXO III- BALANÇO DE MASSAS .....	141

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Aplicações de maior vulto .....	8
Figura 3.2 - Fluxograma simplificado do processamento do concentrado da monazita .....	17
Figura 3.3 - Circuito de separação de terras raras (MOLYCORP MOUNTAIN PASS, CALIFORNIA) .....	20
Figura 3.4 - Dados de equilíbrio de extração de gadolínio em meio clorídrico usando D2EHPA .....	24
Figura 3.5 - Extração de terras-raras com D2EHPA .....	25
Figura 3.6 - Dependência do coeficiente de distribuição das terras-raras, ordenadas segundo o número atômico, na extração com D2EHPA em solução nítrica .....	26
Figura 3.7 - Efeito do pH na extração e separação de terras-raras de solução sulfúrica com 0,1M D2EHPA .....	29
Figura 3.8 - Influência da acidez na extração dos elementos terras-raras .....	30
Figura 4.1 - Exemplo de um espectro de uma amostra de terras-raras analisada pela espectrometria de energia de raios-X .....	36
Figura 4.2 - Fluxograma esquemático do processo de extração e lavagem .....	42
Figura 4.3 - Fluxograma esquemático do processo de extração, lavagem e reextração .....	45
Figura 5.1 - Curva de equilíbrio sistema samário-gadolínio/D2EHPA .....	47
FIGURA 5.2 - Curva de equilíbrio sistema samário-gadolínio/IONQUEST 801 .....	48
Figura 5.3 - Curva de equilíbrio sistema samário-gadolínio/CYANEX 272 .....	49

Figura 5.4 - Influência do pH inicial na extração de Sm e Gd com diferentes extratantes .....	52
Figura 5.5 - Influência do pH sobre o fator de separação de S, e Gd com diferentes extratantes.	54
Figura 5.6 - Influência da acidez de equilíbrio na extração de Sm e Gd com D2EHPA .....	56
Figura 5.7 - Influência da acidez de equilíbrio na extração de Sm e Gd com D2EHPA .....	57
Figura 5.8 - Influência da acidez de equilíbrio na extração de Sm e Gd com CYANEX 272 .....	58
Figura 5.9 - Influência da acidez de equilíbrio no fator de separação de Sm e Gd com diferentes extratantes .....	59
Figura 5.10- Cinética de extração de samário e gadolínio com D2EHPA .....	61
Figura 5.11- Cinética de extração de samário e gadolínio com IONQUEST 801 .....	62
Figura 5.12- Cinética de extração de samário e gadolínio com CYANEX 272 .....	63
Figura 5.13- Influência do tempo de contactação no fator de separação de samário e gadolínio...	65
Figura 5.14- Perfil de concentração de samário e gadolínio nos estágios da corrida D4 .....	69
Figura 5.15- Perfil de concentração de samário e gadolínio nos estágios da corrida D5.....	70
Figura 5.16- Perfil de concentração de samário e gadolínio nos estágios da corrida D6 .....	71
Figura 5.17- Perfil de concentração de samário e gadolínio nos estágios da corrida D7 .....	72
Figura 5.18- Perfil de pureza de samário e gadolínio nos estágios - Ensaio com D2EHPA .....	74

Figura 5.19- Perfil de concentração de samário e gado- línio nos estágios da corrida 14 .....	78
Figura 5.20- Perfil de concentração de samário e gado- línio nos estágios da corrida 15 .....	79
Figura 5.21- Perfil de concentração de samário e gado- línio nos estágios da corrida 16 .....	80
Figura 5.22- Perfil de concentração de samário e gado- línio nos estágios - Ensaio com IONQUEST- 801 .....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1- Os Elementos Terras-raras .....	5
Tabela III.2- Reservas Mundiais de Terras-raras .....	12
Tabela IV.1 - Caracterização Química dos óxidos Puros de samário e Gadolínio .....	32
Tabela IV.2 - Reagentes Utilizados-Ácidos Organofosforados .....	33
Tabela V.1 - Condições experimentais dos testes contínuo com D2EHPA .....	68
Tabela V.2 - Balanço de massas do teste contínuo de extração e lavagem com D2EHPA (D7) .....	75
Tabela V.3 - Condições experimentais dos testes contínuos de extração e lavagem com IONQUEST 801 .....	76
Tabela V.4 - Balanço de massa do teste contínuo de extração e lavagem com IONQUEST 801 (I5).	82
Tabela V.5 - Balanço de massas do teste contínuo de extração-lavagem-reextração com D2EHPA ..	86
Tabela V.6 - Balanço de massas do teste contínuo de extração-lavagem-reextração com IONQUEST 801.....	87
Tabela V.7 - Condições operacionais mais favoráveis à separação samário-gadolínio .....	90
Tabela V.8 - Pureza dos produtos e rendimentos obtidos na separação samário-gadolínio .....	90

Tabela A.1	- Dados de equilíbrio do sistema samário-gadolínio/D2EHPA .....	100
Tabela A.2	- Dados de equilíbrio. Sistema samário-gadolínio IONQUEST 801 .....	101
Tabela A.3	- Dados de equilíbrio. Sistema samário-gadolínio/CYANEX 272 .....	102
Tabela A.4	- Dados de equilíbrio - D2EHPA pré-tratado	103
Tabela A.5	- Testes de extração com variação do pH inicial extratante D2EHPA .....	104
Tabela A.6	- Testes de extração com variação do pH inicial IONQUEST 801 .....	105
Tabela A.7	- Testes de extração com variação do pH inicial CYANEX 272 .....	106
Tabela A.8	- Influência da acidez de equilíbrio na extração de Sm e Gd com D2EHPA .....	107
Tabela A.9	- Influência da acidez de equilíbrio na extração de Sm e Gd com IONQUEST 801 ....	108
Tabela A.10	- Influência da acidez de equilíbrio na extração de Sm e Gd com CYANEX 272 .....	109
Tabela A.11	- Cinética de extração de Sm e Gd com D2EHPA .....	110
Tabela A.12	- Cinética de extração de Sm e Gd com IONQUEST 801 .....	111
Tabela A.13	- Cinética de extração de Sm e Gd com CYANEX 272 .....	112
Tabela A.14	- Perfil de acidez nos estágios de extração e lavagem - Testes com D2EHPA .....	113
Tabela A.15	- Perfil de concentração de samário e gadolínio-corrída D4.....	114

Tabela A.16 - Perfil de concentração de samário e gadolínio-corrída D5.....	115
Tabela A.17 - Perfil de concentração de samário e gadolínio - corrída D6.....	116
Tabela A.18 - Perfil de concentração de samário e gadolínio - corrída D7.....	117
Tabela A.19 - Perfil de pureza de samário e gadolínio nos estágios-Ensaio com D2EHPA.....	118
Tabela A.20 - Perfil de acidez nos estágios de extração e lavagem - Teste com IONQUEST 801 .....	119
Tabela A.21 - Perfil de concentração de samário e gadolínio corrída I4 .....	120
Tabela A.22 - Perfil de concentração de samário e gadolínio corrída I5 .....	121
Tabela A.23 - Perfil de concentração de samário e gadolínio-corrída I6 .....	122
Tabela A.24 - Perfil de pureza de samário e gadolínio nos estágios-Ensaio com IONQUEST 801.....	123
Tabela A.25 - Perfil de concentração de samário e gadolínio corrída D8 .....	124
Tabela A.26 - Perfil de concentração de samário e gadolínio - corrída I8 .....	125



## 1. INTRODUÇÃO

O interesse por elementos terras-raras tem crescido muito nos últimos anos, sempre associado à tecnologia de ponta, tais como: cerâmica, eletrônica, supercondutor, raios laser, vidros especiais, dentre muitas outras aplicações. Países que não dispõem de grandes reservas de minerais de terras-raras, como França, Alemanha Ocidental e Japão, dominam a tecnologia para sua separação e purificação e comandam, ao lado dos Estados Unidos, o comércio mundial desses elementos. Mais recentemente também a China passou a ocupar importante fatia desse mercado.

Dentre os elementos da série dos lantanídeos, o gadolínio é de especial interesse para a indústria nuclear. Devido à sua grande seção de choque para absorção de neutrons, esse elemento é usado para controle da reação nuclear em cadeia, em reatores nucleares de potência, onde é exigido em alta pureza e se torna um elemento de interesse para a CNEN. Estudos avançados para a utilização de ciclos de alta queima do combustível nuclear voltam-se para o emprego de um combustível de  $UO_2$  já contendo uma certa percentagem de  $Gd_2O_3$ , formando uma solução sólida, de alta compatibilidade química, já na própria vareta<sup>(1)</sup>.

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse por elementos terras-raras tem crescido muito nos últimos anos, sempre associado à tecnologia de ponta, tais como: cerâmica, eletrônica, supercondutor, raios laser, vidros especiais, dentre muitas outras aplicações. Países que não dispõem de grandes reservas de minerais de terras-raras, como França, Alemanha Ocidental e Japão, dominam a tecnologia para sua separação e purificação e comandam, ao lado dos Estados Unidos, o comércio mundial desses elementos. Mais recentemente também a China passou a ocupar importante fatia desse mercado.

Dentre os elementos da série dos lantanídeos, o gadolínio é de especial interesse para a indústria nuclear. Devido à sua grande seção de choque para absorção de neutrons, esse elemento é usado para controle da reação nuclear em cadeia, em reatores nucleares de potência, onde é exigido em alta pureza e se torna um elemento de interesse para a CNEN. Estudos avançados para a utilização de ciclos de alta queima do combustível nuclear voltam-se para o emprego de um combustível de  $UO_2$  já contendo uma certa percentagem de  $Gd_2O_3$ , formando uma solução sólida, de alta compatibilidade química, já na própria vareta<sup>(1)</sup>.

O desenvolvimento de imã permanente de samário-cobalto, com uma densidade de fluxo muito maior que os já existentes, fez do samário um insumo industrial de extrema importância.

A tecnologia de separação de terras-raras, totalmente dominada em outros países, é ainda pouco desenvolvida no Brasil, apesar de grandes esforços aplicados à área, desde a década de 50, em que o país ocupava uma posição marcante na produção de concentrado destes elementos.

Atualmente, no Brasil, há uma reversão do quadro apresentado há pouco tempo. Observa-se um forte interesse no desenvolvimento do processo industrial de obtenção dos elementos terras-raras isolados e várias pesquisas já foram iniciadas neste sentido.

Para fracionamento destes elementos, o extratante mais comumente utilizado é o D2EHPA - ácido fosfórico. Existem indústrias mais recentes usando o ácido fosfônico para este fim, inclusive a unidade de separação dos grupos leves e pesados da Nuclemon. Alguns estudos indicam a possibilidade de utilização do ácido fosfínico na separação dos elementos terras-raras.

No presente trabalho foi realizado um estudo comparativo destes três extratantes organofosforados na separação de samário e gadolínio.

## 2. OBJETIVO

O objetivo básico deste trabalho foi definir as condições operacionais para separação de samário - gadolínio à partir de uma solução sintética de ácido clorídrico contendo estes elementos, através do processo de extração por solvente. Visava-se a obtenção de produtos de samário e gadolínio com pureza superior à 90%.

Propôs-se fazer um estudo comparativo de extração-reextração utilizando três extratantes organofosforosos, quais sejam:

- Ácido fosfórico: D2EHFA—"Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid"
- Ácido fosfônico: EHEHPA "2-Ethylhexyl Phosphonic Acid, mono 2-Ethylhexyl ester"
- Ácido fosfínico: CYANEX 272—"Di-244 Trimethyl Pentyl Phosphinic acid"

Sabe-se que estes extratantes apresentam comportamentos distintos na etapa de extração e conseqüentemente na reextração. Um balanço das eficiências destes reagentes nestas etapas foi a principal finalidade deste estudo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma descrição sucinta das ocorrências minerais mais utilizadas para a obtenção de óxidos de terras-raras. São apresentadas as aplicações gerais dos vários elementos terras-raras, mais detalhadamente daqueles que constituem o objetivo do trabalho - Samário e Gadolínio. São descritos os processos da Nuclemon de obtenção e abertura química do concentrado de terras-raras à partir da monazita e, de uma forma superficial, os processos da separação de terras-raras, tendo em vista que informações mais detalhadas não são disponíveis. Por último, é feita uma abordagem das características dos extratantes fosforados e da química dos processos de extração.

#### 3.1 - Ocorrências Minerais<sup>(1-4)</sup>

Os terras-raras formam um grupo homogêneo de elementos metálicos, ocupando a área do lantânio ao lutécio no grupo IIIB da Tabela Periódica, de número atômico 57 a 71, também conhecidos como lantanídeos. Ítrio e escândio estão também incluídos dentre os elementos terras-raras, devido as suas similaridades químicas com o grupo e existência comum na natureza<sup>(1)</sup>. Os lantanídeos podem ser subdivididos em dois grupos, o grupo do cério ou elementos leves e o grupo do ítrio ou dos terras-raras pesadas (Tabela III.1)<sup>(4)</sup>.

Tabela III.1 - Os Elementos Terras-Raras<sup>(1)</sup>

Grupo de Cério (leves)		Grupo do ítrio (pesadas)	
	(*)		(*)
La - Lantânio	(57)	Y - ítrio	(39)
Ce - Cério	(58)	Tb - Térbio	(65)
Pr - Praseodímio	(59)	Dy - Disprósio	(66)
Nd - Neodímio	(60)	Ho - Holmio	(67)
Pm - Promécio	(61)	Er - érbio	(68)
Sm - Samário	(62)	Tm - Túlio	(69)
Eu - Európio	(63)	Yb - Itérbio	(70)
Gd - Gadolínio	(64)	Lu - Lutécio	(71)
		Sc - Escândio	(21)

\* (n<sup>o</sup> atômico)

Os terras-raras não são raros, a quantidade destes elementos corresponde a 1/4 do total dos metais existentes no mundo, e nem combinam com a descrição terra, devido à segregação destes elementos, durante a formação geológica (consequência da carga de superfície e raio iônico elevado). O nome se mantém, baseado nas perspectivas da época de sua descoberta, ou mesmo por se identificar com alguns elementos mais raros do grupo, tais como európio e lutécio <sup>(2)</sup>.

Mais de 95% dos óxidos de terras-raras ocorrem na forma de três tipos de minerais: monazita, bastnesita e xenotima. As demais ocorrências, quase 100 tipos de minerais, não têm valor comercial.

A bastnesita ( $CeFeCO_3$ ) é composta praticamente das terras-raras leves. É geralmente recuperada como um subproduto da mineração do ferro. Utiliza-se o processo de flotação para recuperação deste mineral. O maior depósito de bastnesita conhecido ocorre junto com o ferro, na China. O segundo maior depósito está situado na Califórnia, U.S.A.

A xenotima ( $YPO_4$ ), é obtida de aluviões ou areia de praia. É, em geral um subproduto de operações de concentração de ilmenita, zirconita e rutilo. Possui um elevado teor de ítrio associado com elementos terras-raras pesados. A maior mina está situada na Malásia.

A monazita ( $Ce,La,Th,Y)PO_4$ , está presente em areias de praias em muitas partes do mundo, dentre essas a Índia, Brasil, Austrália, África do Sul, União Soviética e Estados Unidos. Na maioria das vezes, a monazita é produzida como um subproduto no processamento de areias minerais para recuperação de ilmenita, rutilo, cassiterita, zirconita e ouro.

A monazita ocorre normalmente como uma mistura de aproximadamente: 30-40% de cério, de 15 a 30% de lantânio, 10 a 20% de neodímio e 5 a 6% de praseodímio. O restante das terras-raras somam menos de 5% do total. Na monazita, a presença de  $ThO_2$ , de 4 a 12%, também é muito comum.

### 3.2 - Aplicação

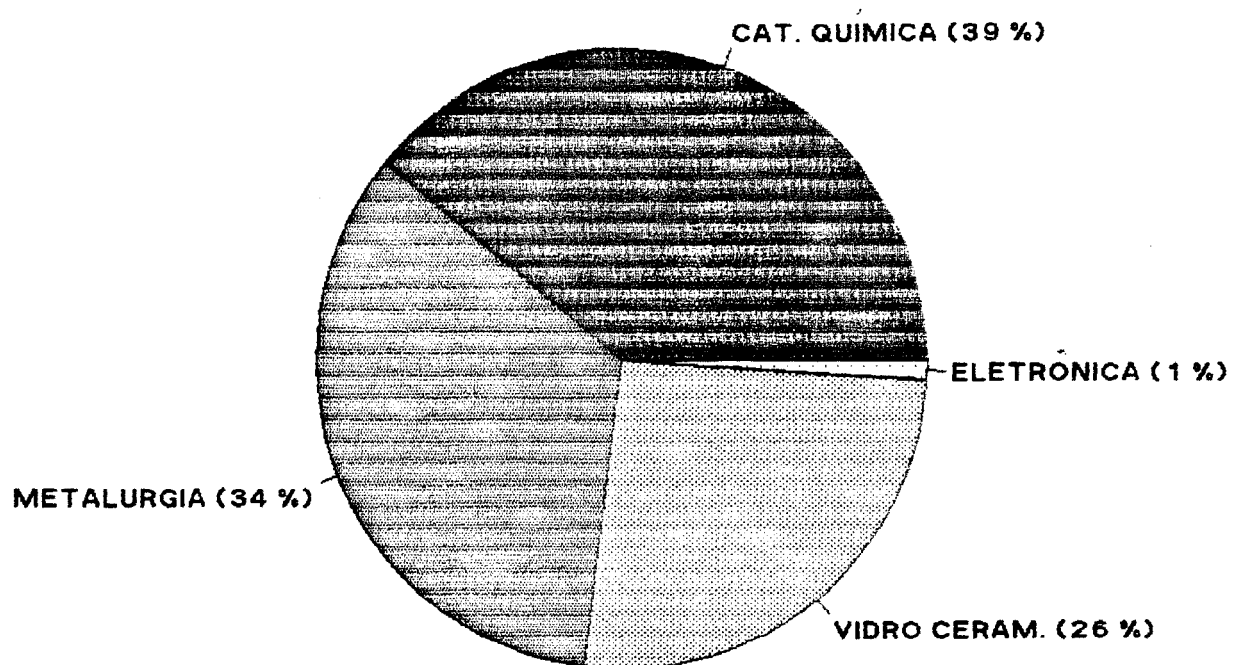
O uso industrial de terras-raras é diversificado, em áreas de metalurgia, vidro, cerâmica, eletrônica, indústria química, imãs, reator nuclear e outros. Com este largo espectro de aplicação, somente poucas indústrias são grandes consumidoras de terras-raras, a maioria consome pequenas quantidades. O 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, raios laser, sistemas de comunicação e computação, TV à cores e aplicações de microondas, aço de alta dureza, imãs permanentes e supercondutores<sup>(1,5)</sup>.

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

A Figura 3.1<sup>(2)</sup> mostra, de forma clara, as aplicações de terras-raras de maior vulto.

O consumo de itrio, európio e gadolínio tem crescido significativamente com a produção de TV a cores com





**Fig. 3.1 : Aplicações de Maior Vulto de Terras Raras.**

componentes eletrônicos mais avançados, monitores a cores para computadores e sistemas de radar. Este mercado está associado a muitos sistemas eletrônicos e está crescendo rapidamente.

O desenvolvimento de imã permanente de samário-cobalto, com uma densidade de fluxo muito maior que os convencionais, fez do samário um material industrial de extrema importância. Estes imãs, que são duas a três vezes mais resistentes que os de ferrita, tradicionalmente utilizados, são usados em motores elétricos, geradores, impressoras e aplicações diversas<sup>(6,7)</sup>.

Os magnetos de samário-cobalto superam em quatro vezes o poder magnético dos tradicionais magnetos de alnico. A tendência em direção à miniaturização e à redução do peso em todas as áreas de manufaturados faz com que os magnetos permanentes de terras-raras se tornem ideais para o emprego em equipamentos de estéreo e video, de eletricidade e computadores, mercado em expansão crescente desde o início da década passada. Os primeiros magnetos à base de samário-cobalto, na década de 70, revolucionaram a indústria de alto-falantes com a popularização dos "walkman" e tiveram reflexo também na indústria automobilística<sup>(8)</sup>.

Dentre os elementos da série dos lantanídeos, o gadolínio é de especial interesse para a indústria nuclear. Devido à sua

grande seção de choque para absorção de nêutrons, esse elemento é usado para controle da reação nuclear em cadeia, em reatores nucleares de potência, onde é exigido em alta pureza<sup>(9)</sup>. O gadolínio é utilizado em quantidades mínimas — nove reatores de aproximadamente 1200 MW de capacidade necessitam de cerca de 12 st/ano de óxido de gadolínio<sup>(6)</sup>.

As principais áreas de expansão para os terras-raras estão localizadas nas aplicações de alta tecnologia, onde o desempenho se configura como um fator mais importante do que o custo. Por exemplo: o uso do gadolínio em substratos de granadas-gálio para "bubble memories". Se essa tendência for adotada nos equipamentos de comunicações e nos controles de máquinas, o consumo de óxido de gadolínio poderá aumentar de 25 t em 1982 para 50 t no final da década<sup>(10)</sup>.

### **3.3 - Produção, Reservas e Custo**

A Austrália produz cerca de 50% da monazita do mundo, de areias minerais do norte deste país. Porém o maior depósito de terras-raras conhecido hoje é o "Bayan Obo", na China, onde a bastnesita ocorre com a monazita, sendo o seu potencial avaliado em 36 milhões de toneladas de REO (óxido de terras-raras) contidas. A produção comercial de terras-raras a partir da bastnesita ocorre também nos Estados Unidos<sup>(1,9,11)</sup>.

A produção mundial de óxidos de terras-raras, em 1983, era de aproximadamente 37.000 t, embora a capacidade de produção estivesse em torno de 53.000 t/a. Os Estados Unidos, Austrália, China, Índia, União Soviética e Brasil contribuíam com mais de 98% da produção mundial, sendo os Estados Unidos responsáveis por quase 50% do total<sup>(4)</sup>.

Os maiores produtores de compostos de terras-raras até final de 1985 eram:

- Molycorp's Mountain Pass - USA
- The peoples Republic of China's Baotou Operation - China
- Rhone-Poulenc - França

A crescente demanda para neodímio e disprósio levou a "Rhone Poulenc" à aumentar a sua produção de terras-raras nas plantas em Freeport, TX e La Rochelle, na França. A companhia "Shin-Etsu Chemical Co" construiu a maior planta de processamento de terras-raras, com capacidade para mais de 100 t/ano (1986). Ela produz samário, európio, gadolínio e térbio para a indústria eletrônica. A "India Rare Earth" implantou uma nova planta em Orissa (Kilbourn, 1986). Há indicativos de um grande crescimento na indústria de terras-raras, até o ano 2000, quando espera-se o dobro da produção atual.

A Tabela III.2<sup>(\*)</sup> indica a produção mundial e principais reservas de óxidos de terras-raras. De acordo com a estimativa da U.S.B.Mines, a produção mundial de terras-raras em 1987, excluindo a China, totalizou cerca de 42.950.000 toneladas. Durante 1987, a China se tornou o maior produtor de terras-raras representando aproximadamente 75% das reservas mundiais (45.000.000 t.). A produção comercial de monazita é ainda feita pela Austrália e de bastnesita pelos U.S.A<sup>(\*)</sup>.

**Tabela III.2 - Reservas Mundiais de Terras-Raras<sup>(\*)</sup>**

Pais	Quantidade <sup>(**)</sup> (t)	Distribuição (%)
Estados Unidos	6.470.911	13.59
Austrália	753.923	1.58
Índia	1.939.241	4.07
África do Sul	986.820	2.07
Outros países de economia de mercado	962.984	2.02
China	36.000.000	75.61
Outros países de economia centralizada	500.000	1.05
Total	47.613.879	100.00

\*Equivalente à óxido de terras-raras contido  
Fonte J.B. Hedrick, Am. Ceram. Soc. Bull. 70, 1988.

Depósitos costeiros de areias monazíticas tem sido explorados no Brasil desde o final do século XIX. Estes depósitos se estendem desde o norte do Rio de Janeiro, através do Espírito Santo e vão até o estado da Bahia. A parte rica em monazita foi explorada, usando técnicas muito primitivas. Com a diminuição gradual destes depósitos mais ricos, que representam somente uma pequena fração do total das ocorrências brasileiras, as areias mais pobres em monazita e de composições mais complexas tinham de ser tratadas. Uma exploração sistemática dos depósitos de baixo teor começou, entretanto, somente nos últimos dez anos<sup>(12)</sup>.

Até 1948 todo o concentrado de monazita obtido no Brasil era exportado. A partir daquele ano iniciou-se a operação da primeira unidade industrial para processamento químico da monazita. Esta unidade tinha capacidade de 3000t de monazita/ano e utilizava o processo de abertura alcalina. Uma segunda unidade de menor porte, instalada posteriormente, usa o processo de digestão sulfúrica<sup>(12)</sup>.

Segundo Figueiredo Filho e Torezan<sup>(13)</sup>, o cloreto de terras-raras é o principal produto da NUCLEMON, sendo parte da produção vendida como tal, principalmente para a fabricação de "Mischmetal" e ligas pirofosfóricas e parte utilizada como matéria-prima para obtenção de produtos como óxido, carbonato e fluoreto de terras-raras bem como produtos mais puros tais

como óxido e hidróxido de cério e nitrato de cério e sais de fluoreto.

As exportações brasileiras são representadas pelo "Mischmetal" e pelas ligas de ferro - cério, sendo os Estados Unidos os nossos principais compradores seguido pelo Canadá e Japão. Estas exportações são da ordem de US\$2.700.000,00. Já as importações de terras-raras correspondem à compostos químicos, principalmente óxido de terras-raras (67%). Em 1986 o total de importações foi da ordem de US\$1.100.000,00, sendo os Estados Unidos, Alemanha e França os principais fornecedores.

Os preços de compostos de terras-raras tem estado estáveis nos últimos anos e tudo indica que assim deverão permanecer, pois os sais que tem apresentado maior procura, são usados em quantidades pequenas se comparadas às quantidades usadas nas aplicações clássicas em cerâmica, vidros, catalisadores e metalurgia. Particularmente, no caso do samário, houve um aumento no preço deste óxido, devido à sua escassez nos últimos anos. Entre abril de 1986 e janeiro de 1988 o preço de óxido de samário 96% produzido pela MOLYCORP elevou de US\$55 para US\$85 por libra. O óxido de gadolínio 99,99% foi comercializado a US\$/65-70/lb em janeiro/88<sup>(14)</sup>. O cloreto de terras-raras (42% REO) tem mantido estável o seu preço ao redor de US\$0,95/lb, nos Estados Unidos <sup>(15)</sup>.

### 3.4 - Processos de Obtenção e Abertura Química do Concentrado de Terras-raras

#### 3.4.1 - Concentração da monazita<sup>(11,15)</sup>

As grandes jazidas de areias monazíticas situadas em parte da costa brasileira contém cerca de 10% de minerais pesados, nos quais a monazita representa uma fração de 10 a 15%.

Numa etapa de pré-concentração, os minerais pesados são separados da sílica, em uma bateria de espirais de Humphrey. Os concentrados destes minerais pesados alimentam, em uma segunda fase, uma planta de separação e concentração, passando pelas etapas seguintes:

- secagem
- separação eletrostática
- separação magnética
- separação gravimétrica

Os produtos finais obtidos são: ilmenita (95%); zirconita (85%); monazita (90%) e rutilo (75%). A zirconita e o rutilo passam por uma etapa posterior, de separação magnética e eletrostática, para aumentar a sua concentração. A purificação final do concentrado da monazita, feita em disco magnético rotatório, com alta seletividade, eleva o teor deste mineral para 98%.



### 3.4.2 - Abertura química da monazita

A monazita é um mineral 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: abertura sulfúrica e abertura alcalina com soda.

Um fluxograma simplificado do processamento do concentrado da monazita pela NUCLEMON, através da rota alcalina é apresentado na Figura 3.2<sup>(16)</sup>.

Numa primeira etapa, parte da soda utilizada no ataque alcalino e o fosfato trisódico formado são recuperados. Em seguida o urânio e tório são separados após neutralização da lixívia alcalina, com ácido clorídrico. O chumbo e outros elementos de alta atividade são precipitados e coletados junto com carvão por filtração. Nas etapas subsequentes, os elementos terras-raras são separados como óxidos, cloretos e carbonatos por precipitação fracionada.

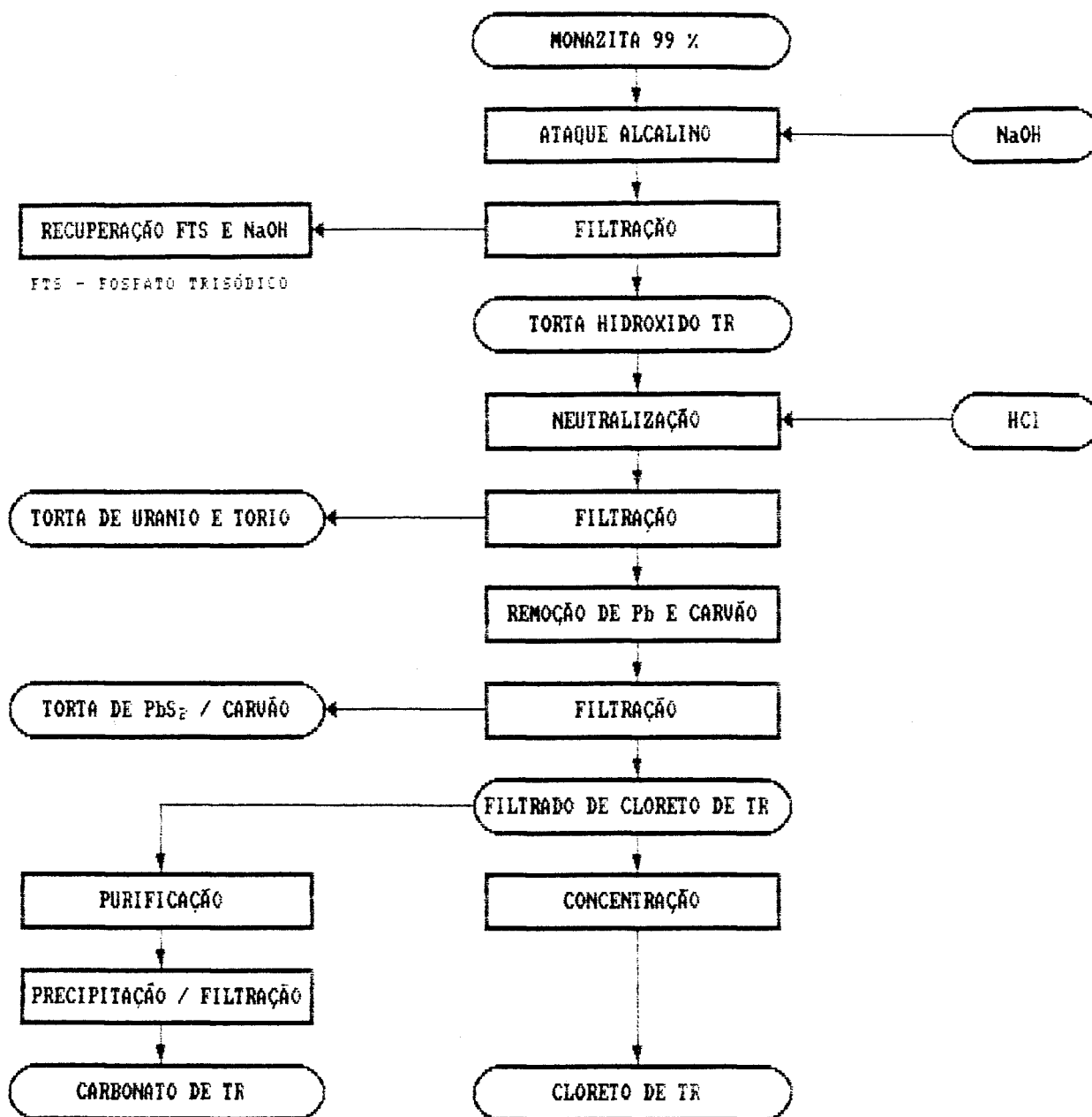


Figura 3.2 : Fluxograma Simplificado do Processamento do Concentrado da Monazita (16).

### 3.5 - Processos de Separação de Terras-raras<sup>(1, 4, 17)</sup>

Devido as suas estruturas atômicas similares e, conseqüentemente, propriedades químicas similares, a separação de terras-raras em compostos de elementos individuais é difícil.

A cristalização fracionada foi usada até meados deste século. Este método é, entretanto, antieconômico para processamento de grandes quantidades de terras-raras. Milhares de etapas de recristalização são necessárias.

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

A extração por solvente, por outro lado, tem surgido nos últimos anos como o melhor processo de separação de terras-raras. O grau de separação dos elementos terras-raras, após cada contactação com o solvente, é pequeno. Assim, contactos múltiplos são necessários para alcançar a separação. Por exemplo, mais de 1000 misturadores-decantadores são utilizados numa das plantas de terras-raras da França<sup>(4)</sup>.

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

O agente extratante forma um complexo seletivo com o elemento terra-rara de interesse, com objetivo de realizar a separação desejada. Extratantes típicos incluem fosfatos orgânicos, ácidos e aminas. Modificadores são usados para evitar a formação de terceira fase e emulsão. O diluente é usado para promover maior contacto entre as fases. Este também fornece estabilidade térmica e química ao sistema.

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

- . Primeiro, a escolha do agente extratante apropriado;
- . segundo, o controle da valência durante a oxidação seletiva;
- . terceiro, a exploração das diferenças dos coeficientes de extração individuais, fechando o controle do tempo de contacto do solvente e relação de concentração. Sendo pois observado estes aspectos, uma separação seletiva dos elementos pode ser efetuada.

Como ilustração do processo de extração, é apresentado na Figura 3.3 um fluxograma esquemático do processo de separação de terras-raras da Molycorp Mountain Pass, Califórnia<sup>(17)</sup>. Inicialmente o cério oxidado é precipitado e separado do

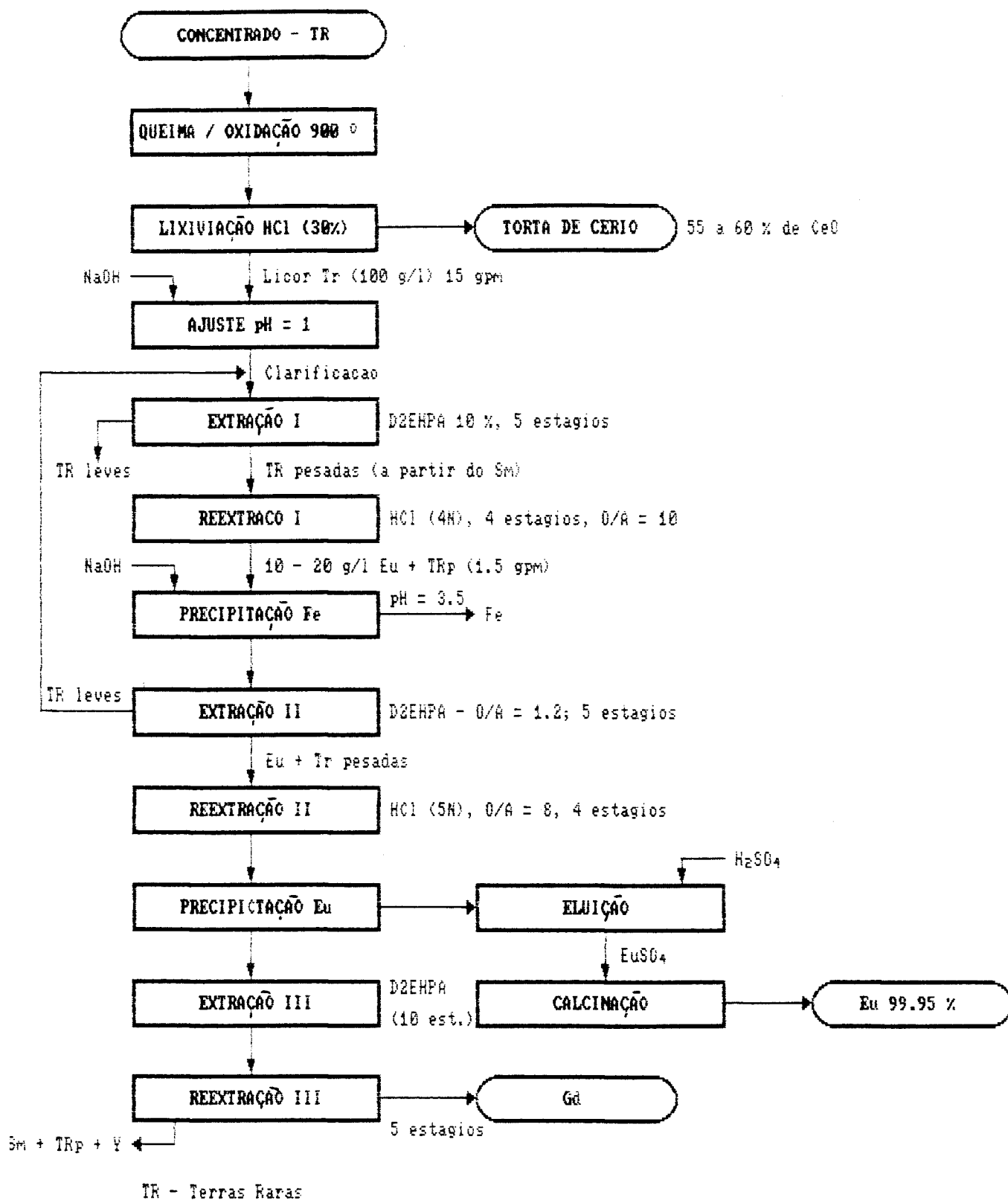


Figura 3.3 : Circuito de Separação de Terras Raras ( MOLYCORP MOUNTAIN PASS, CALIFORNIA ) (17) .

licor de terras-raras. Posteriormente, são necessários três ciclos de extração e reextração para isolamento do óxido de gadolínio. O európio 99,95% é obtido através do processo de redução em coluna Jones e eluição com  $H_2SO_4$ .

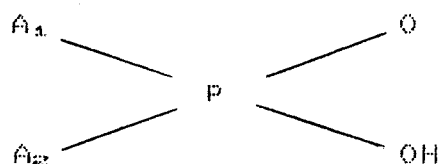
O processo comercial de separação de terras-raras é altamente sigiloso. Detalhes específicos não são disponíveis. Hoje há uma conscientização deste problema no Brasil e, em consequência disto, um maior envolvimento na pesquisa de separação e purificação dos elementos terras-raras.

### **3.6 - Extratantes e Química do Processo de Extração<sup>(19-25)</sup>**

É bem conhecido que o "Di(2 Ethylhexyl)Phosphoric Acid - D2EHPA" é um extratante efetivo para separação dos elementos terras-raras. Atualmente, este reagente é utilizado em quase todas as plantas industriais de extração 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 clorídricos e sulfúricos. Outras vantagens de utilização do D2EHPA em extração por solvente são: sua estabilidade química, além de, em geral, possuir boa cinética de extração, baixa solubilidade em fase aquosa, versatilidade de extração de vários metais e disponibilidade comercial. Este extratante apresenta uma pequena desvantagem relativa à sua menor

capacidade de carregamento como consequência da formação de geis para concentrações mais elevadas de lantanídeos.

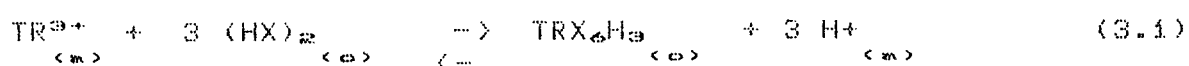
Recentemente tem crescido o interesse na aplicação potencial dos ácidos fosfônicos e fosfínicos. Sato<sup>(10)</sup>, mostrou que os ácidos fosfônicos são efetivos na extração de terras-raras. Os ácidos fosfínicos também podem ser empregados para este fim embora, até o momento, não sejam utilizados comercialmente. Estes ácidos organofosforados podem ser representados estruturalmente pela fórmula:



onde o grupo ativo P(O)-OH é o responsável por suas propriedades extrativas. Quando  $A_1$  é um grupo aquil ou aril (R ou Ar) e  $A_2$  é um grupo OH, OR ou  $OA_r$ , o composto resultante é um ácido organofosfônico. Quando ambos  $A_1$  e  $A_2$  são grupos R ou Ar o produto é um ácido organofosfínico. No ácido organofosfórico  $A_1$  e  $A_2$  são grupos do tipo OR ou  $OR$ .

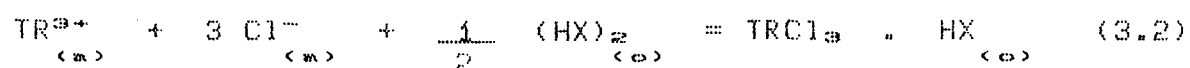
O extratante "2Ethylhexyl Phosphonic Acid, mono 2 Ethylhexyl ester-EHEHPA" é também utilizado na separação de terras-raras. A seletividade deste reagente, na separação de elementos similares é análoga ao D2EHPA, mas para a separação dos elementos leves dos mais pesados, o D2EHPA é melhor que o EHEHPA, apesar deste último ser muito utilizado.

Considera-se que extração do elemento terra-rara à partir de soluções com baixa acidez é principalmente dominada pela reação de troca iônica<sup>(10,21)</sup>:



onde TR representa o elemento terra-rara,  $(\text{HX})_2$  se refere à espécie dimérica do extratante e (a) e (o) indicam as fases aquosas e orgânica, respectivamente.

Em soluções clorídricas com alta acidez ocorre, em alguma extensão, a reação de solvatação<sup>(10,21)</sup>:



O coeficiente de distribuição, representado pela relação das concentrações do elemento metálico na fase orgânica e aquosa, decresce com o aumento da acidez da solução aquosa numa relação  $1/[\text{H}^+]^3$  em níveis mais baixos de acidez. Owens<sup>(20)</sup> mostrou que para acidez mais elevada (à partir de 1,4 mol/l) o coeficiente de distribuição é levemente influenciado, quando então ocorrem no sistema reações de solvatação e troca iônica simultaneamente. A Figura 3.4<sup>(20)</sup> ilustra este comportamento, apresentando os dados de equilíbrio de extração do gadolínio com D2EHPA em meio clorídrico. Outros lantanídeos também apresentaram comportamento similar, à exceção de Er/Y. O fator de separação -  $\beta_{\text{Gd-Sm}}$ , definido como



a relação entre os coeficientes de distribuição do elemento mais pesado, no caso o gadolínio, e do mais leve, no caso o samário, aumenta com o aumento da acidez.

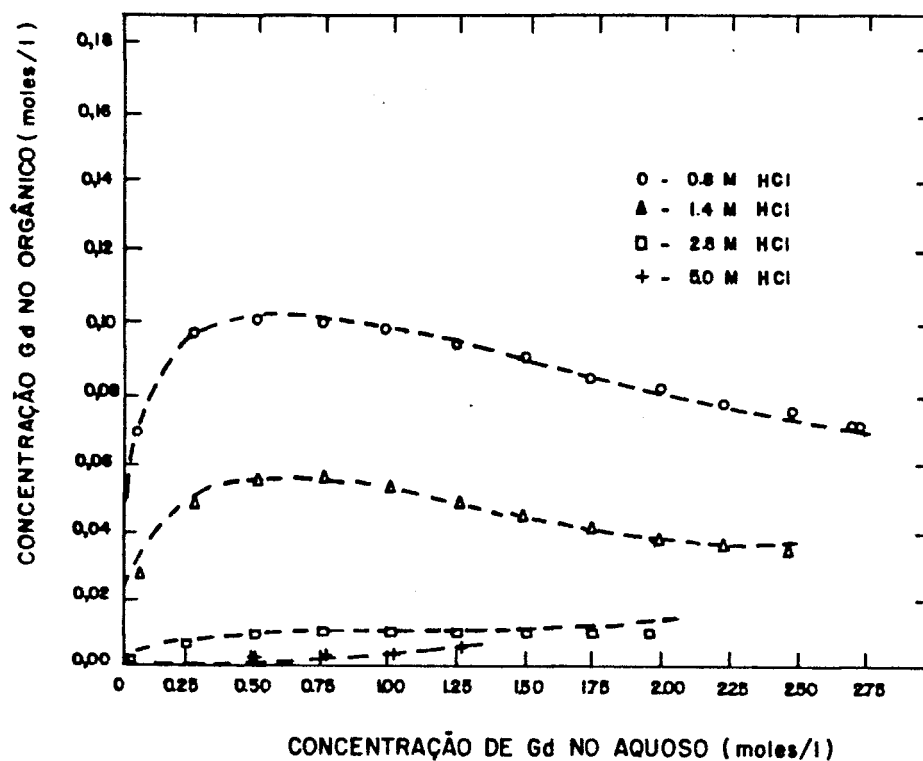
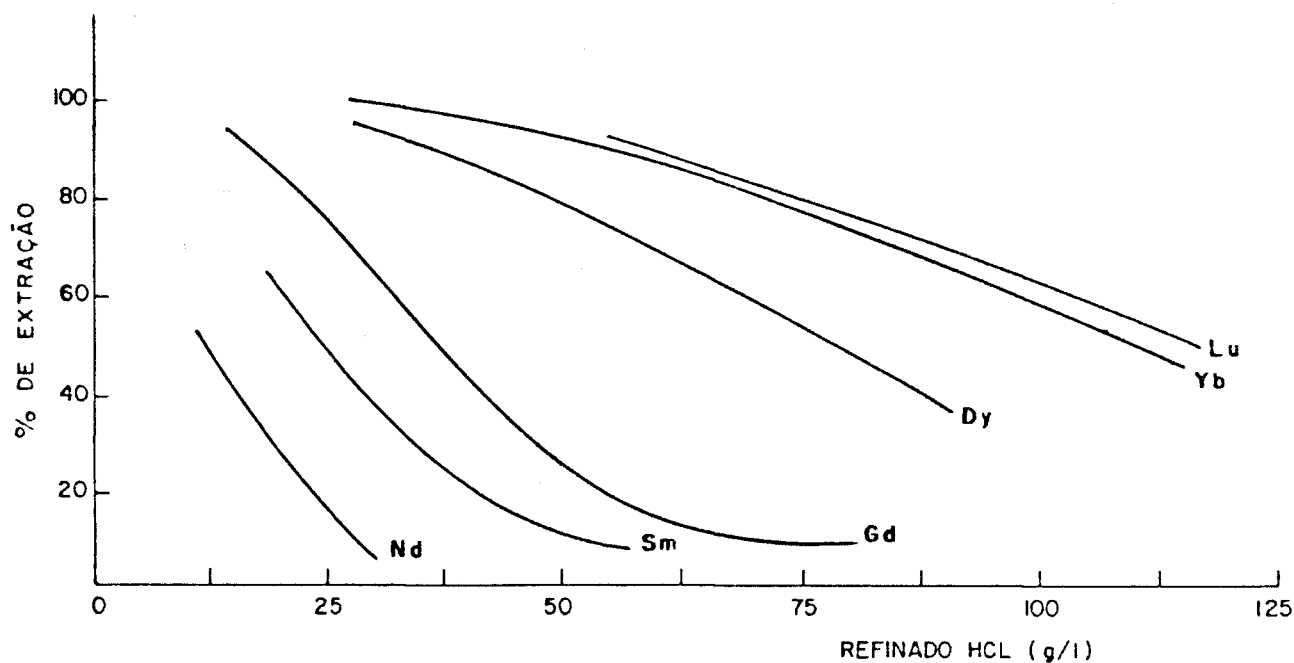


Figura 3.4 - Dados de Equilíbrio de Extração de Gadolínio em Meio Clorídrico Usando D2EHPA<sup>(20)</sup>

A eficiência de extração dos elementos terras-raras por D2EHPA e EHEHPA segue a ordem:

La < Ce < Pr < Nd < Sm < Eu < Gd < Tb < (Dy, y) < Ho < Er < Tm  
< Yb < Lu.

Esta eficiência aumenta com o aumento do número atômico (57(La)-71 (Lu) ). Isto pode ser visto nas curvas de extração de alguns lantanídeos, na Figura 3.5<sup>(22)</sup>.



Fonte: Catálogo da Albright & Wilson

Figura 3.5 - Extração de Terras-Raras com D2EHPA<sup>(22)</sup>

Nos sistemas de extração, a variação do coeficiente de extração para os elementos terras-raras plotado 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 3.6<sup>(10)</sup>.

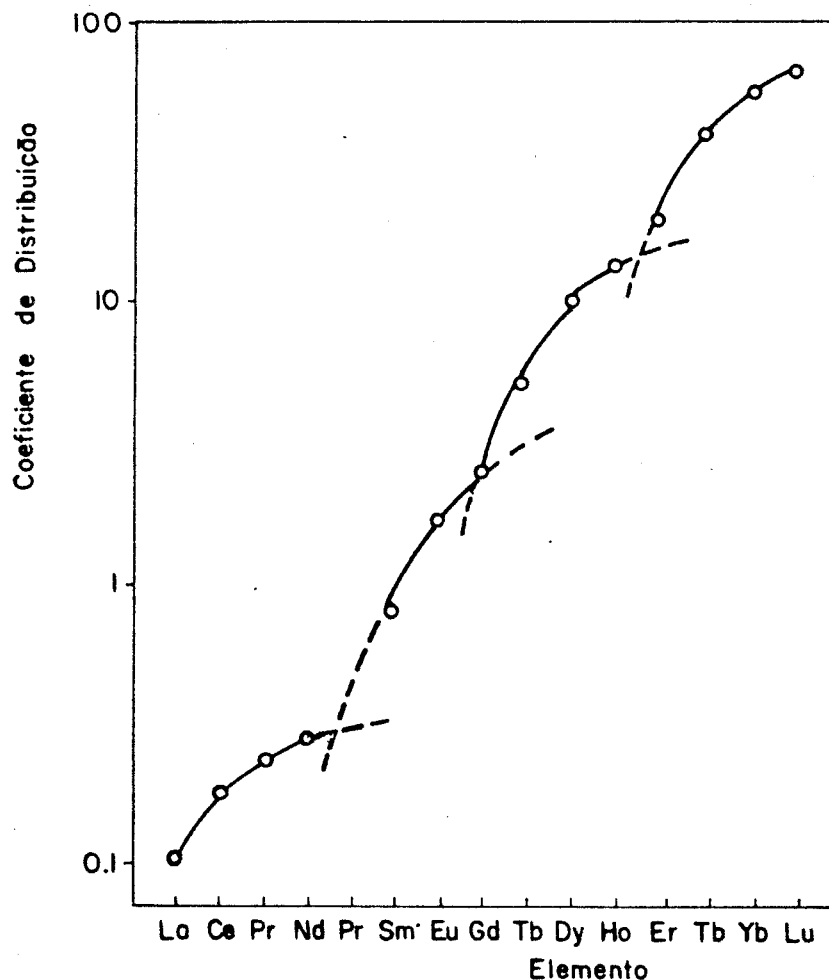


Figura 3.6 - Dependência do Coeficiente de Distribuição dos Terras-Raras, Ordenados Segundo o Número Atômico na Extração com D2EHPA em Solução Nítrica<sup>(10)</sup>

Presume-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.

O ácido fosfínico, de fórmula geral  $\text{HPO}_2$ , é potencialmente usado para a separação de cobalto e níquel, mas pode ser utilizado na extração de terras-raras<sup>(23)</sup>. O CYANEX 272, um "dialkylphosphinic acid", fabricado pela CYANAMID, disponível no mercado<sup>(24)</sup>, foi utilizado neste trabalho para comparação com a extratibilidade do D2EHPA e EHEHPA.

O D2EHPA apresenta um maior poder de extração e um fator de separação, para elementos adjacentes, maior quando comparado ao EHEHPA, que por sua vez é superior ao CYANEX 272. Consequentemente, na etapa seguinte, ocorre o inverso, a reextração do elemento que forma um complexo com CYANEX pode ser realizada em condições de acidez mais brandas, apresentando melhores rendimentos. Ao contrário, o D2EHPA exige condições mais drásticas de reextração.

O estabelecimento de uma condição de pH ideal é de fundamental importância para se atingir as condições ótimas de extração e levar à uma comparação eficaz dos extratantes.

A Figura 3.7 mostra a variação do coeficiente de extração com o pH, na extração de terras-raras de solução sulfúrica utilizando D2EHPA 0,1M<sup>(21)</sup>. Observa-se que o valor de pH mais indicado para a separação de samário e gadolínio é próximo de 1. As condições do teste não foram publicadas.

As faixas de acidez que são encontradas quando se usa IONQUEST 801 para separação de terras-raras, em meio clorídrico, são apresentadas nas Figuras 3.8 seguinte. Estas curvas mostram que a separação entre os terras-raras leves pode ser feito no pH entre 0,5 e 2,0 correspondente à acidez de 0,3 à 0,01 respectivamente. Os circuitos de extração para separar os terras-raras médios deverão operar numa faixa de acidez abaixo de 1,0 e para separar os terras-raras pesadas a acidez deve ser mantida entre 1,0 e 2,5N<sup>(25)</sup>.

Pesquisas recentes de fracionamento de terras-raras com ácido fosfônico, utilizaram soluções de ácido clorídrico entre 0,5 e 1,0N para reextração seletiva de terras-raras leves e médias<sup>(26)</sup>.

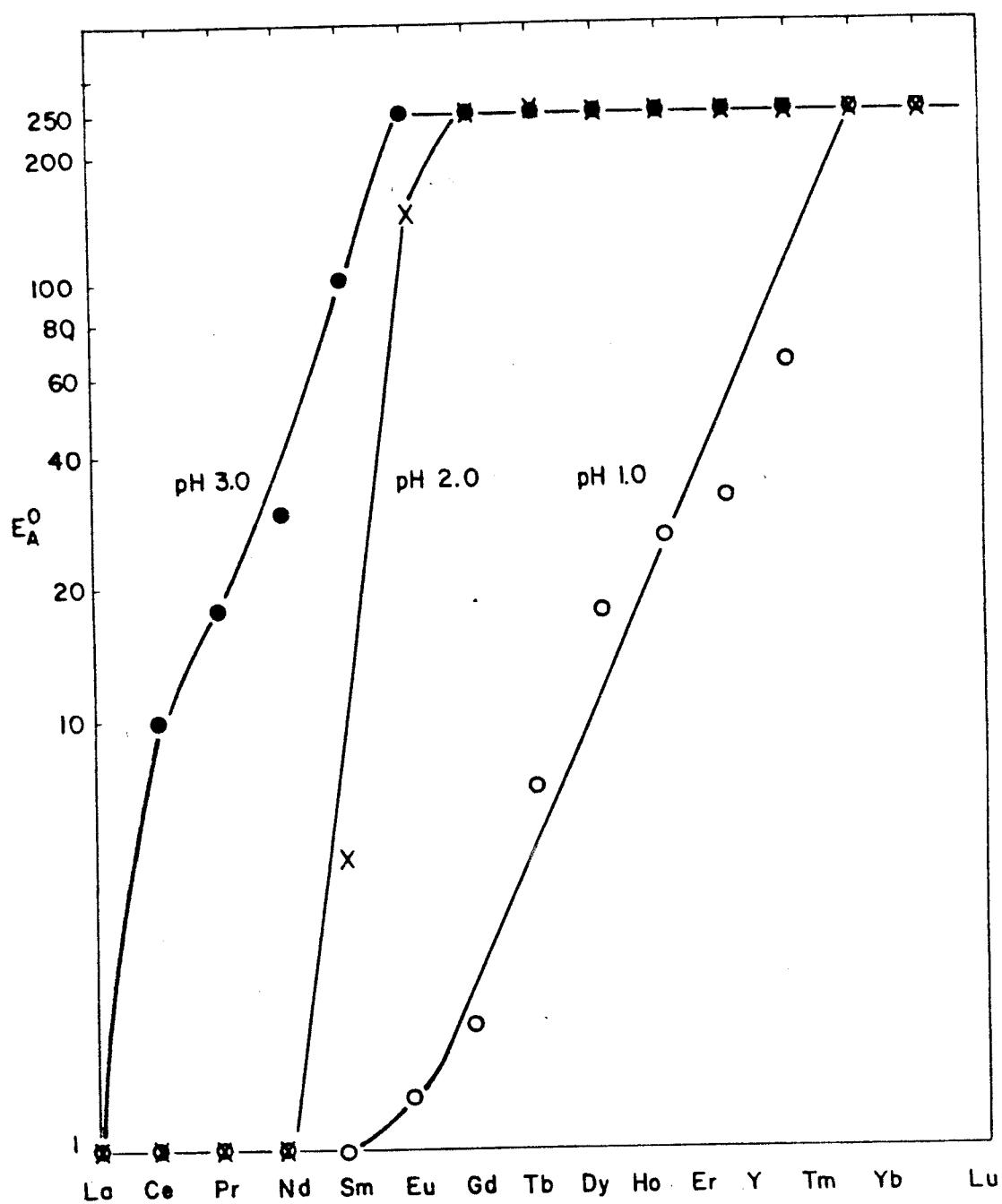


Figura 3.7 - Efeito do pH na Extração e Separação de Terras-Raras de Solução Sulfúrica com 0,1M D2EHPA<sup>(21)</sup>

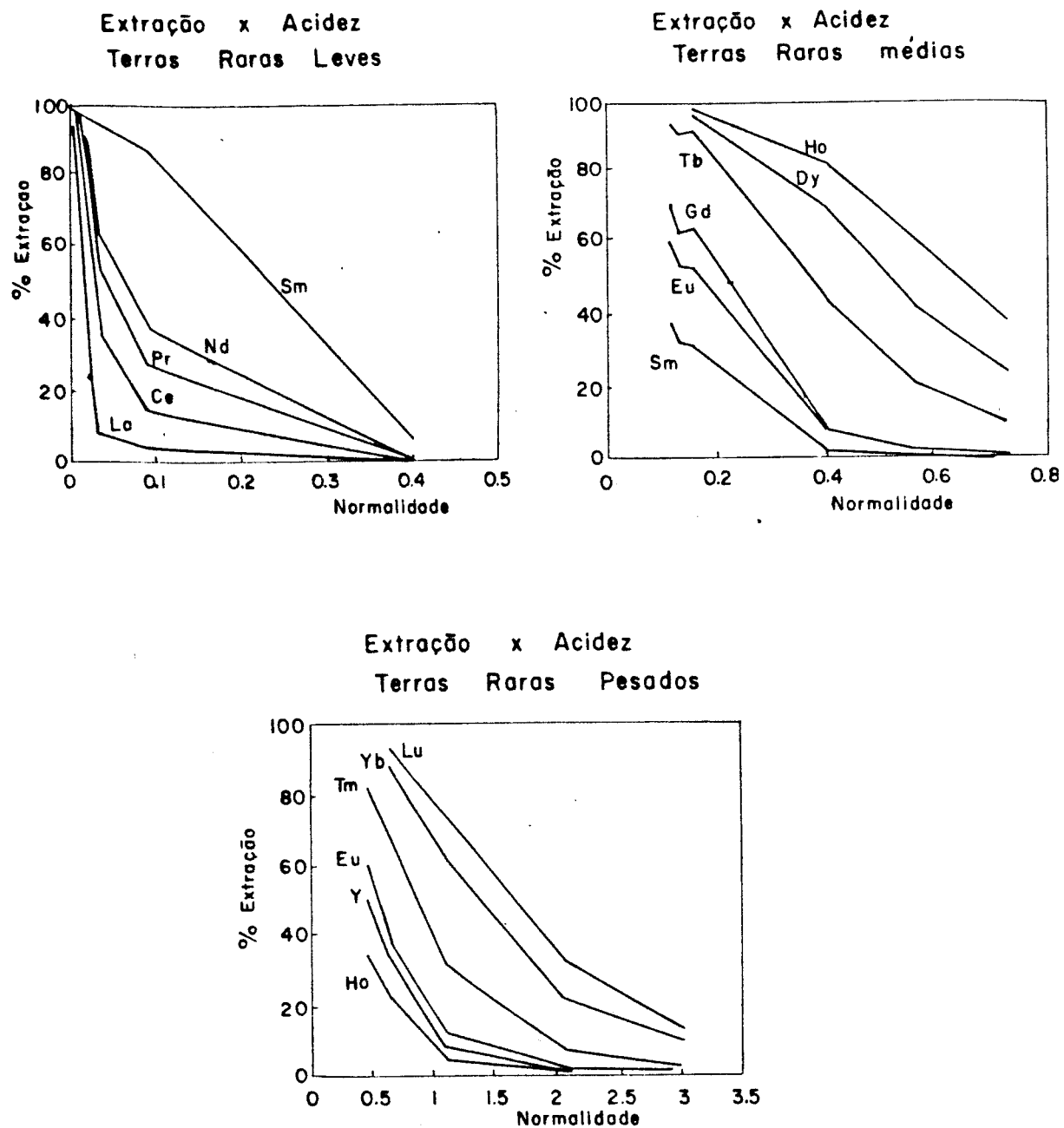


Figura 3.8 - Influência da Acidez na Extração dos Elementos Terras-Raras (25)

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A inexistência de dados de processo disponíveis e a dificuldade na caracterização química dos elementos terras-raras, com a precisão necessária, dificultam o trabalho experimental de fracionamento destes elementos, principalmente no que se refere à aplicação de uma metodologia estatística na programação de experimentos e otimização de resultados. Considerando estes aspectos é que optou-se por seguir a metodologia convencional, ou seja, variando-se um fator de cada vez.

Inicialmente foram feitos ensaios descontínuos de extração, para investigação das condições favoráveis ao processo de separação samário/gadolínio em cada solvente. Em seguida, partiu-se para determinar as condições efetivas de separação destes elementos em uma unidade micro-piloto de misturadores-decantadores.

##### 4.1 - Reagentes e Soluções

A solução aquosa de alimentação foi preparada à partir de óxidos puros de samário e gadolínio fabricados pela Rhône-Poulenc Inc., ambos com um nível de pureza igual à 99,9%. A caracterização química destes reagentes, fornecida pelo fabricante, é apresentada na Tabela IV-1. Estes óxidos foram dissolvidos em uma solução de HCl e a acidez final ajustada



para as condições requeridas. As concentrações dos elementos terras-raras, nos trabalhos iniciais, foram 53 g/l de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e 26 g/l de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Posteriormente esta solução foi diluída, de modo à satisfazer às condições do processo e os estudos prosseguiram à partir de uma solução contendo 24 - 26 g/l de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e 11-13 g/l de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

**Tabela IV.1 - Caracterização Química dos óxidos Puros de Samário e Gadolínio**

Elemento	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$
Gd	M	< 0,005
Sm	< 0,01	M
Eu	< 0,005	< 0,01
Tb	< 0,01	-
Dy	< 0,01	-
Y	< 0,005	< 0,01
Yb	-	< 0,005
Nd	-	< 0,05
Si	< 0,01	< 0,01
Fe	< 0,01	< 0,01
Mg	< 0,01	< 0,01
Ca	< 0,01	< 0,01
Al	< 0,01	< 0,01

M = maior constituinte

- = não detectado

Os extratantes orgânicos utilizados foram ácidos organofosforados, ou seja, ácidos fosfórico, fosfônico e fosfínico, cujos dados são apresentados na Tabela IV-2, à seguir. Para diluição destes extratantes nas concentrações requeridas foi utilizado o n-dodecano p.a.

Tabela IV.2- Reagentes Utilizados - Ácidos Organofosforados

ÁCIDO	FOSFORICO	FOSFONICO	FOSFINICO
NOME COMERCIAL	D2EHFA	EHEHPA ( IONQUEST 801 )	CYANEX 272
NOMECLATURA TÉCNICA	"DI 2 ETHYLHEXYL PHOSPHORIC ACID"	"2 ETHYLHEXYL PHOSPHONIC ACID, MONO 2 ETHYLHEXYL ESTER"	"DI 244 TRIMETHYLPENTYL PHOSPHORIC ACID"
FABRICANTE	DAIHACHI (JAPAO)	ALBRIGHT & WILSON INC.	AMERICAN CYANAMID CO.
FORMULA QUIMICA	$\begin{array}{c} \text{RO} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{OH} \end{array}$ $\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{RO} \quad \text{OH} \end{array}$ $\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}$ $\text{R}=\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$

## **4.2 - Metodologia Analítica**

No Brasil, um grande problema identificado na área de processamento de terras-raras é a análise química dos elementos constituintes. A maioria dos equipamentos disponíveis, quando fornecem a rapidez necessária ao acompanhamento do processo, comprometem a precisão e vice-versa.

Neste trabalho, três técnicas analíticas foram utilizadas para determinação dos elemento terras-raras: a espectrometria de energia de raios X - sistema KEVEX, a espectrofotometria de absorção molecular e a fluorescência de raios X. Nenhuma delas fornece alta precisão para caracterização de produtos de elevada pureza, mas para o que se propôs, estas técnicas se complementam e, de certa forma, atendem às diversas fases do processo, para vários níveis de concentração dos elementos terras-raras estudados.

Para quantificação da acidez livre nas soluções aquosas, nas diversas etapas do processo, utilizou-se a metodologia convencional de titulação com solução de hidróxido de sódio.

### **4.2.1 - Espectrometria de energia de raios X**

O sistema KEVEX fornece a análise quantitativa de 11 elementos terras-raras com uma rapidez de resposta totalmente

favorável ao controle do processo: cerca de 60 minutos são suficientes para a análise dos elementos terras-raras e do ítrio.

É uma técnica analítica que usa uma fonte de raios  $\gamma$  para induzir fluorescência de raios X. O material irradiado emite raios X característicos dos átomos que o constituem. Os raios X detectados são identificados de acordo com a energia emitida e assim produz-se um espectro denominado "espectro de energia de raios X". Os picos neste espectro estão localizados nas energias correspondentes aos elementos presentes no material. 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. Um exemplo é apresentado na Figura 4.1.

O sistema analítico disponível, Espectrômetro de energia de raios X, fabricação KEVEX, modelo SIGMA X-9050, usa fonte de Amerício 241 como emissor de raios  $\gamma$ . Com esta fonte, elementos de número atômico superior à  $Z = 22$  (titânio) podem ser detectados. O melhor desempenho deste sistema ocorre para os elementos terras-raras, os quais podem ser detectados em concentrações de até  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$  (ppm).

Nos períodos de manutenção do equipamento, muitas vezes prolongados, é necessário a utilização de uma técnica analítica alternativa para a continuidade do programa. No presente trabalho a metodologia mais utilizada foi a espectrofotometria de absorção molecular.

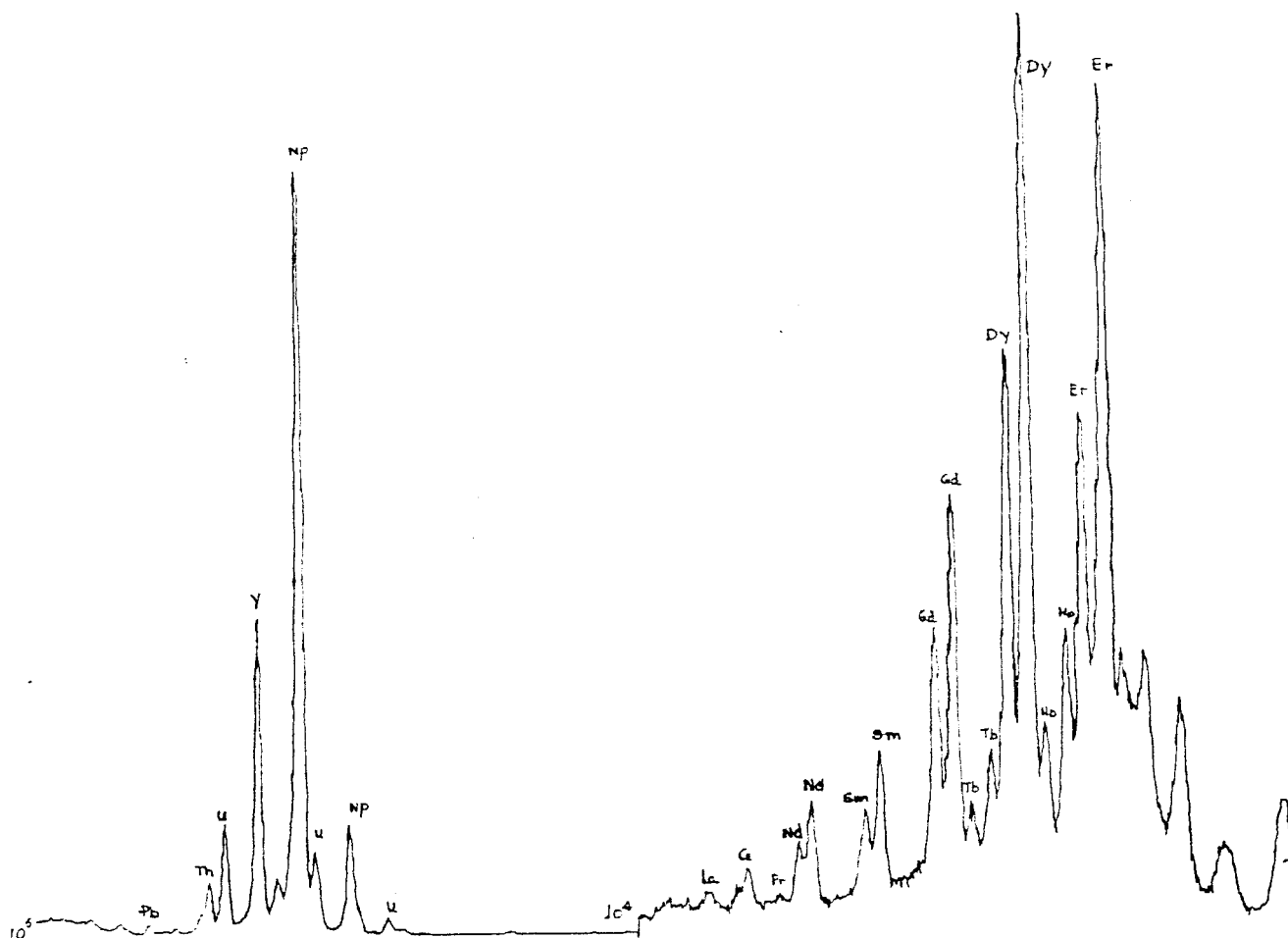


Figura 4.1 - Espectro Característico de uma Amostra de Terras-Raras

#### **4.2.2 - Espectrofotometria de absorção molecular**

Esta metodologia analítica foi intensamente estudada e aperfeiçoada para análise de samário e gadolínio no Laboratório de Processos do CDTN e substituiu com certa vantagem, a determinação destes elementos pelo Kevex, para concentrações superiores à  $1,0 \text{ g/dm}^3$  (g/l).

O equipamento utilizado é um espectrofotômetro da Perkin-Elmer, modelo Coleman 139.

A espectrofotometria de absorção molecular permite uma análise simples e de resposta rápida, que caracteriza samário e gadolínio com grande precisão, quando estes estão livres de interferentes, tais como cério e ferro. Esta técnica foi utilizada nas análises de controle do teste contínuo e na caracterização de amostras aquosas, com teores mais elevados.

#### **4.2.3 - Espectrometria de fluorescência de raios X**

O trabalho desenvolvido com uma solução sintética, isenta de elementos interferentes, facilitou extremamente a determinação de samário e gadolínio por fluorescência de raios X. Esta técnica, bastante conhecida para dosagem de elementos com número atômico superior à 23, foi facilmente adaptada para a matriz estudada e pôde ser utilizada com sucesso na caracterização desses elementos e na comparação de

resultados. Nestas determinações foi usado o modelo 3034 da RIGAKU.

#### 4.3 - Instalação

Para o estudo dos parâmetros de processo foram feitos testes de bancada, com utilização de vidraria convencional de laboratório, ou seja, béqueres, agitadores magnéticos, funis de separação e outros.

Para os testes contínuos foi utilizada uma unidade micropiloto de extração por solventes. Esta unidade constitui-se de uma bateria de misturadores-decantadores compactados da SONAL/POLUX, fabricado em acrílico, com 16 estágios e sistema de acionamento único. O volume de cada misturador é de 12,5 cm<sup>3</sup> e do decantador, de 50 cm<sup>3</sup>. Cada estágio possui controle de interface independente. A capacidade de alimentação utilizada foi da ordem de 350 cm<sup>3</sup>/h.

O bombeamento da alimentação aquosa era feito através de uma bomba peristáltica, fabricada no CDTN, de tamanho 6,35mm (1/4") x 3,18mm (1/8"), acoplada à um redutor de velocidade e motor de corrente contínua com capacidade de 1/4 HP, acionado por um variador de velocidade PIV (POSIVA).

Para a alimentação da fase orgânica e solução ácida de lavagem eram utilizadas bombas dosadoras, marca OMEL, modelo NSP-MG, tipo diafragma, com capacidade de 520 cm<sup>3</sup>/h, adaptadas com válvulas de retenção de mercúrio, acopladas à motor elétrico de corrente alternada com potência de 1/4 CV. Estas bombas fornecem uma elevada precisão, garantindo fluxos constantes, propiciando uma maior estabilidade do processo.

#### **4.4 - Metodologia Experimental**

Os trabalhos experimentais foram iniciados pela construção de curvas de equilíbrio, feitas à partir de soluções puras de samário e gadolínio e extratantes organofosforados.

Em seguida foram estudadas algumas das variáveis que atuam no processo de extração quais sejam: tempo de extração e acidez da fase aquosa, através de ensaios de bancada.

À partir das condições definidas em laboratório, foram realizados os ensaios contínuos de extração e lavagem, na unidade micropiloto de misturadores-decantadores. Nestes ensaios, o número total de estágios foi mantido em 12 e variou-se o número de estágios de cada etapa, a relação de alimentação-O/A, a acidez da fase aquosa de lavagem e o nível de saponificação do extratante. Utilizou-se a metodologia convencional, que consiste na variação de um fator de cada vez, definido em função do resultado obtido no teste



anterior, visando atingir uma condição ótima de separação do par samário-gadolínio.

#### 4.4.1 - Dados de equilíbrio

Foram construídas três isotermas de extração, uma com cada extratante, utilizando-se a metodologia de contactações sucessivas, qual seja: a fase orgânica é carregada através de contactações sucessivas com solução aquosa de alimentação, sob condições constantes. De modo similar, a solução aquosa efluente da primeira contactação é esgotada após várias extrações com soluções orgânicas isentas de samário e gadolínio. As concentrações destes elementos em ambas as fases são determinadas, após atingido o equilíbrio.

Os solventes orgânicos foram utilizados tal qual, ou seja, sem a etapa de pré-tratamento com solução de carbonato e regeneração ácida, que geralmente é feita com a finalidade de eliminar monoácidos solúveis.

Nos ensaios, foram mantidos constantes os seguintes parâmetros:

- concentração do extratante - 1M
- relação de fases (O/A) - 4/1
- tempo de contactação - 10 min
- acidez da solução alimentação - 0,1 N

As concentrações dos elementos terras-raras na solução aquosa de alimentação eram: 53,1 g/l de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e 27,3 g/l  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Posteriormente foi necessário obter dados de equilíbrio para uma solução de alimentação mais diluída, que seria utilizada nos trabalhos seguintes. Nesta solução as concentrações destes elementos eram: 25 g/l  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e 12 g/l de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

#### **4.4.2 - Estudo do efeito da acidez e da cinética de extração de terras-raras**

Foram realizados diversos ensaios variando a acidez da fase aquosa inicial e de equilíbrio. O pH foi ajustado com a adição de solução de hidróxido de amônio 3M. Nestes ensaios manteve-se o tempo de contactação das fases em 5 minutos, baseado em informações de literatura<sup>(21)</sup>, e a relação de fases - O/A igual a 2. Para ajuste do pH de equilíbrio é necessário que se faça a saponificação do extratante com uma base, no caso foi utilizada solução de hidróxido de amônio 3M, adicionada sobre o extratante, sob agitação.

O controle da relação de saponificação é extremamente rigoroso e varia para cada solvente. De modo contrário, pode provocar a precipitação de terras-raras na fase orgânica, durante a extração, com conseqüente formação de emulsão.

Foram feitos testes variando a relação de saponificação de 0 à 10%, ou seja, a relação entre o volume de hidróxido de

amônio 3M e da fase orgânica, com conseqüente variação na acidez de equilíbrio, para cada extratante.

Após definir as condições de acidez mais favoráveis à reação de extração, foi feito o estudo da cinética de extração dos reagentes organofosforados, citados na tabela IV.2, variando o tempo de contactação das fases de 0,5 à 10 minutos.

#### 4.4.3 - Ensaios contínuos de extração/lavagem

A Figura 4.2 mostra o fluxograma esquemático do circuito de extração-lavagem utilizado nos testes contínuos, realizados na unidade micropiloto de misturadores decantadores. Nesta figura são mostrados 3 estágios de extração e 9 estágios de lavagem, que foi uma das condições de processo estudada.

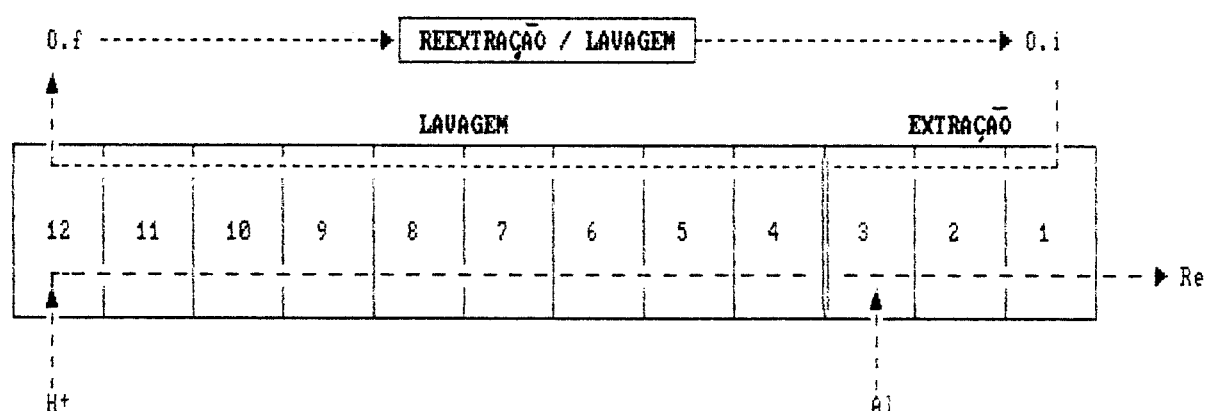


Figura 4.2 - Fluxograma Esquemático do Processo de Extração e Lavagem

Na etapa de extração, os fluxos de solução aquosa contendo samário e gadolínio e de orgânico regenerado, livre dos elementos terras-raras, foram alimentados em contra-corrente. O orgânico, carregado preferencialmente com o gadolínio, percorria os estágios de lavagem em contra-corrente com a solução diluída de ácido clorídrico, onde era feita uma reextração preferencial do samário. Este fluxo aquoso se misturava à alimentação, constituindo a fase aquosa da etapa de extração.

Para garantir a estabilidade da operação, as vazões de alimentação aquosa e orgânica eram controladas de 30 em 30 minutos através de um sistema de medição indireta. Este sistema consiste de um tubo graduado instalado em paralelo com o reservatório de alimentação, ligado por uma válvula de 3 vias, que permite a leitura do volume alimentado sem interrupção do fluxo.

As amostragens dos produtos de saída, refinado (Re) e orgânico carregado (Of), também eram feitas de 30 em 30 minutos, após 3 à 4 h do início da corrida, quando já se considerava que o equilíbrio nos estágios havia se estabelecido.

A caracterização química dos elementos terras-raras e a determinação de acidez eram feitas para confirmação da estabilidade do sistema e balanço de massas.

Ao término do teste eram tomadas amostras de todos os estágios e caracterizados os principais constituintes.

Os testes contínuos foram realizados inicialmente com o ácido fosfórico-D2EHPA. Tendo sido definida uma condição satisfatória para este sistema, foi estudada a separação samário-gadolínio com ácido fosfônico e, posteriormente, com ácido fosfínico.

#### **4.4.4 - Ensaios contínuos de extração/lavagem/reextração**

Tendo sido definidas as melhores condições de extração e lavagem para separação de samário e gadolínio, com os reagentes ácidos fosfórico e fosfônico, foi montado o circuito completo de extração, lavagem e reextração para determinar as demais condições de obtenção destes elementos. Os testes foram feitos com cinco estágios de reextração e utilizou-se ácido clorídrico 5N como solução reextratante.

A Figura 4.3 mostra o fluxograma esquemático do circuito de extração lavagem e reextração. A fase orgânica carregada preferencialmente com gadolínio, efluente da etapa de lavagem, alimentava a etapa de reextração, onde os elementos terras-raras eram extraídos pela solução de HCl. O efluente orgânico livre destes elementos, reciclava no sistema, após passar por uma etapa de lavagem com água, em duas contactações mantendo  $O/A = 1$ .

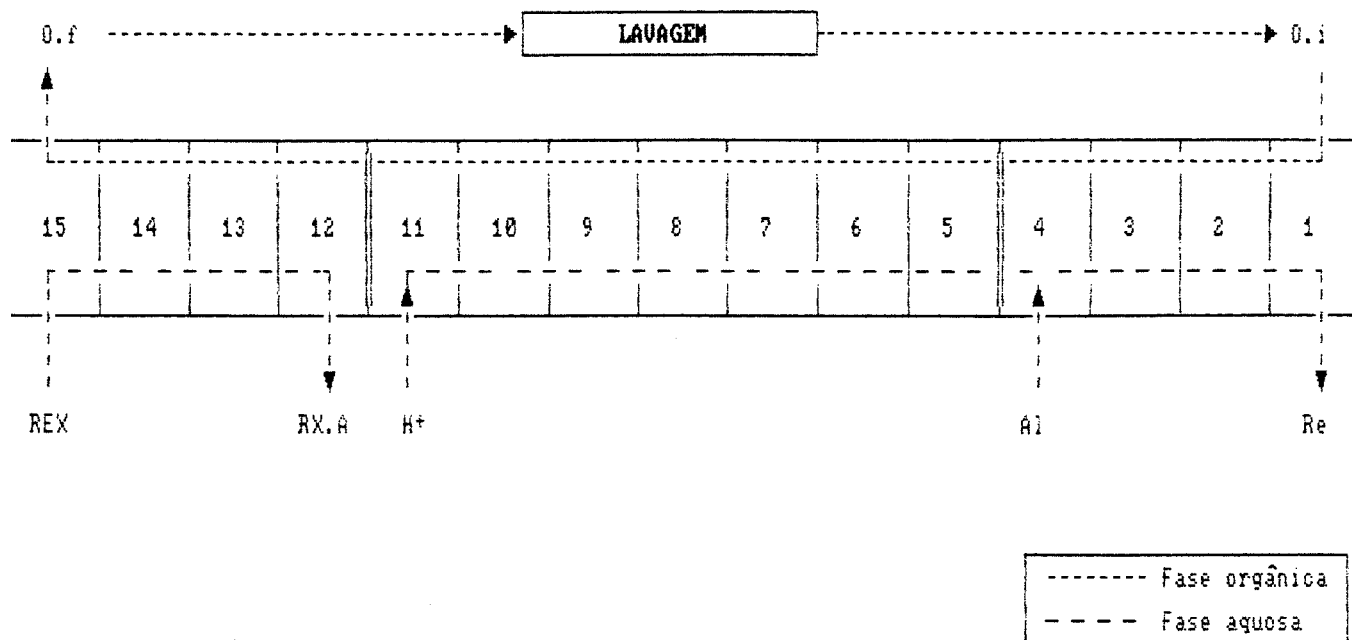


Figura 4.3 - Fluxograma Esquemático do Processo de Extração,  
Lavagem e Reextração

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo é feita a apresentação e análise dos resultados obtidos nos ensaios de laboratório e nos testes contínuos de extração, lavagem e reextração, realizados na unidade micropiloto de extração por solventes.

### **5.1 - Ensaios Descontínuos de Extração**

A seguir são apresentadas as curvas de equilíbrio para os sistemas estudados e os resultados obtidos no estudo das variáveis: acidez da fase aquosa de alimentação, saponificação do solvente e cinética de extração.

#### **5.1.1 - Dados de equilíbrio**

Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados nas Figuras 5.1 à 5.3, através das isotermas de extração de cada solvente.

A finalidade destes ensaios foi conhecer melhor os sistemas de extratantes e o comportamento dos metais samário e gadolínio frente à estes sistemas. O objetivo principal foi o levantamento de dados de equilíbrio que seriam utilizados em um modelo termodinâmico, à partir do qual ter-se-ia informações de grande valia para o processo, tais como: número de estágios, estágio de alimentação e outros.

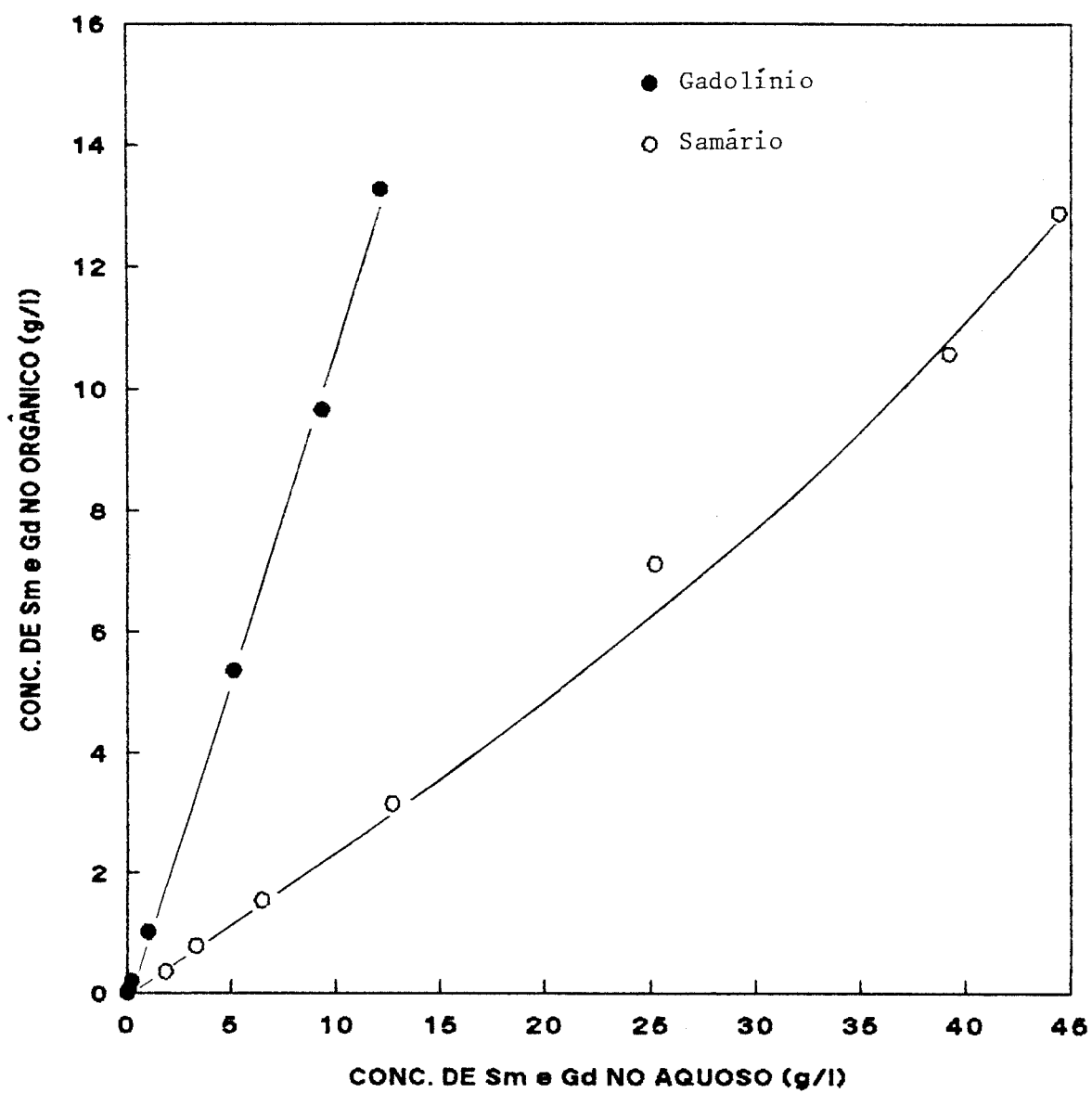


Fig. 5.1 : Isoterma de Extração-Sistema  
Sm e Gd / D2EHPA.



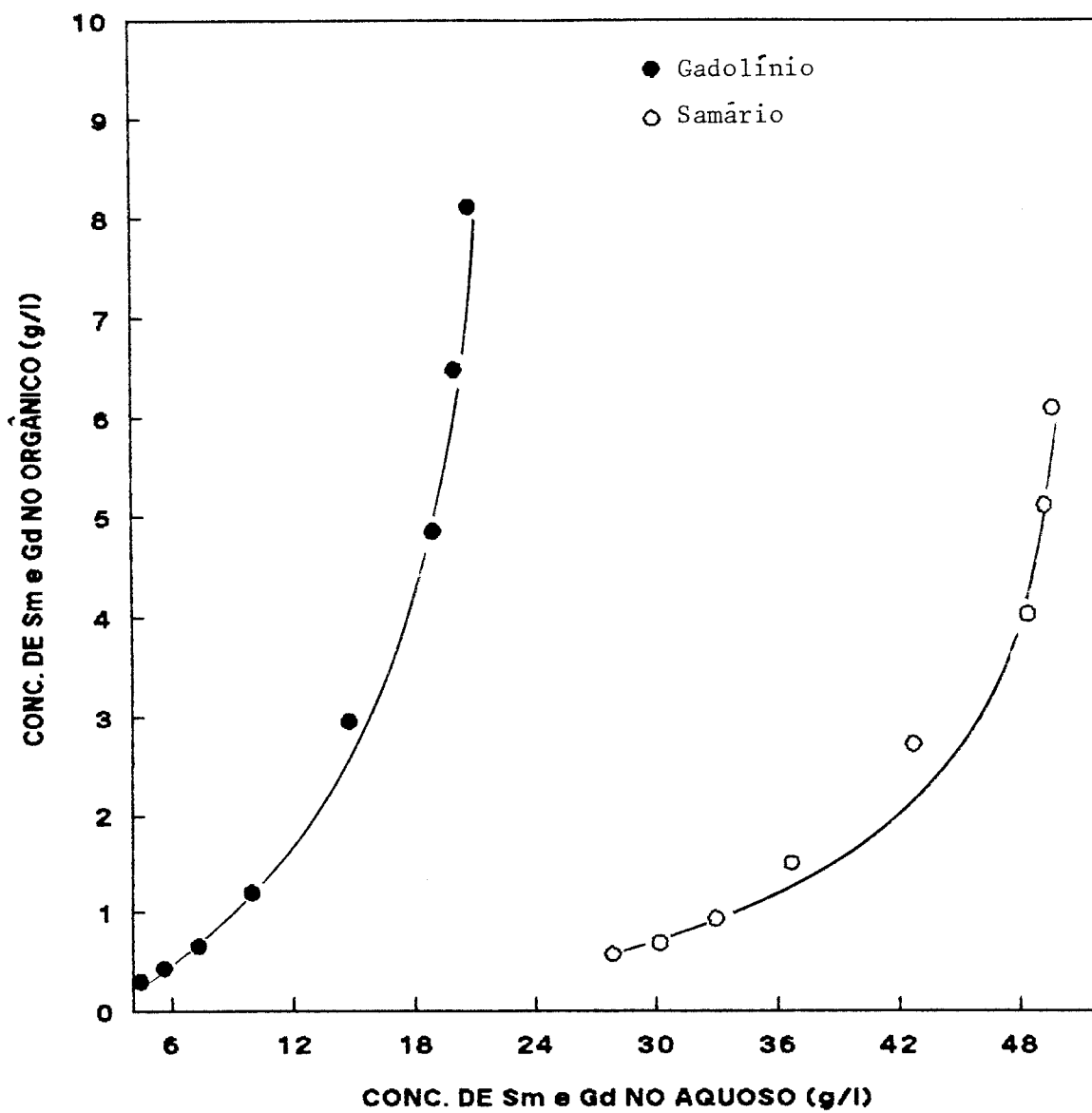


Fig. 5.2 : Isoterma de Extração-Sistema Sm e Gd / IONQUEST 801.

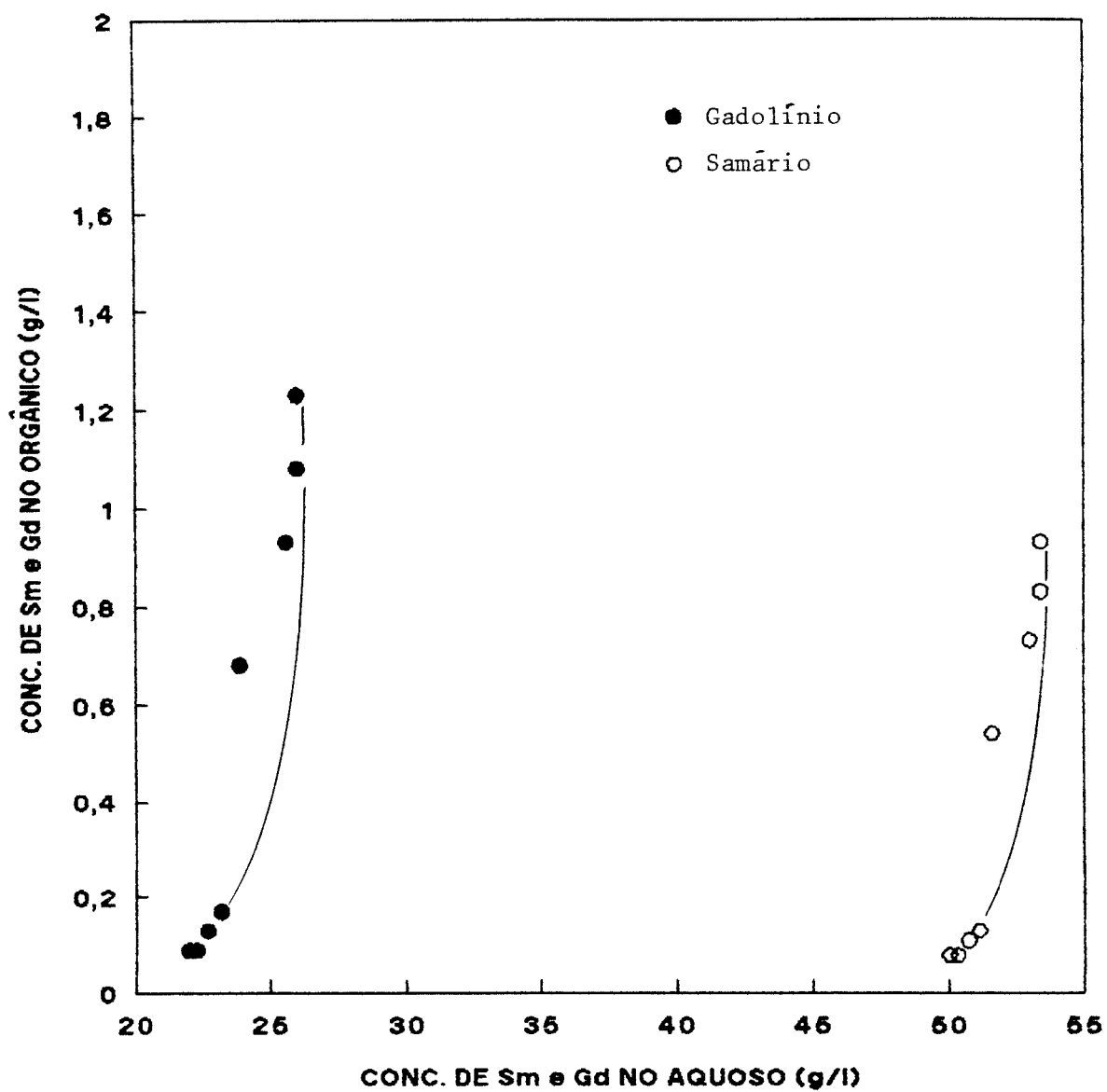


Fig. 5.3 : Isotherma de Extração\_Sistema Sm e Gd / CYANEX 272.

Confirmando a literatura<sup>(2,7,21)</sup>, observa-se que, para todos os extratantes utilizados, a extração é maior para o elemento de maior número atômico, no caso o gadolínio. Os resultados das figuras 5.1 à 5.3 mostram também que, nas condições experimentais, ou seja, sem pré-tratamento do solvente, a extração ocorre na seguinte ordem decrescente:

FOSFÓRICO > FOSFÔNICO > FOSFÍNICO.

O pH de equilíbrio apresentou uma variação significativa durante a execução dos testes, em consequência da liberação de ions  $H^+$ , decorrente da reação de troca iônica, principalmente para os extratantes fosfórico e fosfônico, o que pode ser observado nas Tabelas A.1 à A.3, no Anexo I. Para estes extratantes a extensão da reação de extração foi maior. Nas condições estudadas, praticamente não houve extração com CYANEX (Figura 5.3).

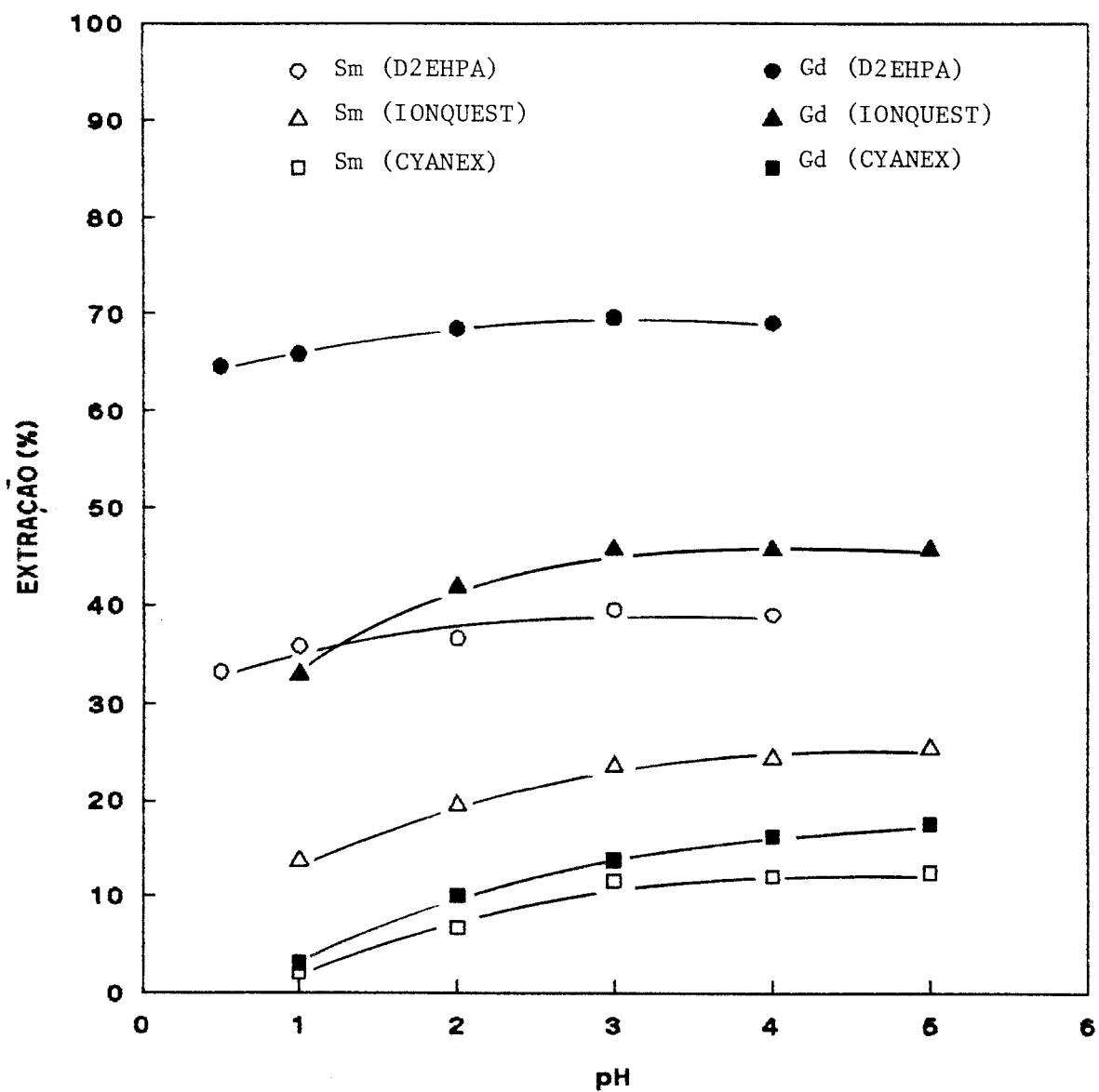
Posteriormente, verificou-se que a solução aquosa de alimentação estava com uma concentração de terras-raras acima da condição real que seria obtida no processo com o licor proveniente da NUCLEMON, para o qual pretende-se aplicar os resultados deste estudo. Desta forma, foram obtidos pontos de equilíbrio para o D2EHPA, à partir de uma solução mais diluída. Nestes ensaios foi utilizado o D2EHPA pré-tratado, com objetivo de extrair os mono-ácidos solúveis presentes neste extratante e manter o pH de equilíbrio aproximadamente constante. Estes dados estão apresentados na Tabela A.4

(Anexo I) e foram utilizados em um modelo termodinâmico desenvolvido para o sistema  $\text{SmCl}_3/\text{GdCl}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}-1\text{M D2EHPA}^{(27)}$ , que forneceu subsídios ao estabelecimento das condições operacionais dos testes contínuos. Nesta tabela também são mostrados os coeficientes de extração para o samário e gadolínio, codificados  $E_{\text{Sm}}$  e  $E_{\text{Gd}}$ , e o fator de separação destes elementos -  $\beta_{\text{Gd-Sm}}$ , que se manteve próximo de 3,7, bem como o pH de equilíbrio, que permaneceu em torno de 0,3.

#### 5.1.2 - Efeito do pH da solução aquosa de alimentação na extração de samário e gadolínio

Na Figura 5.4 estão ilustradas as curvas de variação da % de extração em função do pH da solução de alimentação. Observa-se que há um ligeiro aumento na % de extração quando se eleva o pH. Esta influência não foi significativa considerando que a acidez final (pH de equilíbrio) permaneceu praticamente inalterada para cada extratante, ou seja, a adição de hidróxido, para o ajuste do pH inicial foi insuficiente para neutralizar os ions  $\text{H}^+$  liberados na reação que ocorre durante a extração. Sendo assim, a acidez atinge níveis mais elevados que dificultam a extensão da reação, principalmente para os ácidos fosfônico e fosfínico.

A Figura 5.4 confirma os resultados anteriores ou seja: O D2EHPA é um extratante mais efetivo que o IONQUEST e este



**Fig. 5.4 :Influência do pH Inicial na Extração de Sm e Gd com Diferentes Extratantes.**

superior ao CYANEX, quando são utilizados sem nenhum pré-tratamento.

As Tabelas A.5 à A.7, no Anexo I, apresentam estes resultados, bem como os coeficientes de extração de cada elemento e o fator de separação obtido em cada teste.

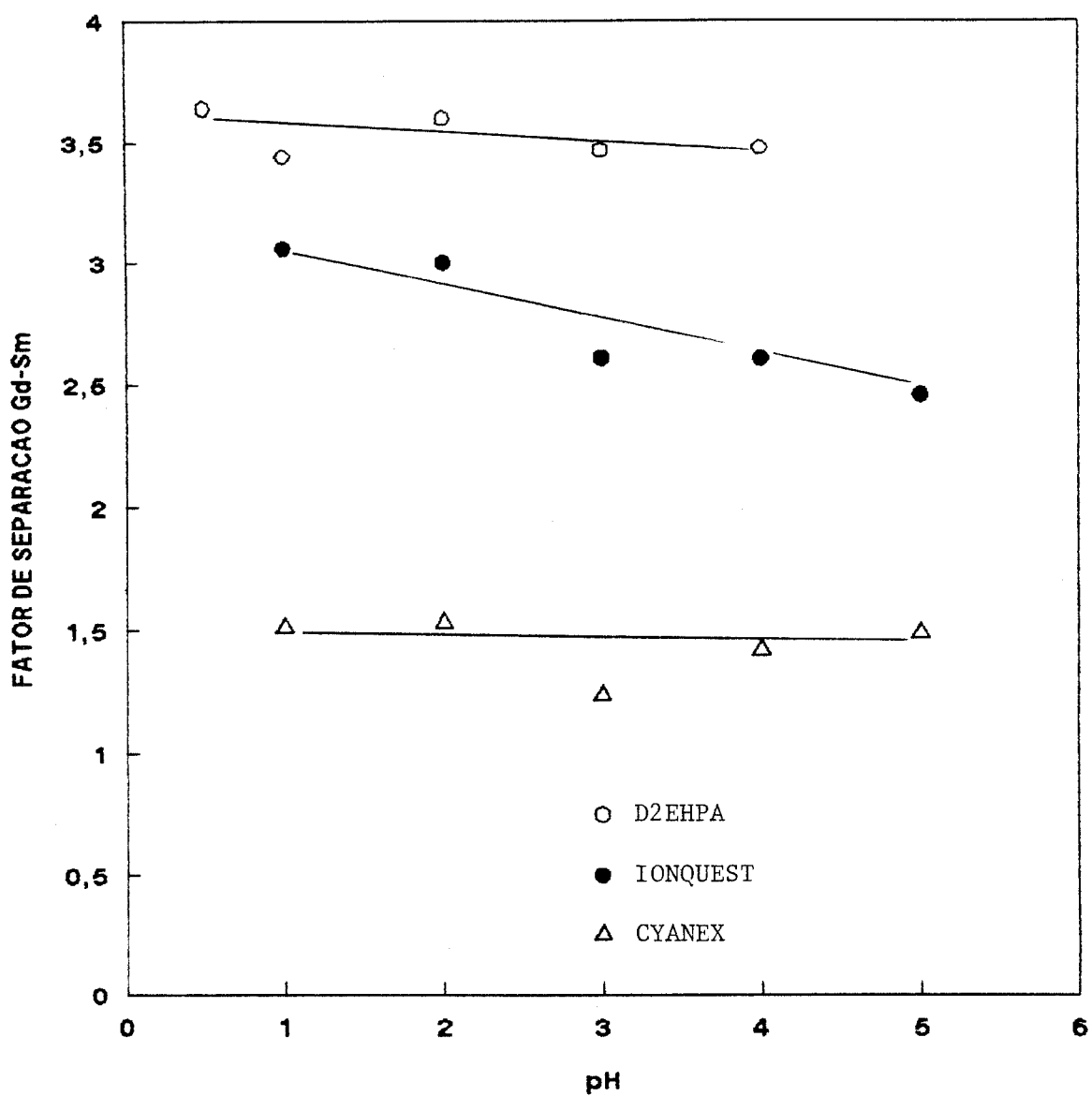
Observou-se que os valores médios do pH de equilíbrio, nas condições estudadas foram:

- D2EHPA - 0,17
- IONQUEST - 0,51
- CYANEX - 1,22

Na Figura 5.5 foram plotados os fatores de separação de samário e gadolínio obtidos com os extratantes estudados. O D2EHPA apresentou o maior fator de separação, em torno de 3,5, superior ao Ionquest, cerca de 2,6. Estes resultados são coerentes com os encontrados na literatura<sup>(10)</sup>. O fator de separação encontrado para o CYANEX próximo de 1,5, é muito baixo para se conseguir uma separação efetiva entre samário e gadolínio.

### **5.1.3 - Efeito da saponificação do extratante**

Durante a extração de terras-raras, há um aumento de acidez da fase aquosa em consequência da liberação dos íons  $H^+$  pela reação de troca iônica (eq. 3.1). A saponificação é feita com



**Fig. 5.5 : Influencia do pH Inicial Sobre o Fator de Separação de Gd-Sm com Diferentes Extratantes.**

o objetivo de diminuir esta acidez, controlando o PH do sistema, de modo à favorecer a extração, o que não é possível somente com ajuste da acidez da solução de alimentação.

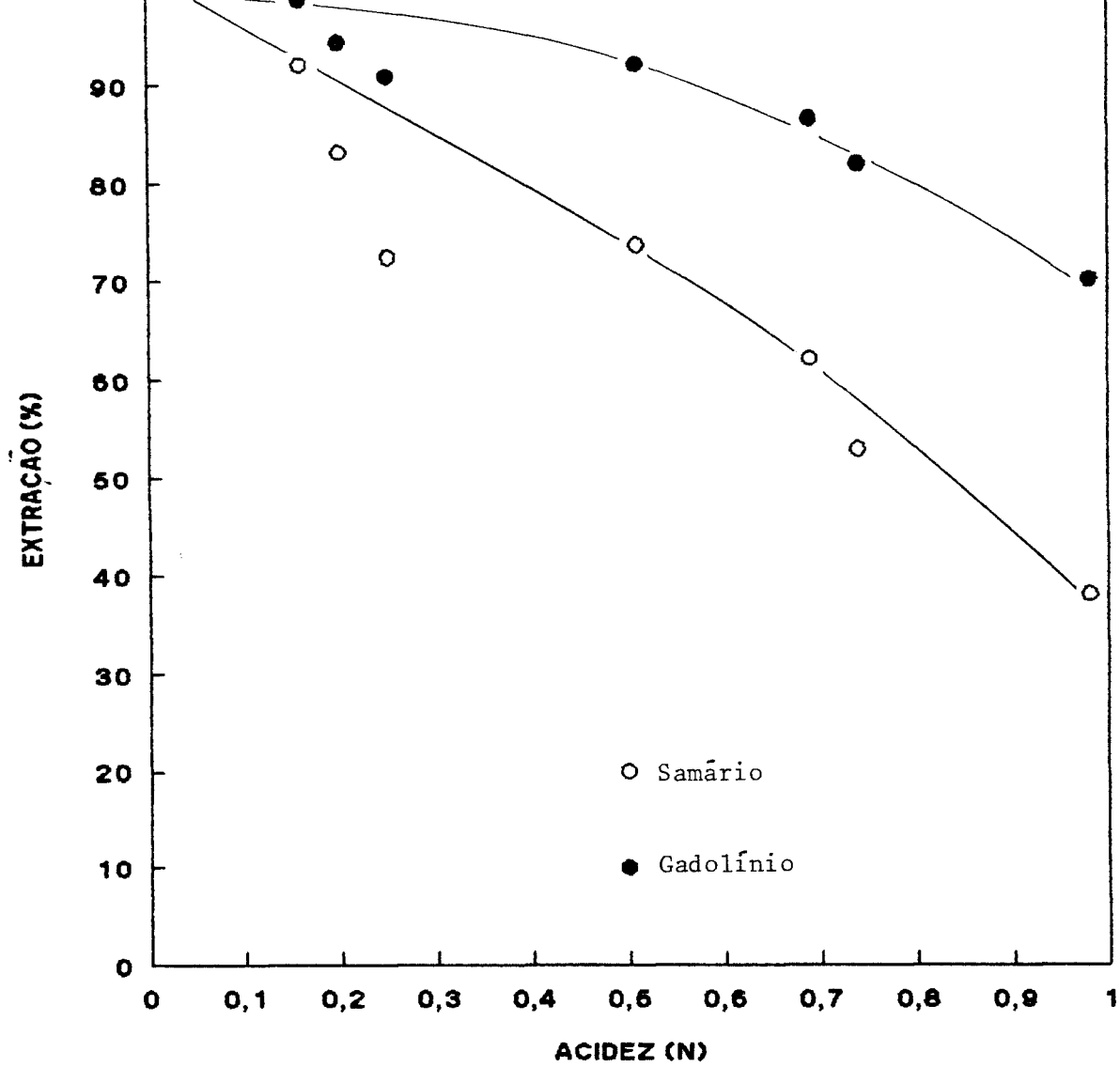
Nas Figuras 5.6 à 5.8 é mostrada a influência da acidez de equilíbrio na extração de samário e gadolínio, para cada extratante. A variação do fator de separação nestes testes é apresentada na Figura 5.9. As Tabelas A.8 e A.10, no Anexo I apresentam as percentagens de extração de samário e gadolínio, os coeficientes de extração e fator de separação destes elementos para níveis de saponificação do solvente variando de 0 a 10% e conseqüentemente diferentes níveis de acidez.

Verifica-se que a percentagem de extração diminui sensivelmente com o aumento da acidez, para os três extratantes estudados e mais acentuadamente para o CYANEX.

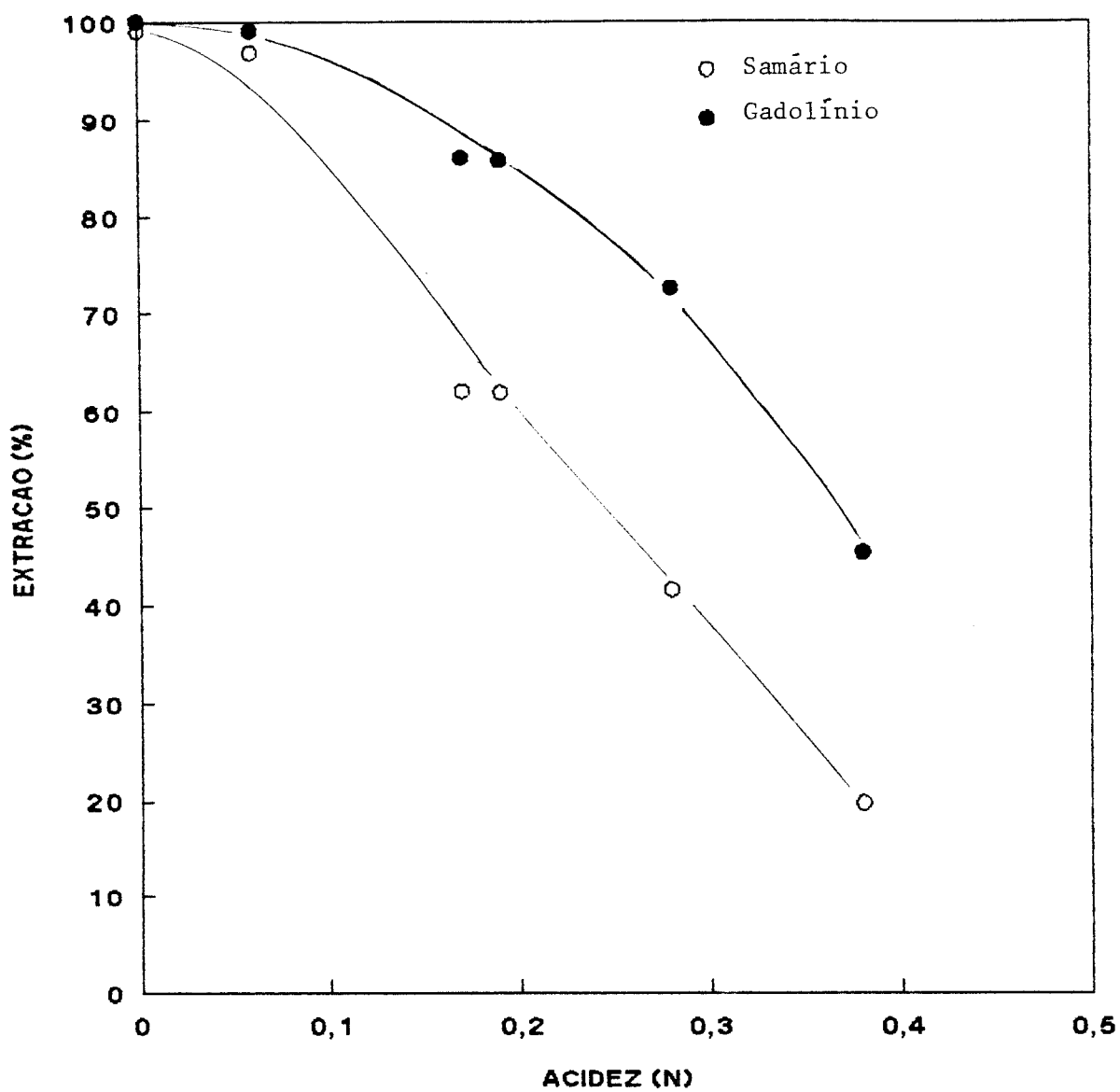
Nas condições estudadas, para que haja uma extração efetiva de samário e gadolínio pelos extratantes fosforados, a acidez de equilíbrio deve se manter nos seguintes níveis:

- D2EHPA            - 0,1 a 1,0N      (pH: 1,0 - 0)
- IONQUEST 801 - 0,05 a 0,3N    (pH: 1,3 - 0,5)
- CYANEX 272      - 0,01 a 0,02N    (pH: 2,0 - 1,7)

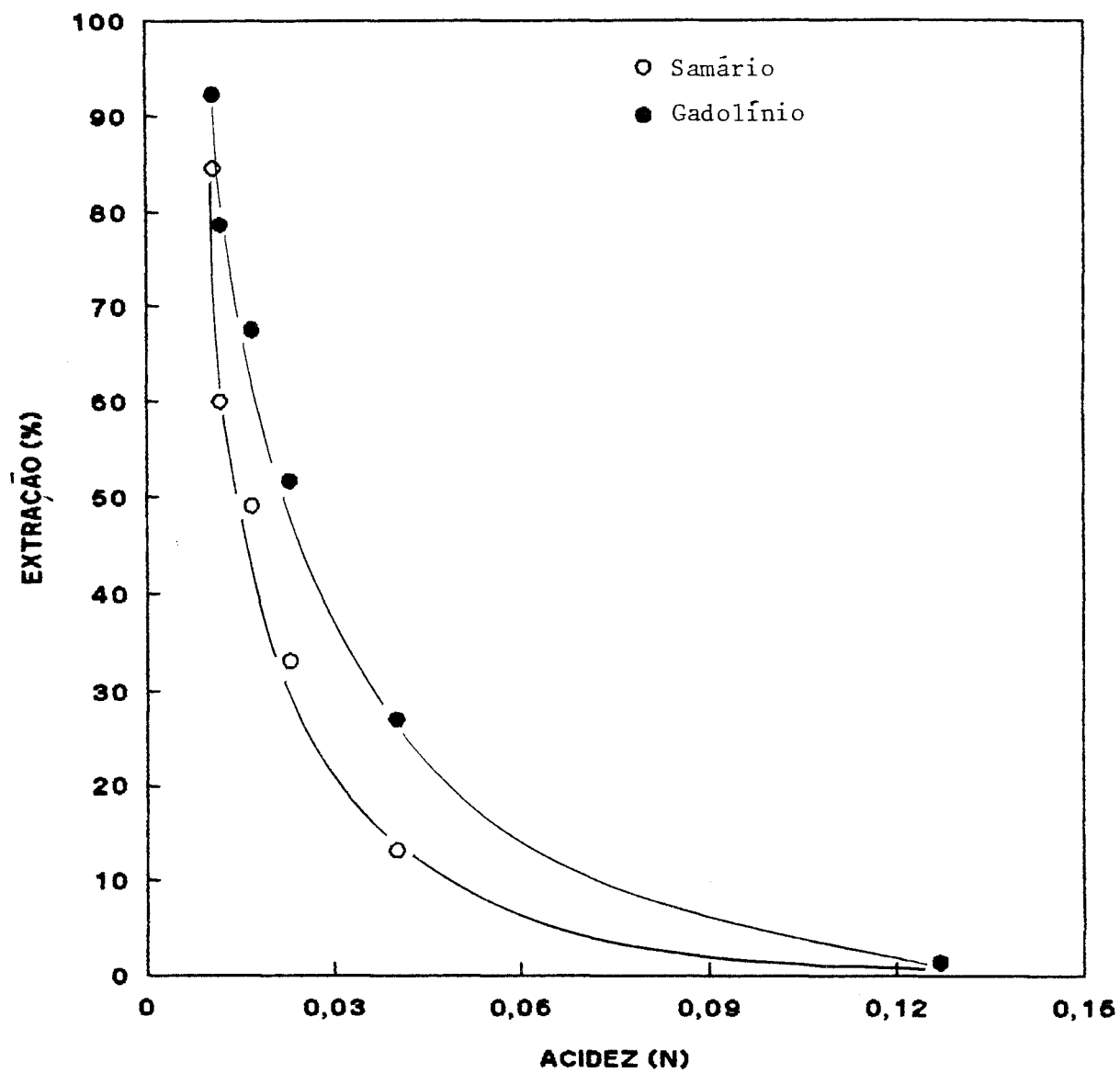




**Fig. 5.6 : Influência da Acidez de Equilíbrio na Extração de Sm e Gd com D2EHPA.**



**Fig. 5.7 : Influencia da Acidez de Equilíbrio na Extração de Sm e Gd com IONQUEST 801.**



**Fig. 5.8 : Influência da Acidez de Equilíbrio na Extração de Sm e Gd com CYANEX 272.**

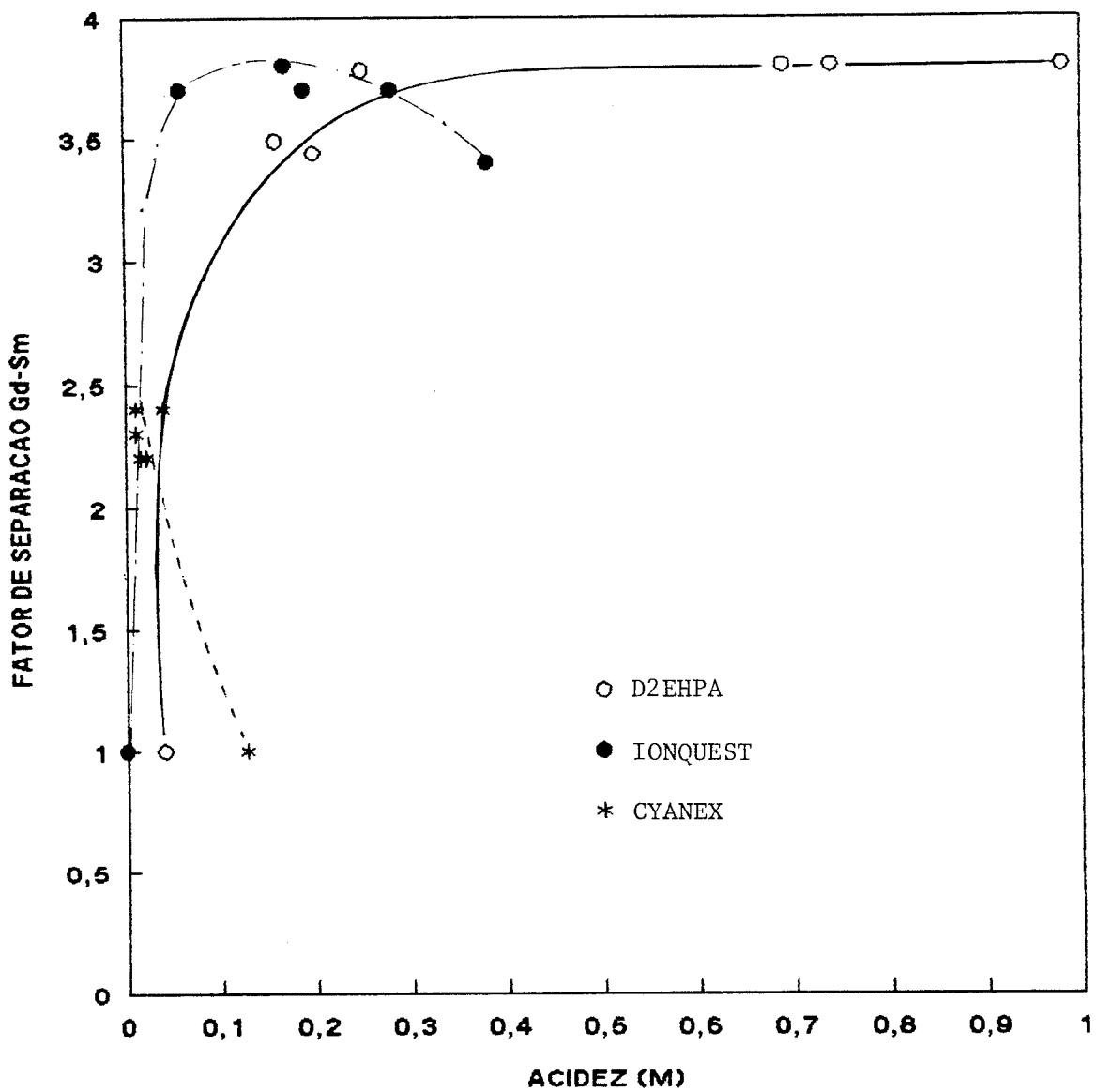


Fig. 5.9 : Influencia da Acidez no Fator de Separação de Gd-Sm com Diferentes Extratantes.

Portanto, torna-se necessário saponificar os extratantes fosfônico e fosfínico para se atingir a condição de acidez favorável à reação de troca catiônica, durante a extração, aumentando o fator de separação de gadolínio e samário. O ácido fosfórico é utilizado tal qual.

Nas condições estudadas, quando se mantém a acidez de equilíbrio na faixa mais favorável para cada extratante, os fatores de separação para samário e gadolínio são:

- D2EHPA - 3,8
- IONQUEST 801 - 3,7
- CYANEX 272 - 2,3

#### **5.1.4 - Cinética de extração**

Para dimensionamento da capacidade dos misturadores-decantadores é fundamental que se conheça o tempo mínimo para se estabelecer o equilíbrio da reação de extração. E foi com este objetivo que foram traçadas as curvas de cinética para os solventes estudados.

As Figuras 5.10 à 5.12 mostram a variação da extração de samário e gadolínio com o tempo de contactação das fases. Os resultados destes ensaios estão apresentados em detalhe nas Tabelas A.11 à A.13, no Anexo I. Observa-se que o tempo para se atingir o equilíbrio de extração dos elementos terras-

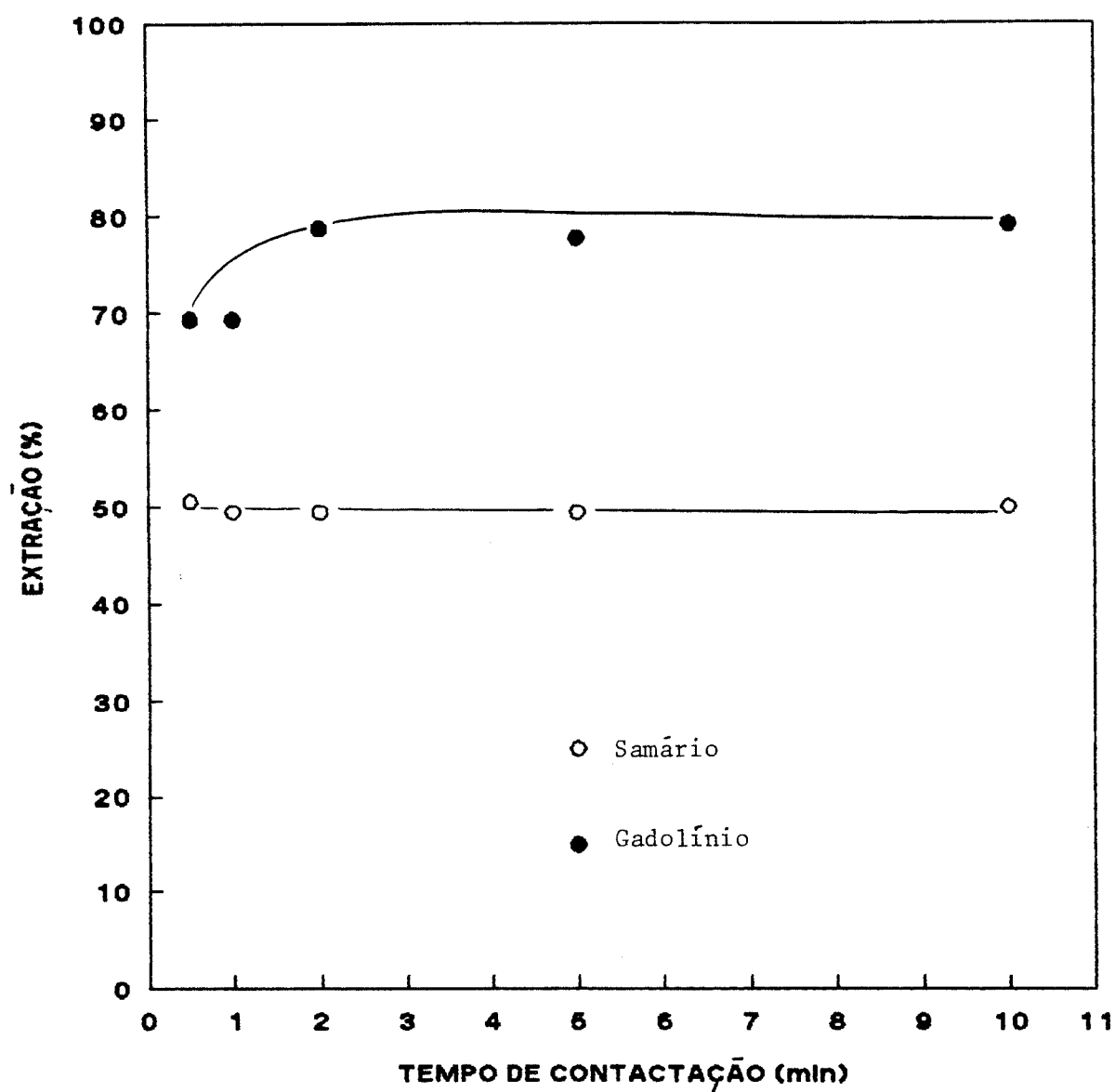


Fig. 5.10 : Cinética de Extração de Sm e Gd com D2EHPA.

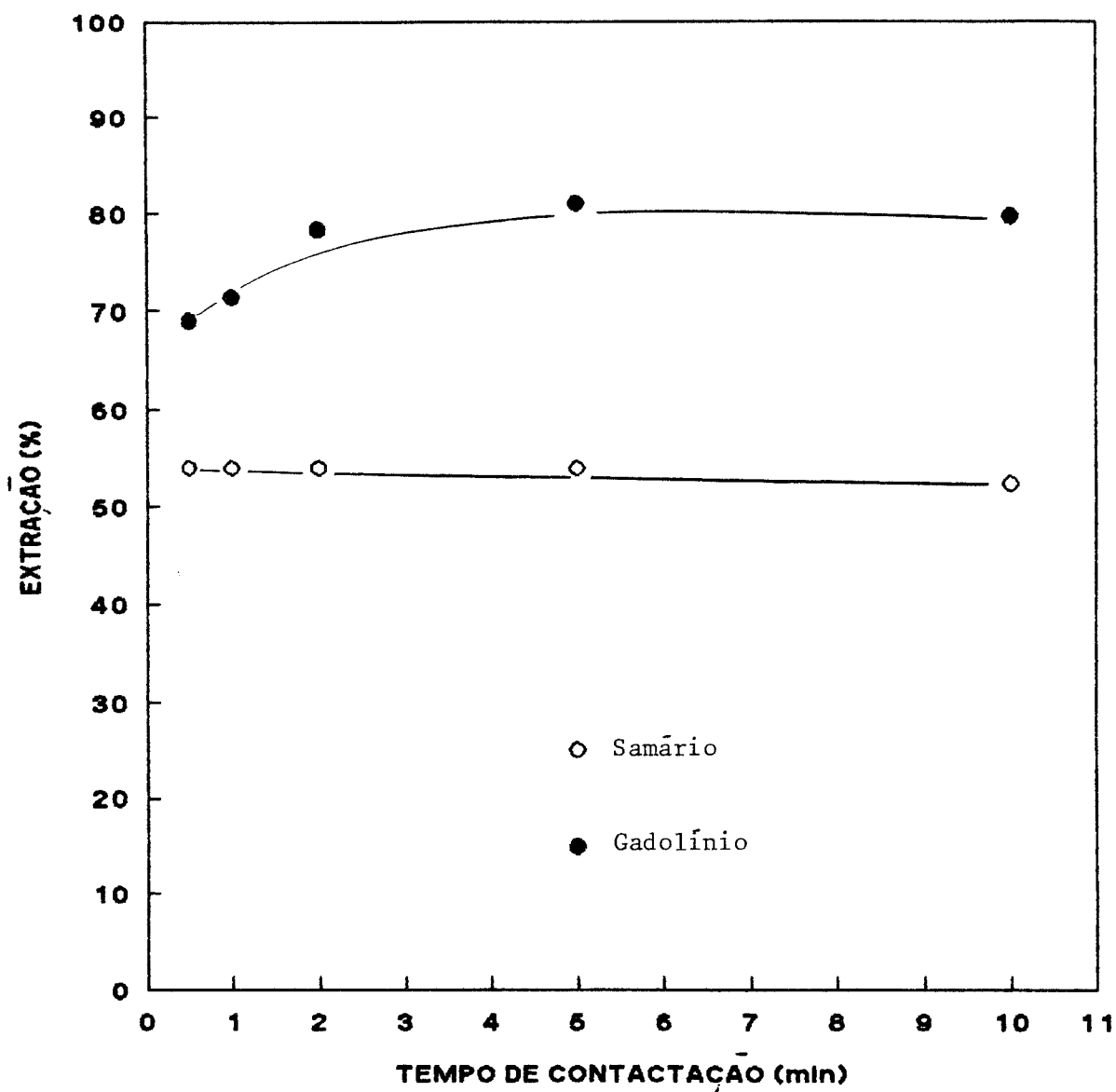


Fig. 5.11 : Cinética de Extração de Sm e Gd com IONQUEST 801.

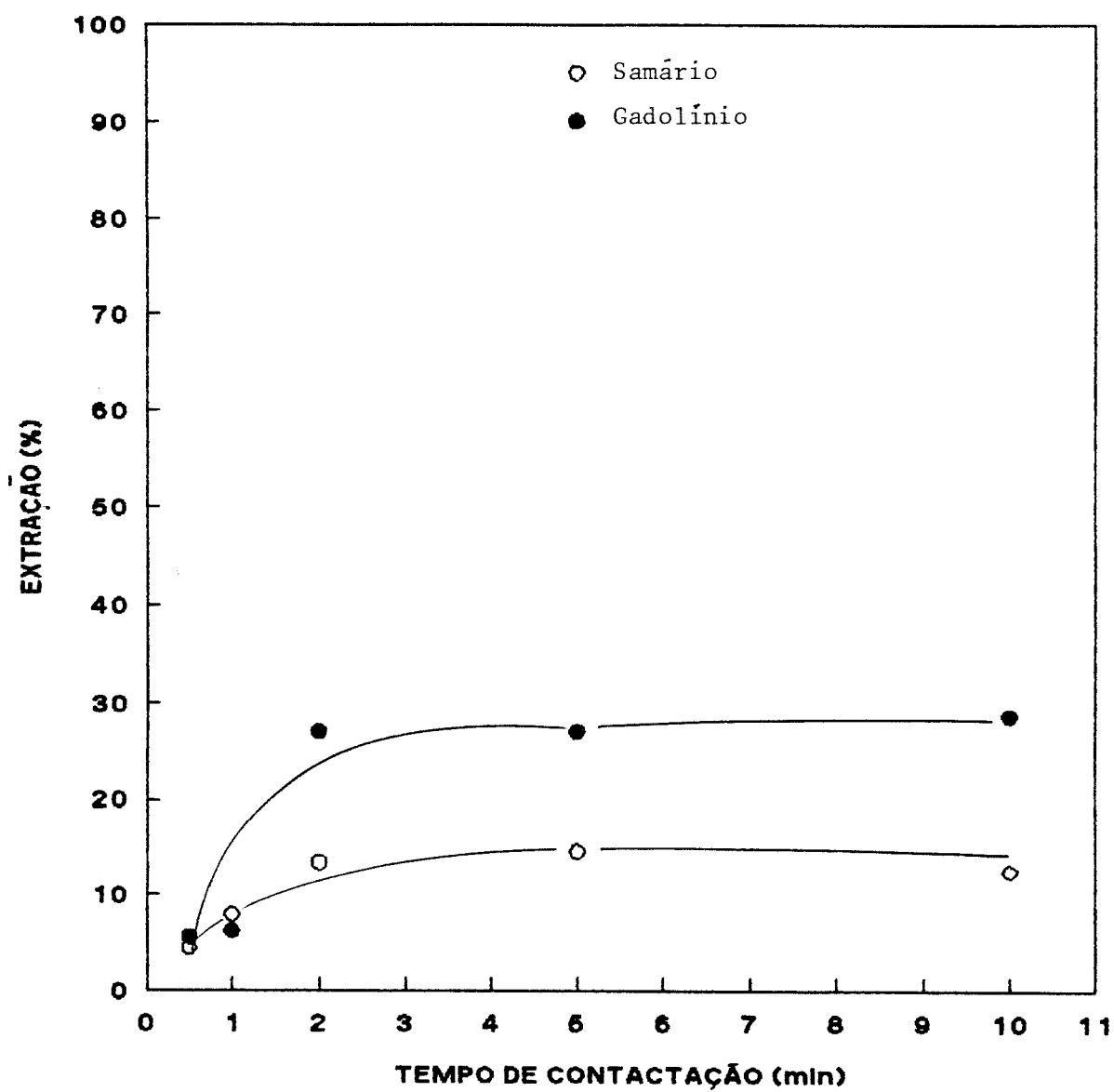


Fig. 5.12 : Cinética de Extração de Sm e Gd com CYANEX 272.



raras com estes solventes organofosforados é bastante rápida e é maior para o samário. O equilíbrio de extração é atingido com menos de cinco minutos.

A variação dos fatores de separação Gd-Sm para os três solventes com o tempo de reação é apresentado na Figura 5.13. Observa-se que após se atingir o equilíbrio, os fatores de separação se mantêm nos níveis já mencionados.

## 5.2 - Ensaios Contínuos de Extração e Lavagem

Os ensaios foram realizados utilizando-se uma amostra aquosa contendo 0,3M de HCl e concentrações dos elementos terras-raras da ordem de 26 g/l de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e 13 g/l de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . A pequena variação da concentração destes elementos na solução alimentação era consequência de um novo preparo, quando se reaproveitava os produtos precipitados dos ensaios anteriores. A concentração do extratante foi mantida em 1M.

À partir dos dados levantados nos ensaios descontínuos de laboratório, foi possível definir uma condição inicial para os ensaios contínuos de extração e lavagem com cada extratante. No processo com D2EHPA foi utilizado o modelo termodinâmico proposto por Cabral<sup>(27)</sup>. Neste modelo, os efeitos das variáveis foram avaliados usando uma programação fatorial de quatro fatores e dois níveis. As variáveis independentes utilizadas eram: estágio de alimentação, acidez

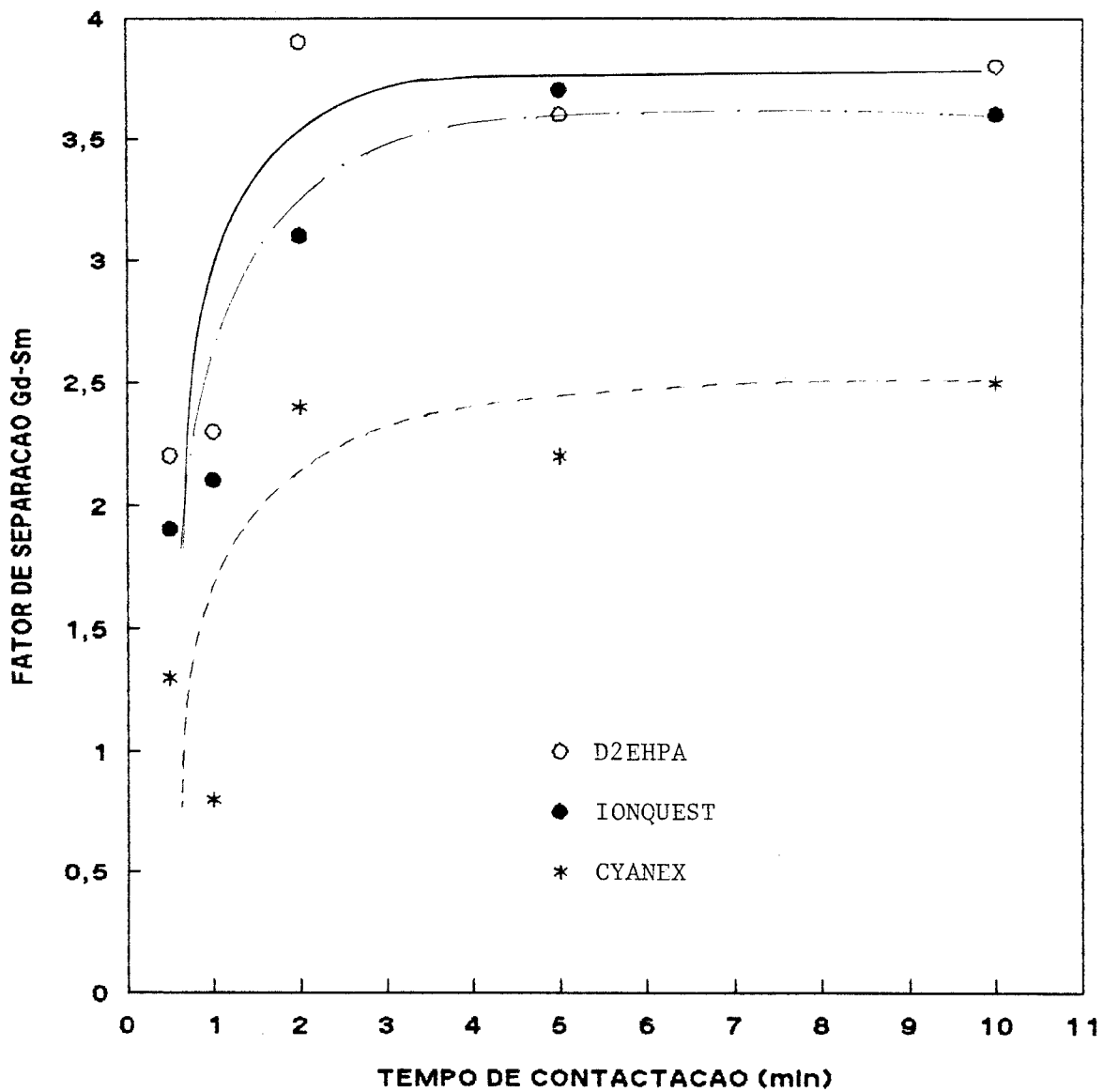


Fig. 5.13 : Influencia do Tempo de Contactacao no Fator de Separacao de Gadolinio e Samario.

da solução de lavagem, acidez da solução de alimentação e relação de alimentação - O/A. A melhor condição destes parâmetros eram fornecidas, a partir da pureza e rendimentos de separação desejados para os produtos de samário e gadolínio.

Em cada ensaio eram feitas pequenas alterações nas variáveis: relação de alimentação O/A, acidez da solução de lavagem e número de estágios, em função do resultado obtido no teste anterior. As condições foram direcionadas na busca de uma eficiência máxima de separação dos dois elementos, de forma à maximizar o teor de gadolínio no orgânico efluente e o teor de samário no refinado.

Manteve-se um tempo de residência nos misturadores entre 2 e 3 minutos, que é o mínimo necessário para que se atinja o equilíbrio de extração. Um aumento neste tempo levaria à redução das vazões à valores que poderiam comprometer a estabilidade da planta.

### **5.2.1 - Ensaio com D2EHPA**

Foram realizadas sete corridas com este extratante. Cada teste foi codificado pela letra D seguida pelo número de corrida, numa sequência de 1 à 7.

Os dois primeiros ensaios foram importantes no sentido de identificar problemas operacionais e treinar o pessoal técnico envolvido na operação; os demais foram suficientes para se conhecer o sistema e atingir as condições necessárias de separação do par samário-gadolínio.

A Tabela V.1 apresenta as condições experimentais mantidas nos ensaios D3 à D7. O ensaio D3 foi realizado com uma relação de alimentação-O/A maior, e nos ensaios seguintes variou-se a acidez da solução de lavagem. As demais condições estão apresentadas no Anexo II. Em todos os testes foram mantidos três estágios de extração e nove de lavagem, exceto no teste D7, em que o número de estágios de extração e de lavagem foi alterado para quatro e sete, respectivamente. O aumento do número de estágios de extração iria, de certa forma, compensar a diminuição da extração provocada pelo aumento da acidez, que, por outro lado, favorece a reextração seletiva do samário, na etapa de lavagem.

A acidez da fase aquosa dos estágios de extração e lavagem das corridas D5 e D7 estão apresentadas na Tabela A.14, Anexo I. Observa-se que a variação de acidez nos estágios é mínima.

**Tabela V.1 - Condições Experimentais dos Ensaios Contínuos de Extração-Lavagem com D2EHPA**

Teste	Relação de alimentação O/A		Acidez da Sol. Lavagem
	Extração	Lavagem	
D3	4/1	2/1	0,75 N
D4	3/1	3/2	0,75 N
D5	3/1	3/2	1,0 N
D6	3/1	3/2	0,9 N
D7	3/1	3/2	1,2 N

As Figuras 5.14 a 5.17 mostram o perfil de concentração de samário e gadolínio em cada estágio, para os testes D4 a D7, que foram os mais representativos. Os resultados correspondentes estão nas Tabelas A.15 à A.18, no Anexo I.

Observa-se que as concentrações de ambos os elementos atingem um máximo no estágio de alimentação da fase aquosa (estágio E3). Nos estágios seguintes de extração (E2 e E1), há uma redução do teor de gadolínio e Samário nas fases aquosa e orgânica.

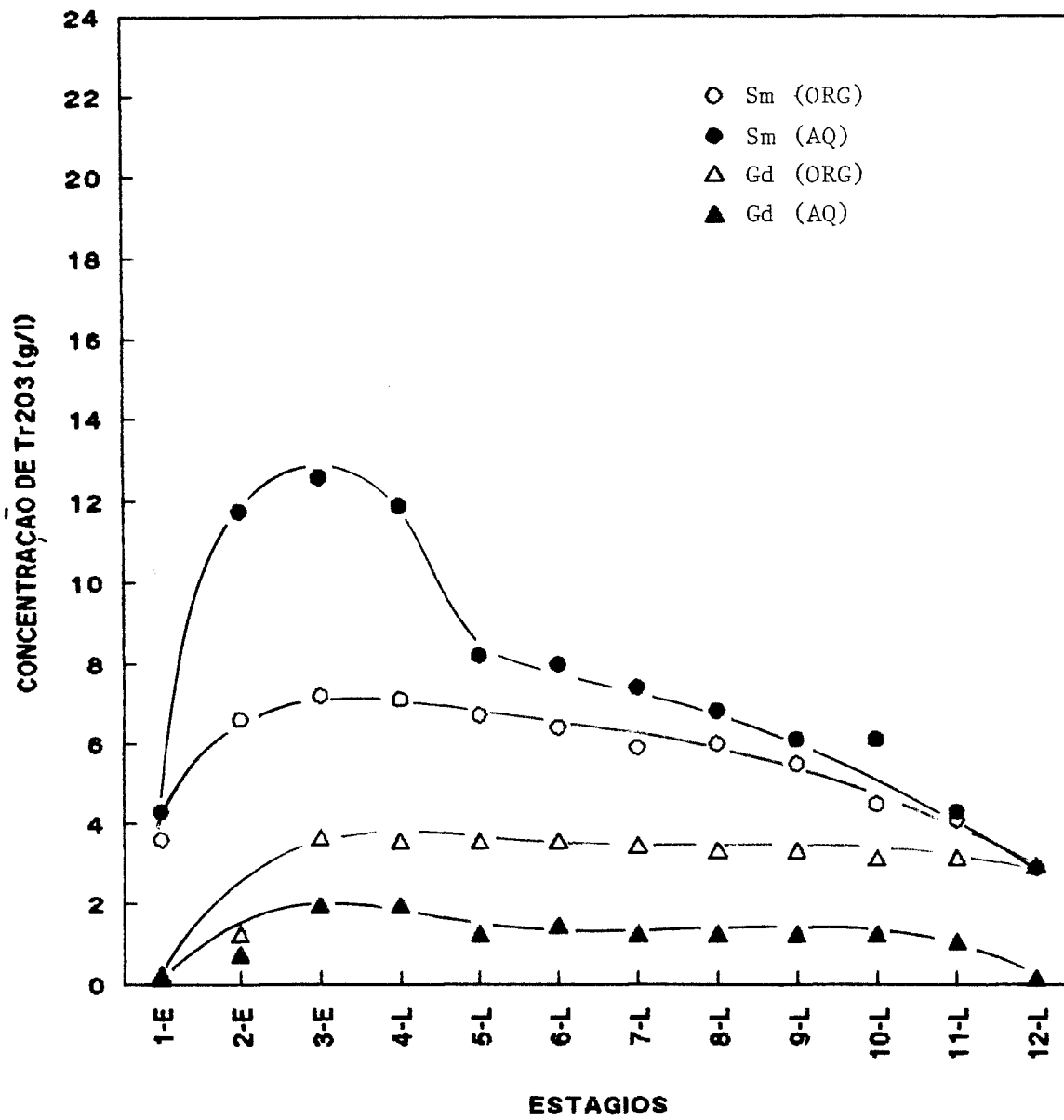


Fig. 5. 14 : Perfil de Concentração de Sm e Gd no Estágios da Corrida D4.

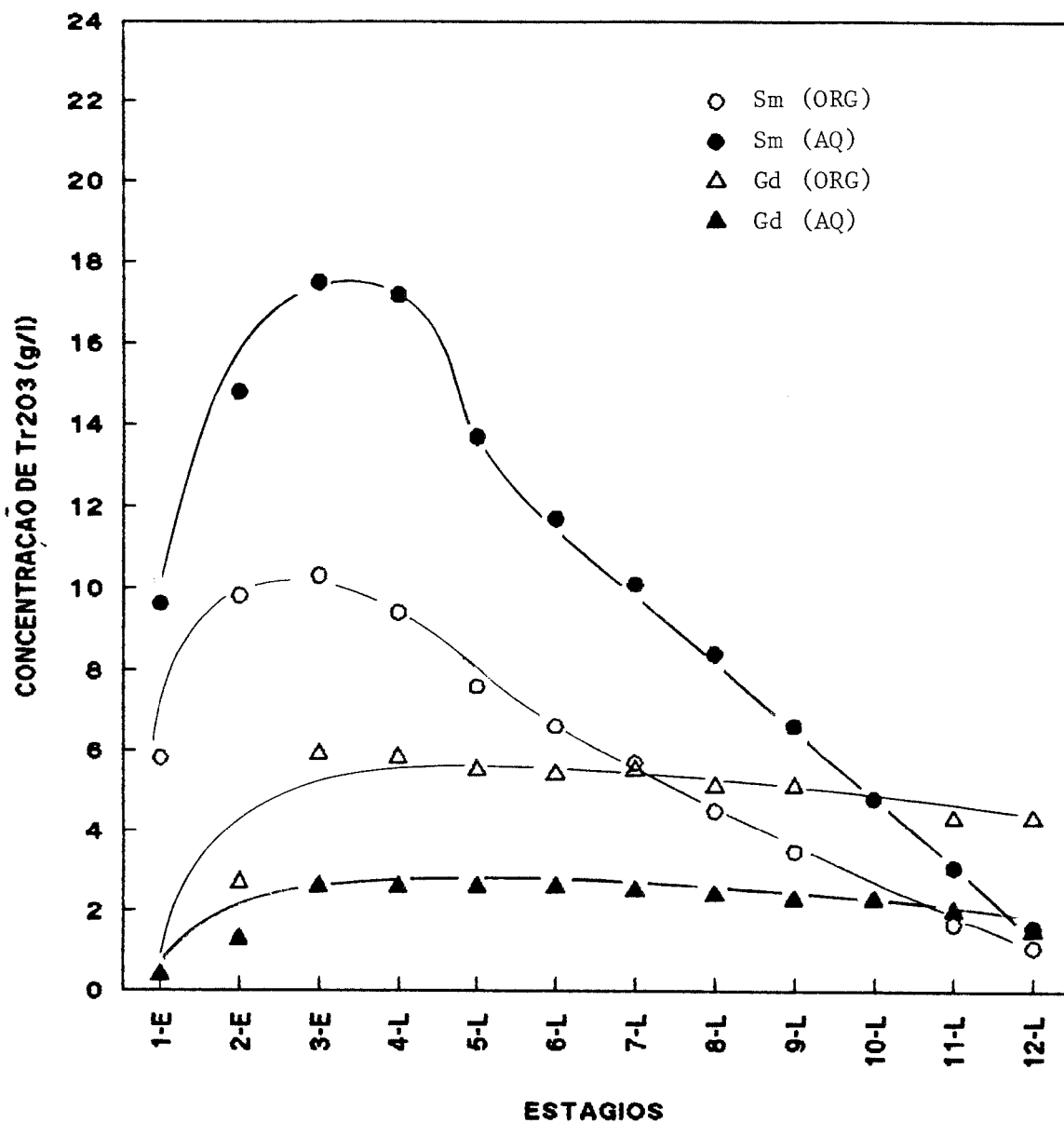


Fig.5.15 : Perfil de Concentração de Sm e Gd nos Estágios da Corrida D5.

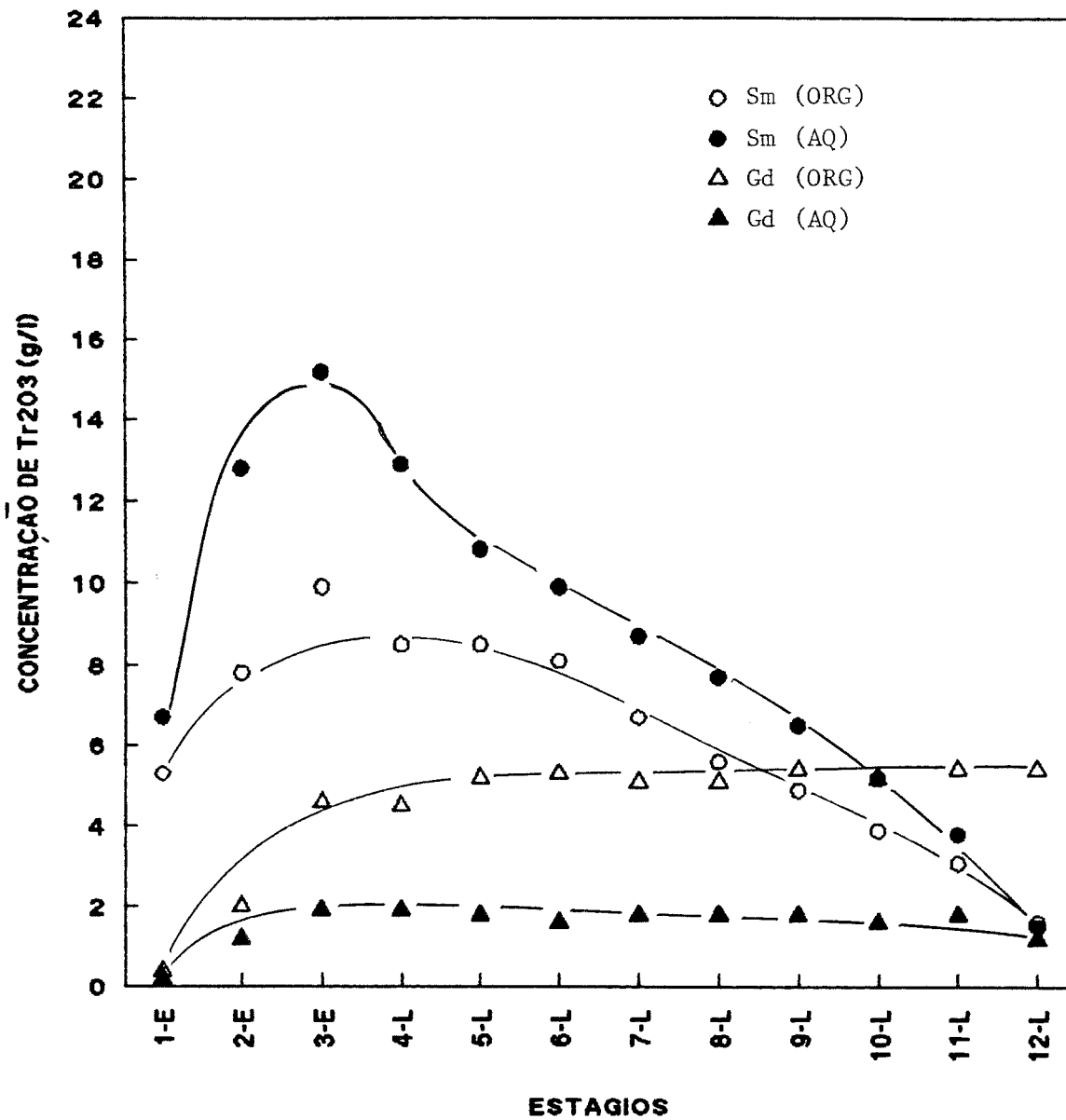


Fig.5.16 : Perfil de Concentração da Sm e Gd nos Estágios da Corrida D6.



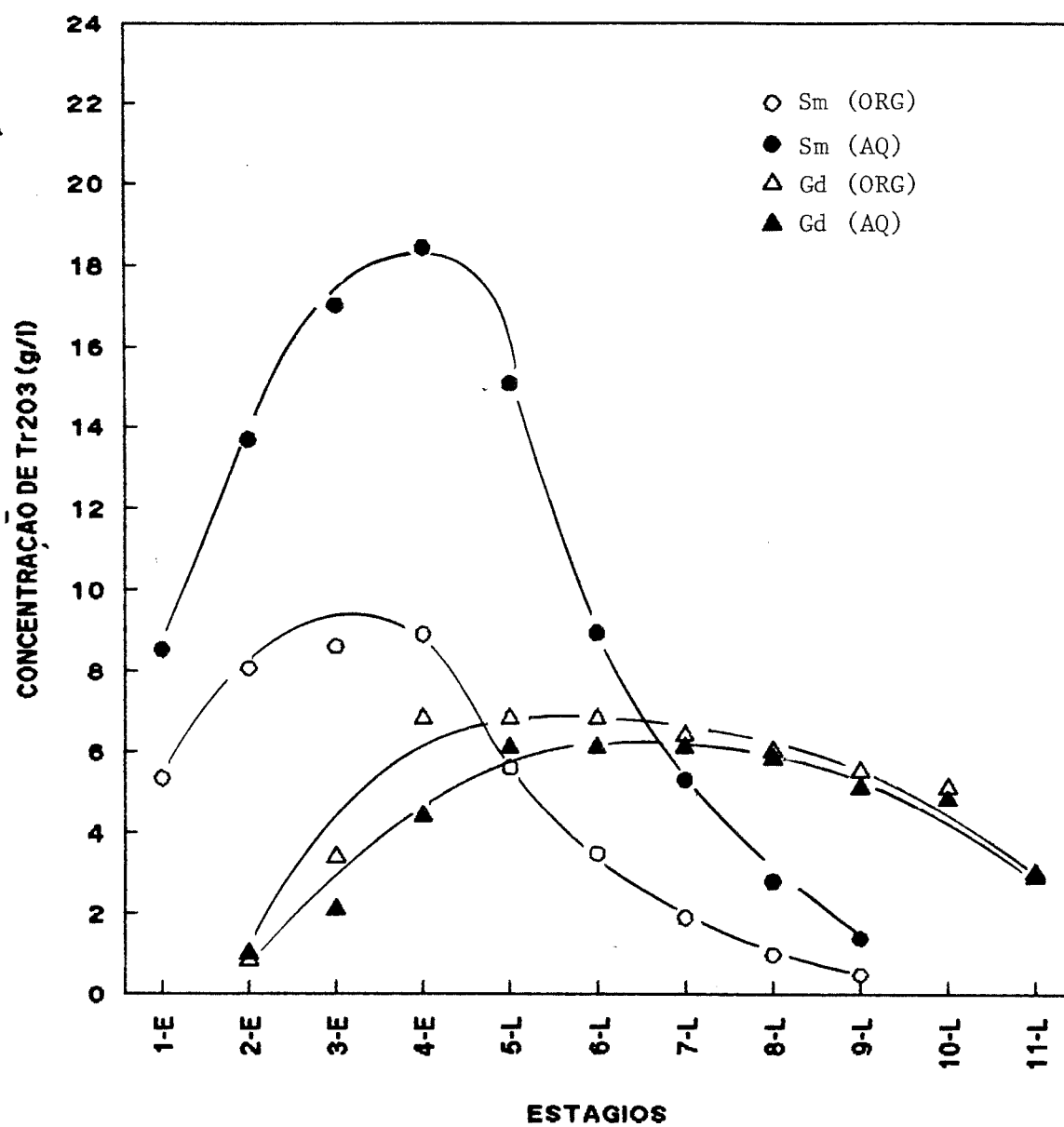


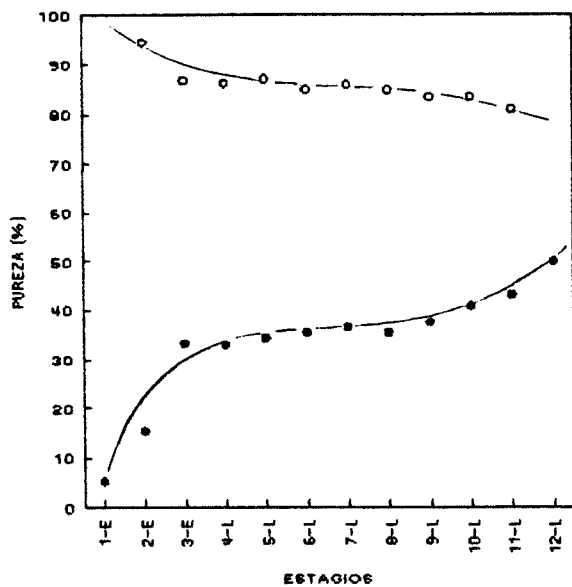
Fig. 5.17 : Perfil de Concentração de Sm e Gd nos Estágios da Corrida D7.

O aumento da acidez da fase aquosa levou a uma diminuição na extração de samário, evidenciado pelo maior acúmulo deste elemento nos estágios de extração, melhorando sensivelmente a separação dos elementos. Pode ser observado que o desnível das concentrações de samário entre as etapas de extração e lavagem aumentou gradativamente com o aumento da acidez da fase aquosa.

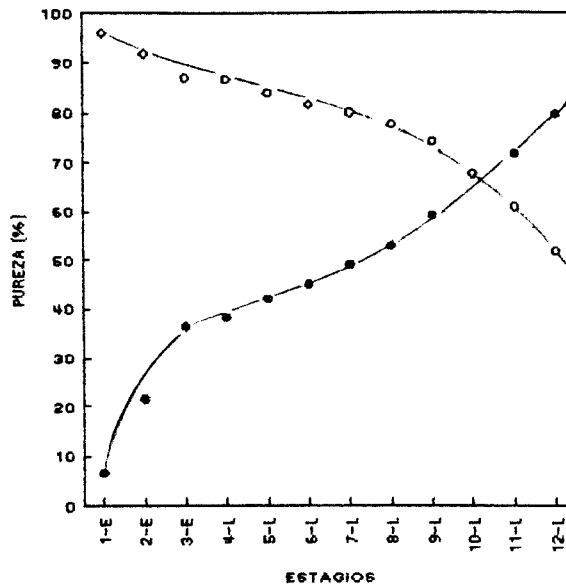
Nos estágios de lavagem (L-4 à L-12) a concentração de samário decresce rapidamente em ambas as fases e a de gadolínio tende à se manter constante. À partir da corrida D5 as curvas de concentração destes elementos na fase orgânica se cruzam, ou seja, as condições de acidez favoreceram a reextração seletiva do samário.

Na Figura 5.18, estão representados os perfis de pureza de gadolínio e samário nos fluxos de orgânico e aquoso, respectivamente, nos estágios das corridas realizadas com D2EHPA. Observa-se, de forma clara, o aumento no nível de pureza dos produtos obtidos, quando se eleva a acidez de 0,75 a 1,2 N. Estes resultados estão mostrados na Tabela A.19, no Anexo I.

As condições experimentais utilizadas no teste D7 foram as mais favoráveis à separação dos elementos terras-raras. O balanço de massa obtido neste ensaio é apresentado na Tabela

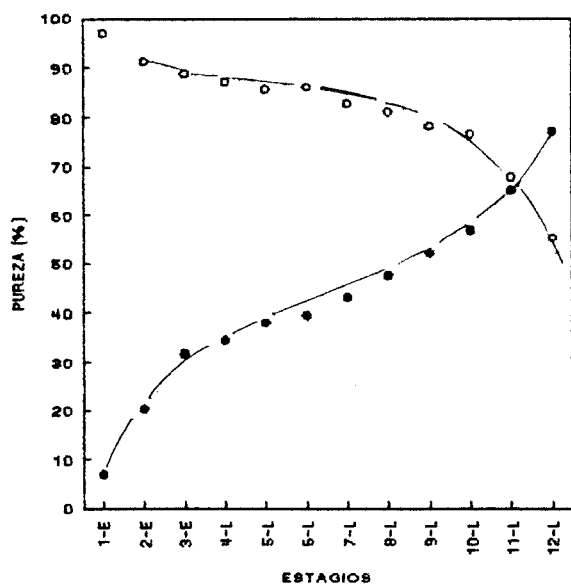


Corrida D4 : [HCl]Lav = 0.75 N .

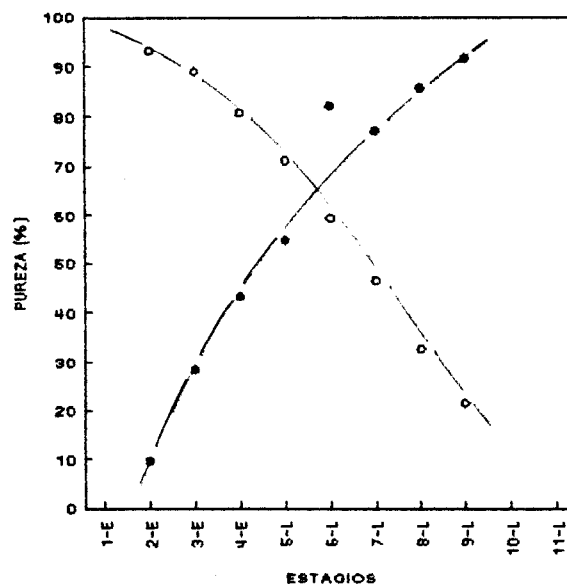


Corrida D5 : [HCl]Lav = 1.0 N .

o Sm (aq)  
● Gd (org)



Corrida D6 : [HCl]Lav = N .



Corrida D7 : [HCl]Lav = 1.2 N .

FIGURA 5.18 - PERFIL DE PUREZA DE SAMÁRIO E GADOLÍNIO NOS ESTÁGIOS - ENSAIOS COM D2EHPA

V.2. Para os demais testes, os balanços de massas estão apresentados no Anexo III.

Para os cálculos de balanço de massa foram consideradas as médias de seis amostragens, tanto das vazões como das concentrações de terras-raras nos fluxos de alimentação e produtos.

O produto de samário (refinado) atingiu pureza de 97% e rendimento de 97,2%. Para o produto de gadolínio (orgânico carregado) a pureza foi de 93,2% e o rendimento de 93%.

**Tabela V.2 - Balanço de Massas do Teste Contínuo de Extração e Lavagem com D2EHPA (D7)**

Fluxo		Refinado	Orgânico Carregado	Alimentação
Teor (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	8,8	< 0,3	25,0
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	< 0,3	3,6	11,9
Vazão (cm <sup>3</sup> /min)		2,36	2,58	0,85
Pureza (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	> 97%	$\text{Gd}_2\text{O}_3$ -93,2%	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ -67,6%
				$\text{Gd}_2\text{O}_3$ -32,4%
Distribuição (%)		$\text{Sm}_2\text{O}_3$ -97,2%	$\text{Gd}_2\text{O}_3$ > 92%	100

### 5.2.2 - Ensaio com IONQUEST 801

Como visto anteriormente, para maior eficiência de separação de terras-raras com ácido fosfônico, torna-se necessário saponificar o extratante. Esta preparação do solvente é feita em batelada, antes do início do teste contínuo, e não acrescenta grandes alterações em termos de controle operacional. Porém o ajuste da acidez do sistema é um parâmetro de alta sensibilidade, o que significou uma investigação muito mais prolongada do que no estudo com D2EHPA.

A Tabela V.3 apresenta as principais condições experimentais dos testes realizados com IONQUEST 801, as demais são mostradas no Anexo II.

**Tabela V.3 - Condições Experimentais dos Testes Contínuos de Extração-Lavagem com IONQUEST 801**

Teste	Saponifi- cação (%)	Extração		Lavagem		
		O/A	n <sup>o</sup> - estágios	acidez sol.lav.	O/A	n <sup>o</sup> - estágios
I3	3	3/1	3	0,5 N	2/1	9
I4	6,5	4/1	5	0,5N	2/1	7
I5	7,0	4/1	5	0,5N	2/1	7
I6	7,0	4/1	7	0,5N	2/1	5

Na Tabela A.20, Anexo I, são apresentados os resultados de acidez da fase aquosa dos estágios da corrida I5, a mais representativa.

Verificou-se que a faixa de acidez favorável à etapa de extração é bastante reduzida, da ordem de 0,05 a 0,3N, confirmando os resultados de literatura<sup>(25)</sup>. Quando a acidez está acima desta faixa de trabalho, o rendimento de extração diminui sensivelmente e quando está abaixo ocorre precipitação nos estágios, com conseqüente formação de emulsão, sem condições de operação. Em decorrência disto, alguns testes foram interrompidos, outros não foram conclusivos, ainda assim foi possível chegar-se a uma boa condição operacional de separação samário-gadolínio com este extratante.

As Figuras 5.19 à 5.21 mostram os perfis de concentração de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nos estágios das corridas I4, I5 e I6. Os resultados destes testes estão apresentados nas Tabelas A.21 à A.23, do Anexo I. Observa-se que estes perfis são bem diferentes dos obtidos com D2EHPA. A extração parece ser mais seletiva, já que as concentrações de samário na fase aquosa aumentam à partir do estágio de alimentação (E-5 ou E-7) até o penúltimo estágio (E-2), enquanto que a concentração de gadolínio diminui. No último estágio de extração (E-1) ocorre um decréscimo acentuado nas concentrações de samário, prova-

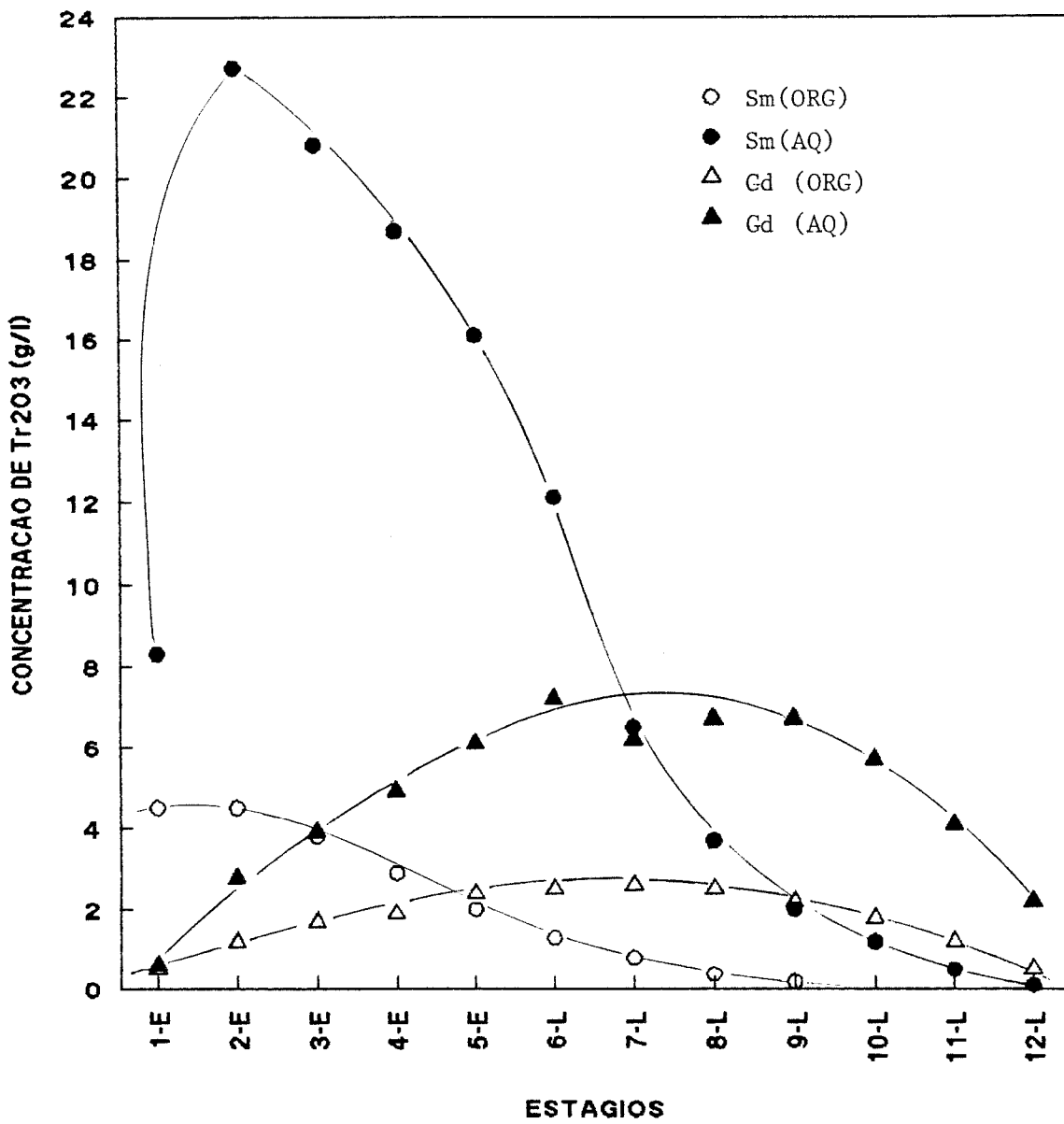


Fig.5.19 : Perfil de Concentracao de Sm e Gd nos Estagios da Corrida I4.

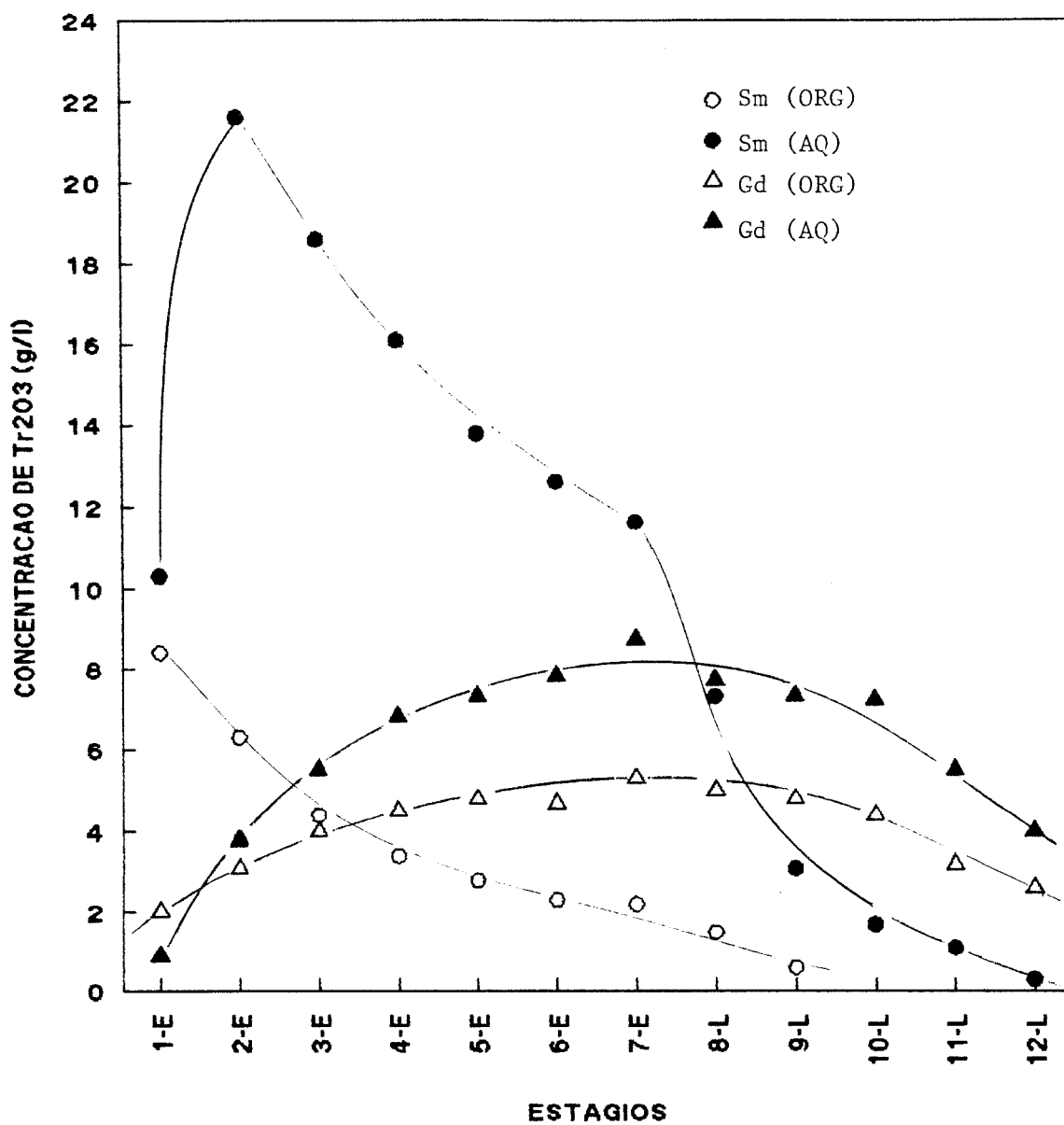


Fig.5.20 : Perfil de Concentracao de Sm e Gd nos Estagios da Corrida 15.



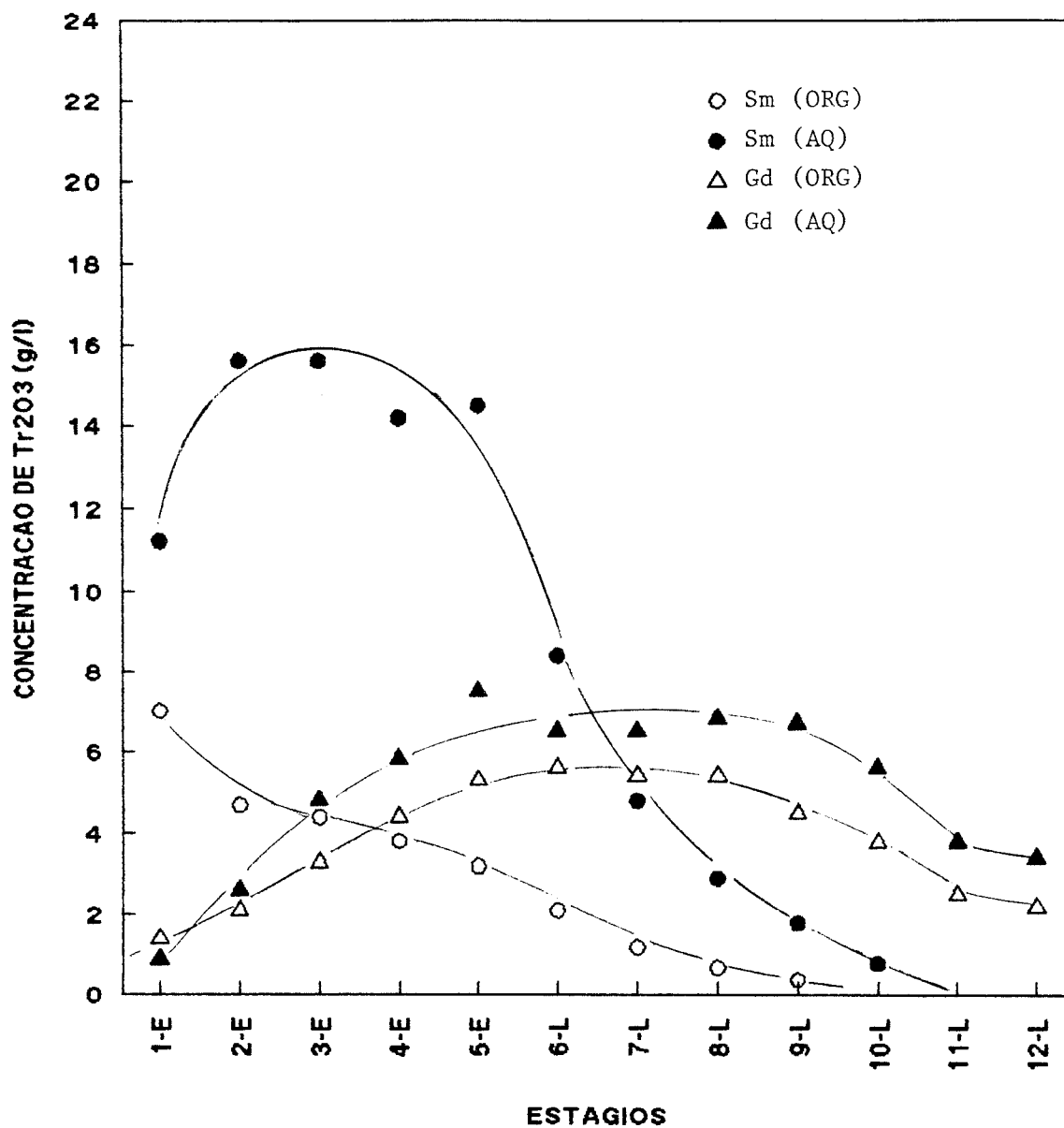


Fig.5.21 : Perfil de Concentracao de Sm e Gd nos Estagios da Corrida 16.

velmente devido ao decréscimo da acidez que favorece extração deste elemento.

Enquanto que no processo com D2EHPA praticamente não havia transferência do gadolínio para a fase aquosa, na etapa de lavagem, no processo com IONQUEST há uma ligeira reextração deste elemento, mesmo utilizando soluções bem menos ácidas.

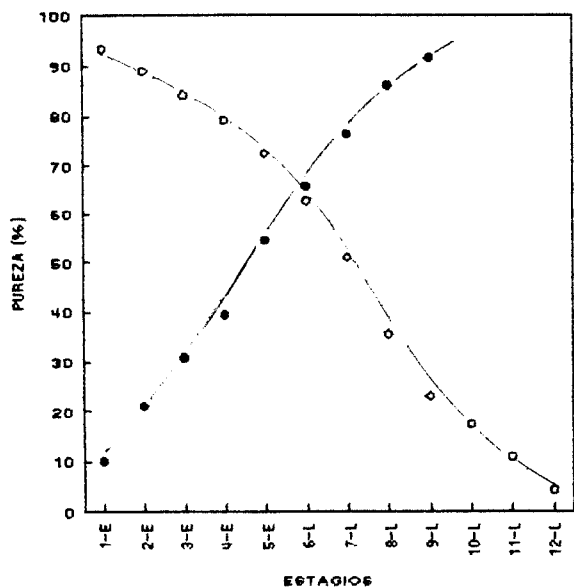
Os balanços de massa dos testes mais conclusivos estão mostrados no Anexo III. O teste I.5 foi o que apresentou melhores resultados de fracionamento desses elementos. O balanço de massas deste teste é apresentado na Tabela V.4.

Observa-se que os produtos de samário e gadolínio obtidos possuem pureza de 92 e 96% respectivamente, com rendimento de separação bastante elevado, para o samário, em torno de 99%, e para o gadolínio próximo de 80%.

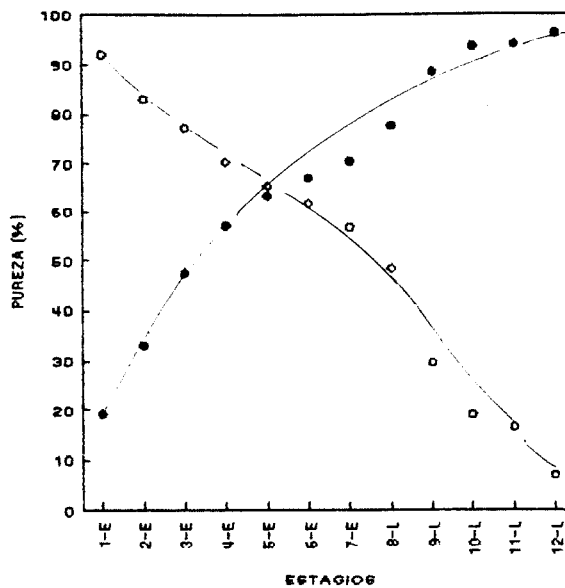
**Tabela V.4 – Balanço de Massas do Teste Contínuo de Extração e Lavagem com IONQUEST 801 (I5)**

Fluxo		Refinado	Orgânico Carregado	Alimentação
Teor (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6	0,1	27,5
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	2,5	12,6
Vazão (ml/min)		2,46	3,28	0,83
Pureza (%)		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -92,5	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -96,0	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -67,4
				Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -32,6
Distribuição (%)		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -99	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -78,4	-

As curvas dos perfis de pureza para o samário, na fase aquosa, e para o gadolínio, na fase orgânica, nos ensaios realizados com IONQUEST, estão apresentadas na Figura 5.22. Os dados correspondentes estão mostrados na Tabela A.24, Anexo I. Estas curvas confirmam a maior seletividade do IONQUEST, comparado do D2EHPA, nos níveis estudados. Esta maior seletividade é evidenciada pelo rápido aumento do nível de pureza de samário e gadolínio nos fluxos aquoso e orgânico, respectivamente.



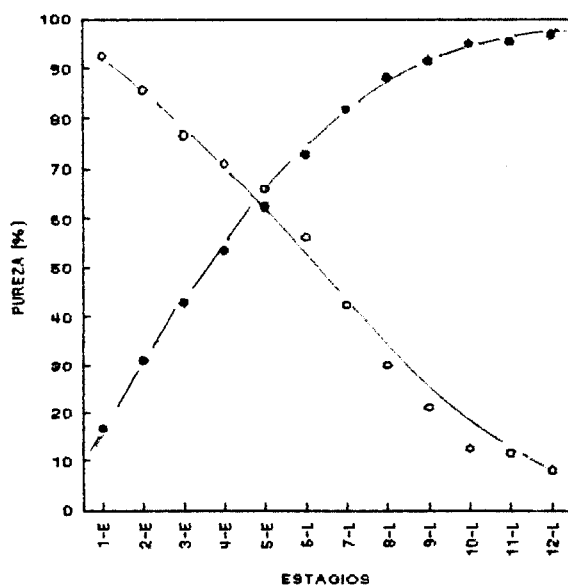
Corrida 14 : Saponif. Extratante - 6.5%.



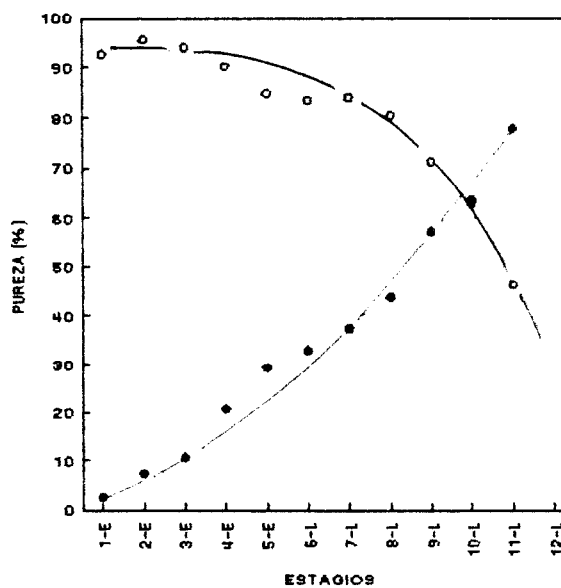
Corrida 15 : Saponif. Extratante - 7%.

o Sm (aq)

● Gd(org)



Corrida 16 : Saponif. Extratante - 7%.



Corrida 18 : Saponif. Extratante - 7.5%.

FIGURA 5.22 - PERFIL DE PUREZA DE SAMÁRIO E GADOLÍNIO NOS ESTÁGIOS - ENSAIOS COM IONQUEST 801

### **5.2.3 - Ensaio com ácido fosfínico - Cyanex 272**

Com base nos testes descontínuos é que foram definidas as condições iniciais com CYANEX 272. Estas condições estão apresentadas no Anexo III. Observou-se que para o nível de saponificação proposto - 7%, o pH da fase aquosa se mantinha elevado, provocando precipitação na fase orgânica. O precipitado foi identificado, por fluorescência de raios X, como um composto de terras-raras e fósforo.

Nos testes seguintes foram feitas modificações na relação de saponificação, de modo à se obter uma condição operacional que levasse a uma separação efetiva dos elementos samário e gadolínio. Entretanto, não foi possível atingir-se uma condição satisfatória de separação. A faixa de acidez que deve ser mantida é extremamente estreita, exigindo controles mais sensíveis que os disponíveis. Quando se ultrapassava esta acidez, praticamente não havia extração e se o nível de acidez diminuía, ocorria emulsão, decorrente da precipitação de terras-raras.

### **5.3 - Ensaio Contínuo de Extração-Lavagem-Reextração**

Nos ensaios com D2EHPA foram mantidas as melhores condições definidas nos experimentos de extração e lavagem. Para o IONQUEST 801 foram feitas pequenas alterações, nas condições anteriores, visando melhorar a pureza do produto de samário.

Os testes foram feitos com 16 estágios, sendo 11 de extração e lavagem e 5 de reextração.

### 5.3.1 - Ensaio com D2EHPA

Foi realizado um ensaio contínuo do circuito completo extração-lavagem e reextração, codificado D8. As condições operacionais das etapas de extração e lavagem foram idênticas às do teste D7. Foi utilizada uma solução de HCl 5,0N para reextração dos elementos terras-raras contidos no orgânico efluente da etapa anterior e mantida uma relação de fases - O/A igual à 5. O perfil de concentração de samário e gadolínio nos estágios, apresentado na Tabela A.25, Anexo I, mostra que, nas condições estudadas, quatro estágios foram suficientes para completa reextração dos elementos terras-raras.

O balanço de massas do teste D8 é apresentado na Tabela V.5. Os resultados foram os mesmos já obtidos no teste D7, ou seja, o produto de samário (refinado) apresentou pureza superior à 97% e recuperação de 97,2%. O reextrato aquoso apresentou pureza de 93,2% de gadolínio e recuperação de 93% deste elemento.

**Tabela U.5 - Balanço de Massas do Teste Contínuo de  
Extração-Lavagem-Reextração com D2EHPA**

Fluxo		Refinado	Orgânico Carregado	Alimentação
Teor (g/l)	$\text{Sm}_{2}\text{O}_{3}$	8,8	< 0,3	25,0
	$\text{Gd}_{2}\text{O}_{3}$	1,1	15,3	11,9
Vazão (ml/min)		2,36	0,61	0,85
Pureza (%)		$\text{Sm}_{2}\text{O}_{3}$ > 97	$\text{Gd}_{2}\text{O}_{3}$ - 93,2	-
Distribuição (%)		$\text{Sm}_{2}\text{O}_{3}$ - 97,2	$\text{Gd}_{2}\text{O}_{3}$ - 93,0	-

### 5.3.2 - Ensaio com IONQUEST 801

Para operação do circuito completo de extração-lavagem-reextração foram mantidas as condições do teste I5, alterando-se apenas a saponificação do extratante. O aumento na saponificação do solvente para 7,5% foi feito com o objetivo de se obter um produto de samário mais puro.

Os resultados mostraram que a influência desta variável na faixa de 7,0-7,5% é bastante significativa e a redução da acidez ocasionada permitiu a obtenção de um refinado contendo samário com um nível de pureza mais elevado, porém no produto de gadolínio a contaminação de samário foi grande.

Como a finalidade principal do experimento foi a obtenção de dados da etapa de reextração, as condições de extração e lavagem não foram alteradas e variou-se a concentração do agente de reextração em 5N e 2N de HCl.

As condições do ensaio I8 estão apresentadas no Anexo II. Neste ensaio a concentração de HCl na solução reextratante foi 2N. A Tabela A.26, Anexo I, mostra o perfil de concentração de samário e gadolínio nos estágios de extração, lavagem, reextração. Observa-se que foi possível reextrair totalmente os elementos terras-raras contidos no efluente orgânico da extração.

A Tabela V.6 mostra o balanço de massas do teste I8.

**Tabela V.6 - Balanço de Massas do Teste Contínuo de Extração-Lavagem-Reextração com IONQUEST 801**

Fluxo		Refinado	Orgânico Carregado	Alimentação
Teor (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,4	5,9	25,0
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	18,1	13,0
Vazão (ml/min)		2,74	0,54	0,83
Pureza (%)		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 94,8	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 75,4	-
Distribuição (%)		Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 84,6	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 91,0	-



#### 5.4 - Comparação dos Resultados Obtidos com os Diferentes Extratantes

Á seguir, é feita, de forma sintetizada, uma comparação das condições de processo e das eficiências dos três extratantes estudados.

.. A extração de samário e gadolínio, em meio clorídrico, com ácidos organofosforados, ocorre na seguinte ordem:

FOSFÓRICO > FOSFÔNICO > FOSFÍNICO

.. Nos ensaios batelada de extração, realizados com ajuste do pH inicial da fase aquosa, os fatores de separação obtidos para os três extratantes foram:

D2EHPA - 3,5

IONQUEST 801 - 2,6

CYANEX - 1,5

.. Para que haja uma extração efetiva de samário e gadolínio, com os solventes estudados, o pH de equilíbrio deve ser mantido nas seguintes faixas:

D2EHPA - 0 - 1,0

IONQUEST 801 - 0,5 - 1,4

CYANEX - 1,7 - 2,0

Torna-se necessário saponificar os extratantes fosfônico e fosfínico para se atingir a condição de acidez favorável à separação destes elementos.

.. Nas condições estudadas, quando se mantém a acidez de equilíbrio na faixa mais favorável para cada extratante, os fatores de separação para samário e gadolínio obtidos nos ensaios em batelada foram:

D2EHPA - 3,8

IONQUEST 801 - 3,7

CYANEX - 2,3

.. A cinética da extração dos elementos terras-raras com os solventes estudados é bastante rápida e é maior para o samário. O equilíbrio de extração é atingido com cerca de três minutos.

.. As condições operacionais mais favoráveis à separação do par samário-gadolínio com D2EHPA e IONQUEST 801 estão sumariadas na Tabela V.7, e os resultados obtidos com estes extratantes, nas condições citadas, estão apresentadas na Tabela V.8.

**Tabela V.7 - Condições Operacionais mais Favoráveis à  
Separação Samário-Gadolínio**

ETAPA	CONDIÇÕES	D2EHPA	IONQUEST 801
Extração	Acidez	0,3N	0,3N
	O/A	3/1	4/1
	Nº estágios	4	5
Lavagem	Acidez	1,2N	0,5
	O/A	3/2	2/1
	Nº estágios	7	6
Reextração	Acidez	5,0N	2,0N
	O/A	5/1	6,7/1
	Nº de estágios	5	5

**Tabela V.8 - Pureza dos Produtos e Rendimento Obtidos na  
Separação Samário-Gadolínio**

PRODUTO	D2EHPA	IONQUEST 801
Pureza	Samário	97%
	Gadolínio	93,2%
Rendimento	Samário	97,2%
	Gadolínio	90%

.. Não foi possível obter uma condição satisfatória de separação de samário e gadolínio com CYANEX 272. A faixa de acidez que deve ser mantida é extremamente estreita e baixa, exigindo controles mais sensíveis que os disponíveis.

## 6. CONCLUSÕES

O estudo realizado permitiu a separação dos elementos samário e gadolínio com o ácido fosfórico-D2EHPA e ácido fosfônico-IONQUEST 801, em um ciclo de extração-lavagem-reextração. Foram obtidos produtos de samário e gadolínio com nível de pureza e rendimento de separação de 97% e 93% respectivamente, utilizando o D2EHPA como extratante. Os cloretos finais de samário e gadolínio obtidos no processo com IONQUEST apresentaram pureza de 92,9% e 96% respectivamente, com rendimento de separação bastante elevado para o samário, próximo de 99% e para o gadolínio, em torno de 78%.

O D2EHPA apresentou algumas vantagens, na etapa de extração, em relação ao IONQUEST 801, tais como: menor relação de alimentação (O/A) e menor número de estágios, atingindo rendimentos mais elevados. Já na etapa de reextração, o IONQUEST se mostrou mais favorável, possibilitando a utilização de uma solução reextratante bem mais diluída.

O D2EHPA acrescenta outras vantagens de importância significativa numa avaliação técnico econômica do processo, quais sejam:

- menor custo - seu preço é quase quatro vezes inferior ao do IONQUEST 801.
- Não necessita de uma etapa prévia de saponificação.

## 7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

A relevância do trabalho realizado está fundamentada nos seguintes aspectos:

- . A tecnologia desenvolvida poderá ser extrapolada para a obtenção de outros elementos terras-raras, uma vez que o processo de separação do par samário-gadolínio é complexo, devido a elevada similaridade química entre eles.
- . Uma futura implantação industrial de fracionamento dos elementos terras-raras permitirá a obtenção de produtos de samário e gadolínio, com valores comerciais de até 80 vezes o valor do composto de terras-raras exportado pelo Brasil.
- . Os resultados poderão ser utilizados para uma avaliação técnico-econômica preliminar, visando a comparação de extratantes.
- . A realização e divulgação desta pesquisa contribuem para o acervo tecnológico do país, no que se refere a obtenção dos elementos terras-raras isolados.

## 8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

É de fundamental importância que os resultados obtidos neste trabalho sejam comprovados com a solução de samário e gadolínio originada do processamento da fração pesada, proveniente da NUCLEMÓN. Como o estudo do fracionamento deste licor está se desenvolvendo no CDTN, prevê-se a aplicação deste trabalho dentro dos próximos meses.

Sugere-se que sejam feitos testes contínuos em uma escala maior, que possibilitarão uma comparação mais efetiva dos extratantes bem como uma avaliação econômica do processo. Para isso o CDTN dispõe de uma unidade piloto de extração por solventes de 6 l/h.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. VIJAYAN, S. et al. Rare earths: their mining, processing and growing, industrial usage. Mining Engineering, v.41, n.1, p.13-18, Jan. 1989.
2. SUNDARAM, C.V. Chemistry and metallurgy of rare earth extraction and applications. Transactions of the Indian Institute of Metals, v.40, n.6; p.457-477, Dec. 1987.
3. APLAN, F.F. The processing of rare earth minerals. In: TMS ANNUAL MEETING ON RARE EARTHS, EXTRACTION, PREPARATION AND APPLICATIONS, Las Vegas, Nevada, 27 Feb-2Mar. 1989. Proceedings... Warrendale, PA: TMS Minerals-Metals-Materials, p.15-34, 1989.
4. O'DRISCOLL, M. Rare earths enter the dragon. Industrial Minerals, p.21-42, Nov. 1988.
5. RARE earths-industry profile and market review. Industrial Minerals. p. 21-59, Mar. 1979.
6. KLEPPER, O.H. Cost and availability of gadolinium for nuclear fuel reprocessing plants. Oak Ridge, In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, 1985. (ORNL-TM-9345)

7. KATRAK, F.E. et al. Noncommunist world markets for rare earth minerals. In: TMS ANNUAL MEETING ON RARE EARTHS, EXTRACTION, PREPARATION AND APPLICATIONS, Las Vegas, Nevada, 27 Feb-2 Mar. 1989. Proceedings... Warrendale, PA: TMS Minerals-Metals-Materials, p.3-14, 1989.
8. FIGUEIREDO FILHO, P.M.; TOREZAN, M.J. Terras-raras. Minérios-Extração e Processamento, v.A-11, n.140, p.80-82, Set. 1988.
9. AWWAL, M.A.; FILGUEIRAS, S.A.C. Separação e purificação de gadolínio e outras terras-raras e ítrio. Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1988. (NUCLEBRÁS-CDTN-DETQ-010/88)
10. TERRAS-RARAS. Mercado e tecnologia atrapalham novos produtos. Me&P, n. 108, p.63-66, jan. 1986.
11. KOCH, D.F.A. Rare earth extraction and separation/s.m.t./
12. KRUMHOLZ, P. Brazilian Practice for Monazite treatment. In: Simpósio de Metais Raros.
13. FIGUEIREDO FILHO, P.M. TOREZAN, M.J. Terras-Raras, Indústria Mineral no Brasil. Minérios. v.A.10, n. 131, p.96-97, Dez. 1987.



14. RARE earths. Industrial Minerals, p.45-55. Nov. 1988.
15. LUZ, A.B.; ALMEIDA, S.L.M. Manual de resinas de beneficiamento. Rio de Janeiro: CETEM, 1989.
16. CEDESP. Companhia de Desenvolvimento do Estado de São Paulo. Oportunidades tecnológicas no campo de terras-raras. São Paulo, 1987.
17. RITCEY, G.M. LUCAS, B.H. Stagewise separation of uranium, thorium and the rare earths by liquid-liquid extraction. Ottawa: Dept. of Energy Mines and Resources, Mines Branch, 1969. (Mines Branch Tech. Bull. No. TB 113).
18. SATO, T. Liquid-liquid extraction of rare earth elements from aqueous of acid solutions by acid organophosphorus compounds. Hydrometallurgy, v.22 p.121-140, 1989.
19. RYABTCHIKOV, D.I.; SENYAVIN, M.M.; SKLYARENKO, Y.S. Isolation of rare earth elements. In: UNITED NATIONS INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 2., Geneva, 1-13 Sept. 1958. Geneva United Nations, v.4, p.333-340, 1958.

20. OWENS, T.C.; SMUTZ, M. Extraction of some heavier lanthanides in acid chloride solutions by Di (2 Ethylhexyl) Phosphoric acid. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v.30, p. 1617-1633, 1968.
21. RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. Solvent extraction, principles and applications to process metallurgy. Amsterdam: Elsevier, 1979.
22. ALBRIGHT & WILSON AMERICAS. D2EHPA metal extractant. Richmond: (Product Information Bulletin), 1988.
23. RHÔNE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES, Jean Louis Sabot e Alain Rollat. Processo de separação das terras-raras por extração líquido-líquido. Pedido de privilégio BR n.PI8501508. 1 abr. 1985.
24. AMERICAN CYANAMID COMPANY. Mining chemicals handbook. ed. rev. s.l.: (Mineral Dressing Notes n. 26-1), 1989.
25. BALING, B.J. Separation factors between adjacent rare earths extracted from a mixed rare earth chloride solution using "IONQUEST 801-(2-Ethylhexyl Phosphonic Acid, mono-2 ethylhexyl ester". [s.l.], Albright & Wilson Americas, [s.d.].

26. RICCI, D.R. et al. Processos hidrometalúrgicos de fracionamento de terras-raras. In XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Salvador, Brasil, p. 1046-1063, Set, 1990.
27. SILVA, S.L.C.; BISCAIA JUNIOR, E.C. Modelling and simulation of an extractor for separation of rare earth systems. In 49 Congresso Latino Americano de Transferência de calor e massa, La Serena, Chile, 28-31 out/1991.

**ANEXO I**

**TABELAS DE RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

Tabela A.1 : Dados de Equilíbrio do Sistema Samário, Gadolínio / D2ENPA.

ESTAGIO	CONCENTRAÇÃO DE $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (g/l)		CONCENTRAÇÃO DE $\text{Gd}_2\text{O}_3$ (g/l)		PH DA SOLUÇÃO
	AQUOSO	ORGÂNICO	AQUOSO	ORGÂNICO	
S 3	44.42	12.87	12.17	13.26	0.45
S 2	39.81	10.56	9.37	9.66	0.58
S 1	25.22	7.11	5.15	5.36	0.91
E 1	12.68	3.14	1.07	1.02	1.24
E 2	6.48	1.55	0.26	0.20	1.32
E 3	3.34	0.79	0.08	0.05	1.41
E 4	1.90	0.36	0.04	0.01	1.47
ALIMENTAÇÃO	53.64	-	26.58	-	0.06

Extratante 1 M ; Tempo de contactação = 10 min. ; Solução aquosa : 0.1 N HCl ; O/A = 4  
53.1 g/l  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ; 27.3 g/l  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Tabela A.2 : Dados de Equilíbrio do Sistema Samário, Gadolínio / IONQUEST 801.

ESTAGIO	CONCENTRAÇÃO DE $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (g/l)		CONCENTRAÇÃO DE $\text{Gd}_2\text{O}_3$ (g/l)		PH DA SOLUÇÃO
	AQUOSO	ORGÂNICO	AQUOSO	ORGÂNICO	
S 4	49.70	6.10	20.79	8.11	0.24
S 3	49.28	5.11	20.06	6.48	0.27
S 2	48.44	4.02	18.98	4.85	0.33
S 1	42.76	2.72	14.78	2.95	0.45
E 1	36.72	1.51	9.98	1.20	0.62
E 2	32.96	0.94	7.34	0.66	0.66
E 3	30.20	0.69	5.62	0.43	0.74
E 4	27.88	0.58	4.72	0.30	0.82
ALIMENTAÇÃO	53.64	-	26.58	-	0.06

Extratante 1 N ; Tempo de contactação = 10 min. ; Solução aquosa : 0.1 N HCl ; O/A = 4  
53.1 g/l  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ; 27.3 g/l  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Tabela A.3 : Dados de Equilíbrio do Sistema Samário, Gadolínio / CYANEX 272.

ESTAGIO	CONCENTRAÇÃO DE Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		CONCENTRAÇÃO DE Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		PH DA SOLUÇÃO
	AQUOSO	ORGÂNICO	AQUOSO	ORGÂNICO	
S 4	53.40	0.93	26.00	1.23	0.07
S 3	53.40	0.83	26.00	1.08	0.07
S 2	53.00	0.73	25.60	0.93	0.08
S 1	51.60	0.54	23.90	0.68	0.10
E 1	51.10	0.13	23.20	0.17	0.13
E 2	50.70	0.11	22.70	0.13	0.15
E 3	50.30	0.08	22.30	0.09	0.17
E 4	50.00	0.08	22.00	0.09	0.19
ALIMENTAÇÃO	53.80	-	26.60	-	0.06

Extratante 1 M ; Tempo de contactação = 10 min. ; Solução aquosa : 0.1 N HCl ; O/A = 4  
53.1 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 27.3 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela A.4 : Dados de Equilíbrio - D2EHPA Pré-Tratado.

ENSAIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPARAÇÃO	pH FINAL
	AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		
1.11.6	13.68	12.42	2.56	9.54	0.91	3.73	4.1	0.35
1.11.1	9.77	10.89	1.70	6.93	1.11	4.08	3.7	0.38
1.11.2	6.70	9.70	1.02	5.54	1.45	5.43	3.7	0.36
1.11.3	5.30	8.32	0.85	4.50	1.57	5.29	3.4	0.29
1.11.4	4.47	7.21	0.68	3.80	1.61	5.59	3.5	0.30
1.11.5	4.26	6.24	0.64	3.27	1.46	5.11	3.5	0.28
ALIMENTAÇÃO	26.10	-	12.10	-	-	-	-	-

Extratante 1 M ; Tempo de contatcação = 10 min. ; Solução aguosa : 0.1 N HCl ;  
 25.1 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12.1 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; O/A = 2 .



Tabela A.5 : Testes de Extração com Variação do pH Inicial - Extratante D2EHPA.

ENSAIO	pH INICIAL	pH FINAL	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR SEPAR.	% EXTRAÇÃO	
			AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		Sm	Gd
2.1.1	0.5	0.17	35.46	9.20	9.55	8.86	0.25	0.91	3.64	33.2	64.5
2.1.2	1.0	0.14	34.07	8.94	9.20	8.52	0.28	0.96	3.44	35.8	65.8
2.1.3	2.0	0.17	33.65	10.05	8.52	9.20	0.30	1.00	3.60	36.6	68.4
2.1.4	3.0	0.19	32.11	10.05	8.18	8.86	0.33	1.15	3.47	39.5	69.6
2.1.5	4.0	0.19	32.39	10.05	8.35	9.54	0.32	1.11	3.48	39.0	69.0

Concentração do extratante = 1 M ; O/R = 2 ; Tempo de contactação = 5 min. ; Fase aquosa = 0.1 N HCl ; 53.1 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 27.3 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Teste 2.1.1 pH ajustado com HCl ; Teste 2.1.2 pH = 1.0 (natural) e demais ajustados com NH<sub>4</sub>OH.

Tabela A.6 : Testes de Extração com Variação do pH Inicial - Extratante IONQUEST 801.

ENSAIO	pH INICIAL	pH FINAL	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR SEPAR.	% EXTRAÇÃO	
			AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		Sm	Gd
2.3.1	1.0	0.48	45.80	3.63	17.07	4.60	0.08	0.25	3.06	13.7	32.9
2.3.2	2.0	0.51	42.73	5.17	15.68	5.80	0.12	0.36	3.00	19.5	41.8
2.3.3	3.0	0.51	40.50	6.28	14.66	6.31	0.16	0.42	2.61	23.7	45.6
2.3.4	4.0	0.52	40.07	6.50	14.66	6.31	0.16	0.42	2.61	24.5	45.6
2.3.5	5.0	0.52	39.51	6.78	14.66	6.31	0.17	0.42	2.46	25.5	45.6

Concentração do extratante = 1 N ; O/A = 2 ; Tempo de contactação = 5 min. ; Fase aquosa = 0.1 N HCl ; 53.1 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 27.3 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Teste 2.3.1 pH = 1.0 (natural) e demais ajustados com NH<sub>4</sub>OH.

Tabela A.7 : Testes de Extração com Variação do pH Inicial - Extratante CYANEX 272.

ENSAIO	pH INICIAL	pH FINAL	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR SEPAR.	% EXTRAÇÃO	
			AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		Sm	Gd
2.2.1	1.0	1.05	51.94	0.56	26.08	0.60	0.01	0.02	1.51	2.1	3.1
2.2.2	2.0	1.22	49.43	1.02	24.20	1.54	0.04	0.06	1.53	6.8	10.1
2.2.3	3.0	1.22	46.91	3.08	23.28	2.05	0.07	0.08	1.24	11.6	13.9
2.2.4	4.0	1.22	46.63	3.22	22.50	2.39	0.08	0.10	1.42	12.1	16.4
2.2.5	5.0	1.22	46.36	3.35	22.16	2.56	0.07	0.11	1.49	12.6	17.7

Concentração do extratante = 1 M ; O/A = 2 ; Tempo de contactação = 5 min. ; Fase aquosa = 0.1 N HCl ; 53.1 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 27.3 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Teste 2.2.1 pH = 1.0 (natural) e demais ajustados com NH<sub>4</sub>OH.

Tabela A.8 : Influencia da Acidez de Equilibrio na Extração de Sm e Gd com D2EHPA.

ENSAIO	ACIDEZ FINAL (N)	pH	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPARAÇÃO	% EXTRAÇÃO	
			AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		Sm	Gd
7.3.4	0.04	1.4	0.1	13.0	ND	6.3	-	-	< 1.0	99.7	100.0
7.3.3	0.16	0.8	2.1	12.0	0.3	6.4	5.71	20.0	3.49	92.0	98.8
7.3.2	0.20	0.7	4.4	10.9	0.7	6.2	2.47	8.47	3.44	83.1	94.4
7.3.1	0.25	0.6	7.2	9.5	1.2	12.5	1.31	4.96	3.78	72.4	90.8
7.3.7R	0.51	0.3	6.7	9.4	1.0	5.8	1.40	5.75	4.11	73.6	92.0
7.3.6R	0.69	0.2	9.6	7.9	1.7	5.4	0.82	3.10	3.86	62.1	86.4
7.3.5	0.74	-	11.7	6.9	2.3	5.1	0.59	2.24	3.82	53.0	81.8
7.3.8	0.96	-	14.7	4.5	3.4	4.0	0.31	1.17	3.82	37.9	70.0

xtratante 1 M ; O/A = 2 ; Tempo de contactação = 5 min. ; Solução aquosa : 0.3 N HCl ; 12.8 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5.8 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela A.9 : Influencia da Acidez de Equilibrio na Extração de Sm e Gd com IONQUEST 801.

ENSAIO	% EXTRAÇÃO		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPARAÇÃO	NH <sub>4</sub> OH / SOLUENTE (% U/U)	PH DE EQUILIBRIO	ACIDEZ
	Sm	Gd	Sm	Gd				
7.2.1	19.8	45.3	0.12	0.41	3.4	0.0	0.4	0.38
7.2.2	41.5	72.5	0.35	1.31	3.7	2.5	0.6	0.28
7.2.3	61.9	85.7	0.81	3.00	3.7	5.0	0.7	0.19
7.2.6	62.0	86.0	1.22	4.65	3.8	5.0	0.8	0.17
7.2.4	96.8	99.0	14.00	52.00	3.7	10.0	1.2	0.06
7.2.7	99.0	100.0	-	-	< 1.0	-	-	0.0

Extratante 1 M ; O/A = 2 ; Tempo de contactação = 5 min. ; Solução aquosa : 0.3 N HCl ;  
25.8 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12.8 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela A.10 : Influencia da Acidez de Equilibrio na Extração de Sm e Gd com CYANEX 272.

ENSAIO	SAPONIF. (%)	ACIDEZ FINAL	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPAR.	% EXTRAÇÃO		PH AQUOSO
			AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		Sm	Gd	
7.1.1	0.0	0.127	25.3	0.2	12.4	0.1	0.01	0.01	1.0	1.5	1.5	0.9
7.4.1	5.0	0.040	22.3	1.7	9.2	1.7	0.08	0.18	2.4	13.2	27.0	1.4
7.4.2	7.0	0.023	17.2	4.3	6.1	3.3	0.25	0.53	2.2	33.1	51.6	1.6
7.4.3	8.5	0.017	13.1	6.3	4.1	4.3	0.48	1.04	2.2	49.0	67.5	1.8
7.4.4	10.0	0.012	10.3	7.7	2.7	5.0	0.75	1.83	2.4	59.9	78.6	1.9
7.1.4*	12.0	0.011	4.2	10.8	1.0	5.8	2.56	5.8	2.3	84.5	92.2	2.2

\* - Precipitação na fase orgânica.

Extratante 1 M ; O/A = 2 ; Tempo de contactação = 5 min. ; Solução aquosa : 0.3 N HCl ,  
25.7 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , 12.6 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabela A.11 : Cinética de Extração de Sm e Gd com D2EHPA.

ENSAIO	TEMPO DE CONTAC. (MIN)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPAR.	% EXTRAÇÃO	
		AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		Sm	Gd
8.1.1	0.5	12.6	6.4	3.8	4.2	0.51	1.13	2.2	50.5	69.3
8.1.2	1.0	12.9	6.3	3.8	4.2	0.49	1.13	2.3	49.4	69.3
8.1.3	2.0	12.9	6.3	2.6	4.8	0.49	1.89	3.9	49.4	78.7
8.1.4	5.0	12.9	6.3	2.7	4.8	0.49	1.74	3.6	49.4	77.7
8.1.5	10.0	12.7	6.4	2.6	4.8	0.50	1.89	3.8	50.0	79.1

Alimentação aquosa - Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.4 g/l ; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.2 g/l ; 0.3 N HCl ; O/A = 2 ; Extratante 1 M.

Tabela A.12 : Cinética de Extração de Sm e Gd com IONQUEST 801.

ENSAIO	TEMPO DE CONTAC. (MIN)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPAR.	% EXTRAÇÃO	
		AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		Sm	Gd
8.2.1	0.5	11.9	6.9	3.9	4.3	0.58	1.11	1.9	53.9	68.9
8.2.2	1.0	11.9	6.9	3.6	4.5	0.58	1.25	2.1	53.9	71.4
8.2.3	2.0	11.9	6.9	2.7	4.9	0.58	1.81	3.1	53.9	78.3
8.2.4	5.0	11.9	6.9	2.4	5.1	0.58	2.13	3.7	53.9	81.0
8.2.5	10.0	12.3	6.7	2.6	5.0	0.55	1.96	3.6	52.3	79.7

Alimentação aquosa - Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.4 g/l ; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.2 g/l ; 0.3 N HCl ; O/A = 2 ; Extratante 1 M ;  
Saponificação do Ionquest = 7 %.



Tabela A.13 : Cinética de Extração de Sm e Gd com CYANEX 272.

ENSAIO	TEMPO DE CONTAC. (MIN)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPAR.	% EXTRAÇÃO	
		AQ.	ORG.	AQ.	ORG.	Sm	Gd		Sm	Gd
8.4.1	0.5	24.6	0.6	11.9	0.4	0.02	0.03	1.3	4.5	5.6
8.4.2	1.0	23.7	1.0	11.8	0.4	0.04	0.03	0.8	8.0	6.3
8.4.3	2.0	22.3	1.7	9.2	1.7	0.08	0.18	2.4	13.4	27.0
8.4.4	5.0	22.0	1.9	9.2	1.7	0.09	0.18	2.2	14.6	27.0
8.4.5	10.0	22.5	1.6	9.2	1.7	0.07	0.18	2.5	12.6	28.6

Alimentação aquosa - Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25.4 g/l ; Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.2 g/l ; 0.3 N HCl ; O/A = 2 ; Extratante 1 N ;  
Saponificação do Cyanex - 5 %.

A.14 - Perfil de Acidez nos Estágios de Extração e Lavagem - Ensaios com D2ENPA.

ESTÁGIO	ACIDEZ (N)	
	ENSAIO CONTÍNUO D5	ENSAIO CONTÍNUO D7
1	0.89	0.97
2	0.79	0.87
3	0.67	0.81
4	0.73	0.75
5	0.78	0.87
6	0.80	0.97
7	0.83	1.06
8	0.86	1.09
9	0.89	1.13
10	0.92	1.15
11	0.90	1.15
12	1.01	-

## A.15 - Perfil de Concentração de Samário e Gadolínio - Ensaio Contínuo D4.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		E Sm	E Gd	FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.			
EXTRAÇÃO	1	3.6	4.30	0.2	tr.	0.84	-	-
	2	6.6	11.73	1.2	0.7	0.56	1.69	3.0
	3	7.2	12.57	3.6	1.9	0.57	1.89	3.3
LAVAGEM	4	7.1	11.87	3.5	1.9	0.60	1.84	3.1
	5	6.7	8.20	3.5	1.2	0.82	2.92	3.6
	6	6.4	7.96	3.5	1.4	0.80	2.50	3.1
	7	5.9	7.40	3.4	1.2	0.80	2.83	3.6
	8	6.0	6.80	3.3	1.2	0.80	2.75	3.1
	9	5.5	6.10	3.3	1.2	0.90	2.75	3.1
	10	4.5	6.10	3.1	1.2	0.74	2.58	3.5
	11	4.1	4.30	3.1	1.0	0.95	3.10	3.3
	12	2.9	2.90	2.9	tr.	1.0	-	-

EXTRAÇÃO : D2EHFA 1 M ; O/A = 1 ; Sol. aquosa - HCl 0.3 N ; 25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12.0 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 0.75 N ; O/A = 3/2.

## A.16 - Perfil de Concentração de Samário e Gadolínio - Ensaio Contínuo D5.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		E Sm	E Gd	FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.			
EXTRAÇÃO	1	5.8	9.6	0.4	0.4	0.60	1.00	1.7
	2	9.8	14.8	2.7	1.3	0.66	2.08	3.1
	3	10.3	17.5	5.9	2.6	0.59	2.27	3.9
LAVAGEM	4	9.4	17.2	5.8	2.6	0.55	2.23	4.0
	5	7.6	13.7	5.5	2.6	0.55	2.12	3.8
	6	6.6	11.7	5.4	2.6	0.56	2.07	3.7
	7	5.7	10.1	5.5	2.5	0.56	2.20	3.9
	8	4.5	8.4	5.1	2.4	0.54	2.13	4.0
	9	3.5	6.6	5.1	2.3	0.53	2.22	4.2
	10	-	4.8	-	2.3	-	-	-
	11	1.7	3.1	4.3	2.0	0.55	2.15	3.9
	12	1.1	1.6	4.3	1.5	0.69	2.87	4.2

EXTRAÇÃO : D2EHPA 1 M ; O/A = 1 ; Sol. aquosa = HCl 0.3 N ; 25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12.0 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 1.0 N ; O/R = 3/2.

## A.17 - Perfil de Concentração de Samário e Gadolínio - Ensaio Contínuo D6.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		E Sm	E Gd	FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.			
EXTRAÇÃO	1	5.3	6.7	0.4	0.2	0.79	1.90	2.4
	2	7.8	12.8	2.0	1.2	0.61	1.67	2.7
	3	9.9	15.2	4.6	1.9	0.65	2.42	3.7
LAVAGEM	4	8.5	12.9	4.5	1.9	0.66	2.38	3.6
	5	8.5	10.8	5.2	1.8	0.79	2.90	3.7
	6	8.1	9.9	5.3	1.6	0.82	3.31	4.0
	7	6.7	8.7	5.1	1.8	0.77	2.83	3.7
	8	5.6	7.7	5.1	1.8	0.73	2.83	3.9
	9	4.9	6.5	5.4	1.8	0.75	3.00	4.0
	10	3.9	5.2	5.2	1.6	0.75	3.25	4.3
	11	3.1	3.8	5.4	1.8	0.82	3.00	3.7
	12	1.6	1.5	5.4	1.2	1.07	4.50	4.2

EXTRAÇÃO : D2EHPA 1 M ; O/A = 1 ; Sol. aquosa = HCl 0.3 N ; 25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12.0 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 0.9 N ; O/A = 3/2.

## A.18 - Perfil de Concentração de Samário e Gadolínio - Ensaio Contínuo D7.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		E Sm	E Gd	FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.			
EXTRAÇÃO	1	5.35	8.52	ND	tr	0.63	-	-
	2	8.05	13.68	0.85	1.0	0.59	0.85	1.4
	3	8.60	17.03	3.41	2.1	0.50	1.62	3.2
	4	8.90	18.43	6.82	4.4	0.48	1.55	3.2
LAVAGEM	5	5.60	15.08	6.82	6.1	0.37	1.12	3.0
	6	1.50	8.94	6.82	6.1	0.39	1.12	2.9
	7	1.91	5.30	6.40	6.1	0.36	1.05	2.9
	8	1.00	2.80	6.00	5.8	0.36	1.04	2.9
	9	0.50	1.40	5.50	5.1	0.36	1.00	3.0
	10	tr	tr	5.10	4.8	-	1.06	-
	11	tr	tr	3.0	2.9	-	1.04	-

EXTRAÇÃO : D2EHPA 1 N, O/A = 1 ; Sol. aquosa = HCl 0.3 N ; 25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 11.9 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 1.2 N ; O/A = 3/2.

A.19 : Perfil de Pureza de Samario e Gadolinio nos Ensaios Contínuos com D2EHPA.

CORRIDA D4			CORRIDA D5			CORRIDA D6			CORRIDA D7		
ESTAGIO	PUREZA (%)		ESTAGIO	PUREZA (%)		ESTAGIO	PUREZA (%)		ESTAGIO	PUREZA (%)	
	Sm (AQ.)	Gd (ORG.)		Sm (AQ.)	Gd (ORG.)		Sm (AQ.)	Gd (ORG.)		Sm (AQ.)	Gd (ORG.)
1E	-	5.3	1E	96.0	6.5	1E	97.1	7.0	1E	-	-
2E	94.4	15.4	2E	91.9	21.6	2E	91.4	20.4	2E	93.2	9.6
3E	86.9	33.3	3E	87.1	36.4	3E	88.9	31.7	3E	89.0	28.4
4L	86.2	33.0	4L	86.9	38.2	4L	87.2	34.6	4E	80.7	43.4
5L	87.2	34.3	5L	84.1	42.0	5L	85.7	38.0	5L	71.2	54.9
6L	85.0	35.4	6L	81.8	45.0	6L	86.1	39.6	6L	59.4	82.0
7L	86.1	36.6	7L	80.2	49.1	7L	82.9	43.2	7L	46.5	77.0
8L	85.0	35.5	8L	77.0	53.1	8L	81.1	47.7	8L	32.6	85.7
9L	83.6	37.5	9L	74.2	59.3	9L	78.3	52.4	9L	21.5	91.7
10L	83.6	40.8	10L	67.6	-	10L	76.5	57.1	10L	-	-
11L	81.1	43.1	11L	60.8	71.6	11L	67.9	65.2	11L	-	-
12L	-	50.0	12L	51.6	79.6	12L	55.6	77.1	12L	-	-

## A.20 - Perfil de Acidez nos Estágios de Extração e Lavagem - Ensaio com IONQUEST 801.

ESTAGIO	ACIDEZ NA CORRIDA 15 (N)
1	0.10
2	0.23
3	0.24
4	0.26
5	0.29
6	0.31
7	0.33
8	0.35
9	0.36
10	0.42
11	0.44
12	0.49



## A.21 - Perfil de Concentração de Samário e Gadolínio - Ensaio Contínuo I4.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.	Sm	Gd	
EXTRAÇÃO	1	4.5	8.3	0.5	0.6	0.54	0.78	1.4
	2	4.5	22.7	1.2	2.8	0.20	0.43	2.2
	3	3.8	20.8	1.7	3.9	0.18	0.44	2.4
	4	2.9	18.7	1.9	4.9	0.16	0.39	2.5
	5	2.0	16.1	2.4	6.1	0.12	0.39	3.2
LAVAGEM	6	1.3	12.1	2.5	7.2	0.11	0.35	3.2
	7	0.8	6.5	2.6	6.2	0.12	0.42	3.4
	8	0.4	3.7	2.5	6.7	0.11	0.37	3.5
	9	0.2	2.0	2.2	6.7	0.10	0.34	3.7
	10	-	1.2	1.8	5.7	-	0.32	-
	11	-	0.5	1.2	4.1	-	0.29	-
	12	-	0.1	0.5	2.2	-	0.23	-

EXTRAÇÃO : Ionquest 1 M, saponificação 6.5 % v/v ; O/A = 4/3 ; Sol. aquosa = HCl 0.3 N ; 25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12.0 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 0.5 N ; O/A = 2/1.

## A.22 - Perfil de Concentração de Samario e Gadolinio - Ensaio Contínuo I5.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.	Sm	Gd	
EXTRAÇÃO	1	8.4	10.3	2.0	0.9	0.82	2.22	2.72
	2	6.3	21.6	3.1	3.8	0.29	0.82	2.80
	3	4.4	18.6	4.0	5.5	0.24	0.73	3.07
	4	3.4	16.1	4.5	6.8	0.21	0.66	3.13
	5	2.8	13.8	4.8	7.3	0.20	0.66	3.24
	6	2.3	12.6	4.7	7.8	0.18	0.60	3.30
	7	2.2	11.6	5.3	8.7	0.19	0.61	3.21
LAVAGEM	8	1.4	7.3	5.0	7.7	0.19	0.65	3.39
	9	0.6	3.1	4.8	7.3	0.20	0.66	3.24
	10	0.3	1.7	4.4	7.2	0.19	0.61	3.20
	11	0.2	1.1	3.2	5.5	0.18	0.58	3.20
	12	0.1	0.3	2.6	4.0	0.23	0.65	2.76

EXTRAÇÃO : Ionquest 1 M, saponificação 7 % v/v ; O/A = 4/3 ; Sol. aquosa = HCl 0.3 N ;  
25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12.0 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 0.5 N ; O/A = 2/1.

## A.23 - Perfil de Concentração de Samario e Gadolínio - Ensaio Contínuo I6.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.	Sm	Gd	
EXTRAÇÃO	1	7.00	11.2	1.4	0.9	0.63	1.56	2.49
	2	4.70	15.6	2.1	2.6	0.30	0.81	2.68
	3	4.40	15.6	3.3	4.8	0.28	0.69	2.44
	4	3.80	14.2	4.4	5.8	0.27	0.76	2.84
	5	3.20	14.5	5.3	7.5	0.22	0.71	3.20
LAVAGEM	6	2.10	8.4	5.6	6.5	0.25	0.86	3.45
	7	1.20	4.8	5.4	6.5	0.25	0.83	3.32
	8	0.72	2.9	5.4	6.8	0.25	0.79	3.20
	9	0.41	1.8	4.5	6.7	0.23	0.67	2.95
	10	0.20	0.8	3.8	5.6	0.25	0.68	2.71
	11	0.12	0.5	2.5	3.8	0.24	0.66	2.75
	12	0.07	0.3	2.2	3.4	0.24	0.65	2.77

EXTRAÇÃO : Ionquest 1 M, saponificação 7 % ; O/A = 4/3 ; Sol. aquosa = HCl 0.3 N ;  
25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 12.0 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 0.5 N ; O/A = 2/1.

A.24 : Perfil de Pureza de Samário e Gadolínio nos Ensaio Continuos com IONQUEST 801.

CORRIDA 14			CORRIDA 15			CORRIDA 16			CORRIDA 18		
ESTAGIO	PUREZA (%)		ESTAGIO	PUREZA (%)		ESTAGIO	PUREZA (%)		ESTAGIO	PUREZA (%)	
	Sm (AQ.)	Gd (ORG.)		Sm (AQ.)	Gd (ORG.)		Sm (AQ.)	Gd (ORG.)		Sm (AQ.)	Gd (ORG.)
1E	93.3	10.0	1E	92.0	19.2	1E	92.6	16.7	1E	92.8	2.6
2E	89.0	21.1	2E	83.0	33.0	2E	85.7	30.9	2E	95.7	7.3
3E	84.2	30.9	3E	77.2	47.6	3E	76.5	42.9	3E	94.1	10.6
4E	79.2	39.6	4E	70.3	57.0	4E	71.0	53.7	4E	90.3	20.7
5E	72.5	54.6	5E	65.4	63.2	5E	65.9	62.4	5E	84.8	29.2
6L	62.7	65.8	6E	61.8	67.1	6L	56.4	72.7	6L	83.4	32.7
7L	51.2	76.5	7E	57.1	70.7	7L	42.5	81.8	7L	84.0	37.3
8L	35.6	86.2	8L	40.7	78.1	8L	29.9	88.2	8L	80.4	43.8
9L	23.0	91.7	9L	29.8	88.9	9L	21.2	91.7	9L	71.1	57.3
10L	17.4	-	10L	19.1	93.6	10L	12.5	95.0	10L	63.0	63.5
11L	10.9	-	11L	16.7	94.1	11L	11.6	95.4	11L	46.3	77.8
12L	4.4	-	12L	7.0	96.3	12L	8.1	96.9	12L	-	-

## A.25 - Perfil de Concentração de Samário e Gadolínio - Ensaio Contínuo D8.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.	Sm	Gd	
EXTRAÇÃO	1	5.35	8.52	ND	tr	0.63	-	-
	2	8.85	13.68	0.85	1.0	0.59	0.85	1.4
	3	8.60	17.03	3.41	2.1	0.50	1.62	3.2
	4	8.90	18.43	6.82	4.4	0.48	1.55	3.2
LAVAGEM	5	5.60	15.00	6.82	6.1	0.37	1.12	3.0
	6	1.50	8.94	6.82	6.1	0.39	1.12	2.9
	7	1.91	5.30	6.40	6.1	0.36	1.05	2.9
	8	1.00	2.80	6.00	5.8	0.36	1.04	2.9
	9	0.50	1.40	5.50	5.1	0.36	1.08	3.0
	10	tr	tr	5.10	4.8	-	1.06	-
	11	tr	tr	3.0	2.9	-	1.04	-
REEXTRAÇÃO	12	ND	1.70	0.75	12.6	-	0.06	-
	13	ND	tr	tr	1.0	-	-	-
	14	ND	tr	tr	tr	-	-	-
	15	ND	ND	ND	ND	-	-	-
	16	ND	ND	ND	ND	-	-	-

EXTRAÇÃO : D2EHPA 1 M, O/A = 1 ; Sol. aquosa = HCl 0.3 N ; 25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 11.9 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 1.2 N ; O/A = 3/2.

REEXTRAÇÃO : Sol. aquosa = 5.0 n ; O/A = 5

## A.26 - Perfil de Concentração de Samário e Gadolínio - Ensaio Contínuo 18.

ETAPA	ESTAGIO	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)		COEFICIENTE DE EXTRAÇÃO		FATOR DE SEPARAÇÃO
		ORG.	AQ.	ORG.	AQ.	Sm	Gd	
EXTRAÇÃO	1	18.9	6.4	0.5	< 0.5	2.95	-	-
	2	17.8	31.0	1.4	1.4	0.57	1.0	1.7
	3	16.8	31.7	2.0	2.0	0.53	1.0	1.9
	4	14.6	29.6	3.8	3.1	0.49	1.2	2.5
	5	11.9	26.8	4.9	4.8	0.44	1.0	2.3
LAVAGEM	6	10.5	22.1	5.1	4.4	0.48	1.2	2.4
	7	9.4	20.0	5.6	3.8	0.47	1.5	3.1
	8	7.2	18.0	5.6	4.4	0.40	1.3	3.2
	9	5.0	13.5	6.7	5.5	0.37	1.2	3.3
	10	3.1	8.7	5.4	5.1	0.35	1.1	3.1
	11	1.0	3.1	3.5	3.6	0.33	1.0	3.0
REEXTRAÇÃO	12	tr	6.4	2.7	19.3	-	0.15	-
	13	tr	3.4	1.4	14.7	-	0.10	-
	14	tr	tr	< 0.5	7.0	-	-	-
	15	ND	tr	tr	tr	-	-	-
	16	ND	ND	ND	ND	-	-	-

EXTRAÇÃO : Ionquest 1 M, saponificação 7.5 % ; O/A = 4/3 ; Sol. aquosa = HCl 0.3 N ;  
25.0 g/l Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; 13.0 g/l Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

LAVAGEM : HCl 0.5 N ; O/A = 2/1.

REEXTRAÇÃO : Sol. aquosa = 2.0 M ; O/A = 6.7

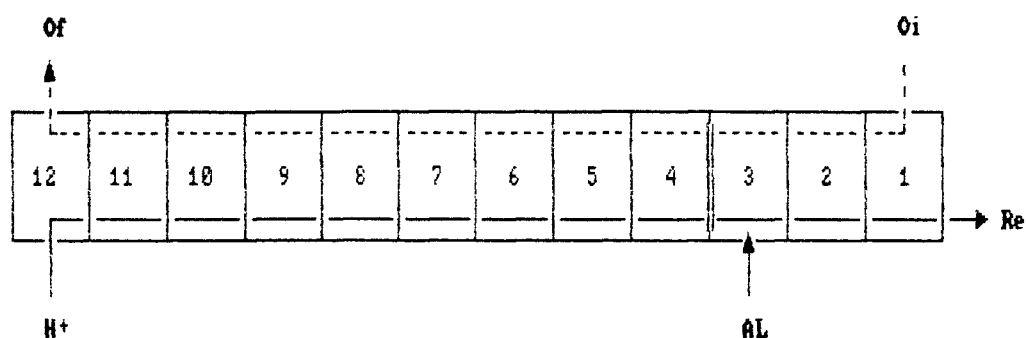
**ANEXO II**

**CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS ENSAIOS CONTÍNUOS**

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : D3

DATA : 24.09.91



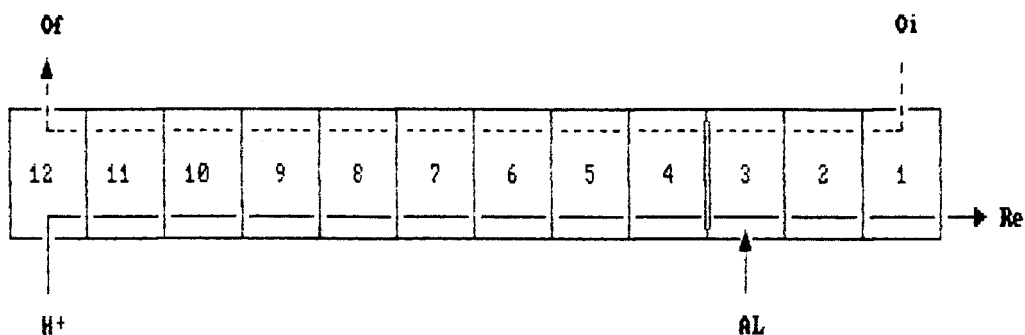
CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.31	
	LAVAGEM (H)	0.75	
ORGÂNICO	TIPO	D2EHFA	
	CONCENTRAÇÃO	1 M	
	SAPONIFICAÇÃO	-	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.4	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.3	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.81 +- 0.10	
	LAVAGEM	1.66 +- 0.02	
	ORGÂNICO	3.40 +- 0.40	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.1
		DECANTADOR	8.5
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.47
		DECANTADOR	9.88
	TOTAL		143.1



CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : D4

DATA : 25.09.91

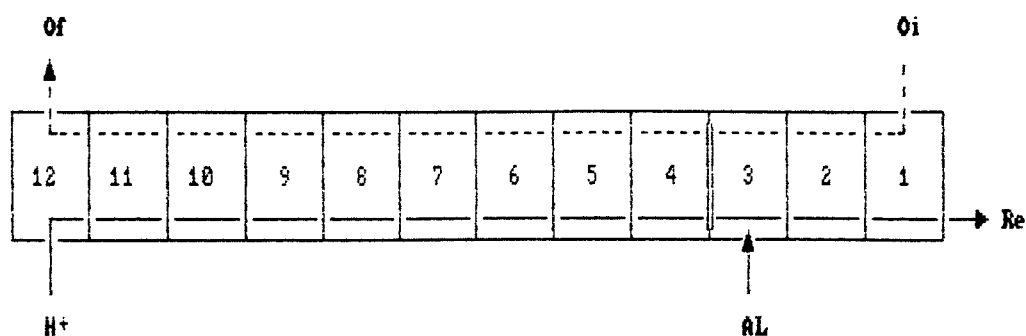


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.31	
	LAVAGEM (H)	0.75	
ORGÂNICO	TIPO	D2EHFA	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	-	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.4	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.84 ± 0.02	
	LAVAGEM	1.65 ± 0.02	
	ORGÂNICO	2.52 ± 0.07	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.0
	LAVAGEM	MISTURADOR	3.0
		DECANTADOR	12.0
	TOTAL		172.3

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTINUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTINUO : D5

DATA : 27.09.91

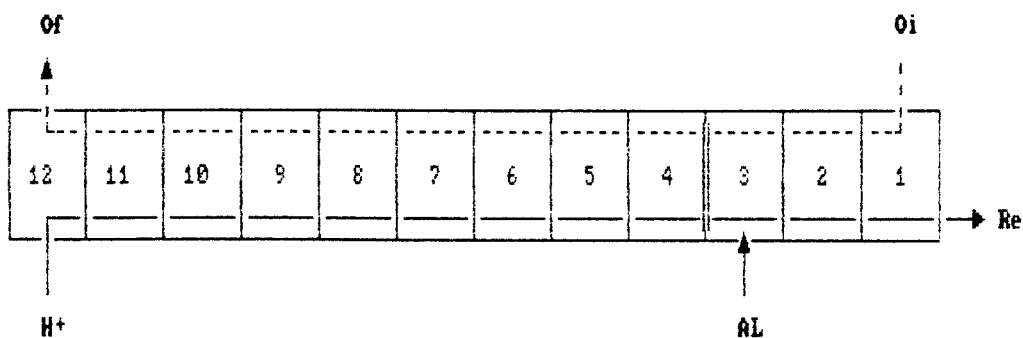


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	1.0	
ORGÂNICO	TIPO	D2EHFA	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	-	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.4	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.84 ± 0.01	
	LAVAGEM	1.66 ± 0.03	
	ORGÂNICO	2.47 ± 0.12	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.0
	LAVAGEM	MISTURADOR	3.0
		DECANTADOR	12.1
	TOTAL		173.9

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTINUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTINUO : D6

DATA : 30.09.91

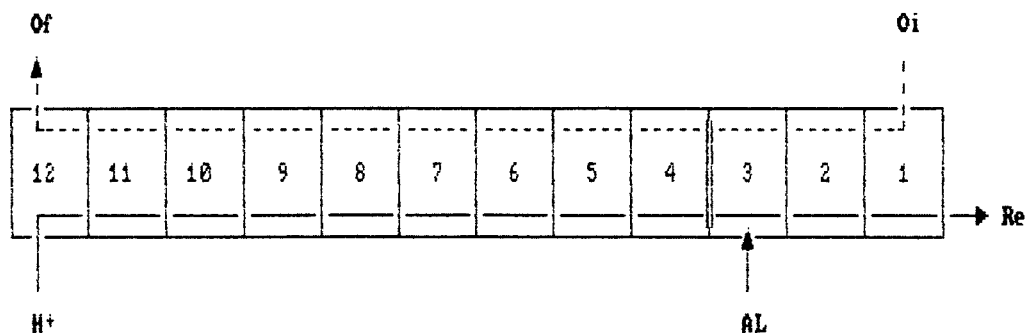


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.31	
	LAVAGEM (H)	0.90	
ORGÂNICO	TIPO	D2EHPA	
	CONCENTRAÇÃO	1 M	
	SAPONIFICAÇÃO	-	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.4	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.2	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.87 ± 0.01	
	LAVAGEM	1.61 ± 0.03	
	ORGÂNICO	2.51 ± 0.08	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.0
	LAVAGEM	MISTURADOR	3.0
		DECANTADOR	12.1
	TOTAL		174.1

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

TESTE : D7

DATA : 10.01.91

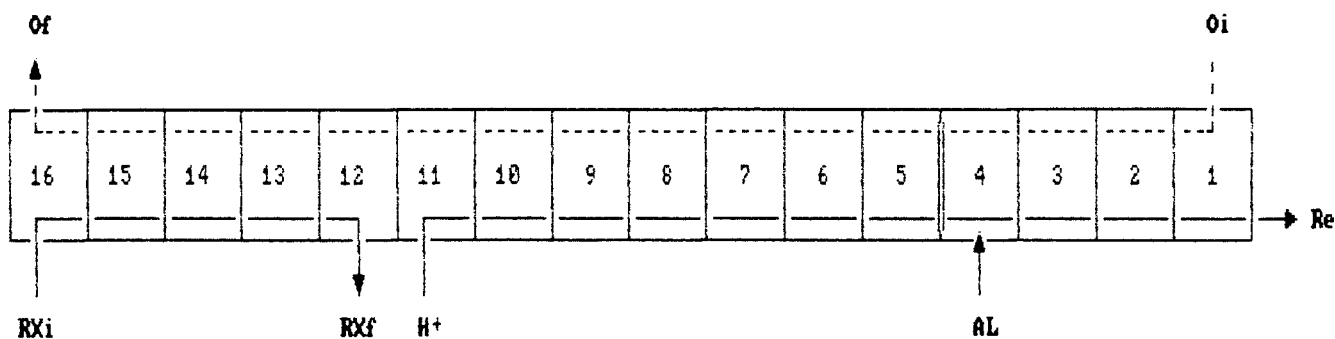


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)		0.30
	LAVAGEM (H)		1.20
ORGÂNICO	TIPO		D2EHPA
	CONCENTRAÇÃO		1 M
	SAPONIFICAÇÃO		-
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		25.0
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		11.9
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO		0.85 ± 0.01
	LAVAGEM		1.66 ± 0.10
	ORGÂNICO		2.58 ± 0.09
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	9.8
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.9
		DECANTADOR	11.8
	TOTAL		154.8

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : D8

DATA : 10.01.91

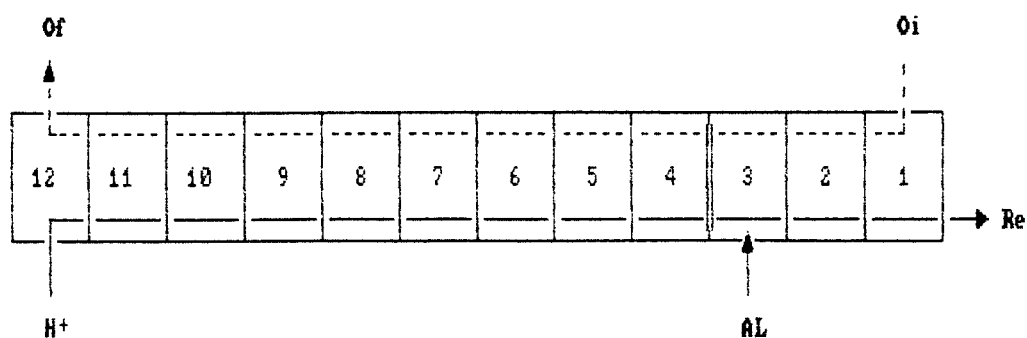


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	1.20	
	SOLUÇÃO DE REEXTRAÇÃO	5.00	
ORGÂNICO	TIPO	D2EHPA	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	-	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	$Sm_2O_3$	25.0	
	$Gd_2O_3$	11.9	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.85 ± 0.01	
	LAVAGEM	1.66 ± 0.10	
	ORGÂNICO	2.58 ± 0.09	
	SOLUÇÃO DE REEXTRAÇÃO	0.53 ± 0.01	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	9.8
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.9
		DECANTADOR	11.8
	TOTAL		154.8

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : 12

DATA : 08.10.91

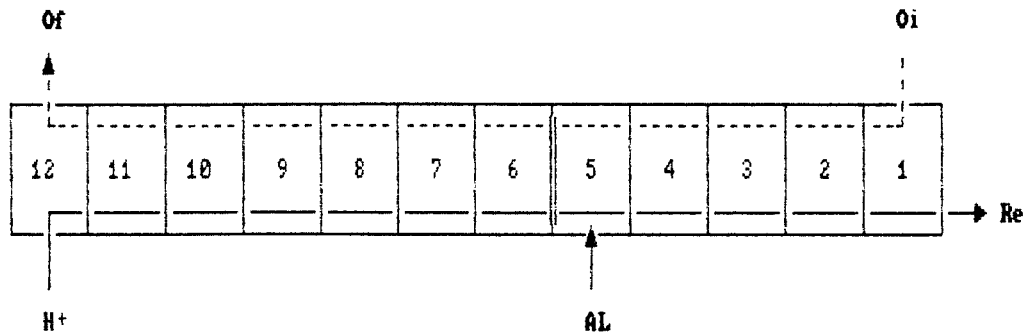


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAAGEM (H)	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	IONQUEST	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	0.0	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	$Sm_2O_3$	25.1	
	$Gd_2O_3$	12.3	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.85 ± 0.02	
	LAAGEM	1.63 ± 0.05	
	ORGÂNICO	2.47 ± 0.09	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.1
	LAAGEM	MISTURADOR	3.0
		DECANTADOR	12.2
	TOTAL		175.1

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : 13

DATA : 10.10.91

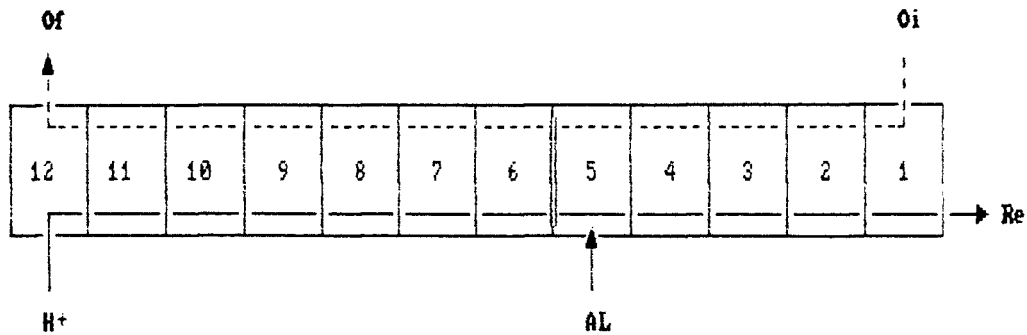


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	IONQUEST 801	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	3 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.1	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.3	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.82 +- 0.01	
	LAVAGEM	1.62 +- 0.03	
	ORGÂNICO	3.26 +- 0.10	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.2
		DECANTADOR	8.8
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.6
		DECANTADOR	10.2
	TOTAL		144.5

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : 14

DATA : 14.10.91



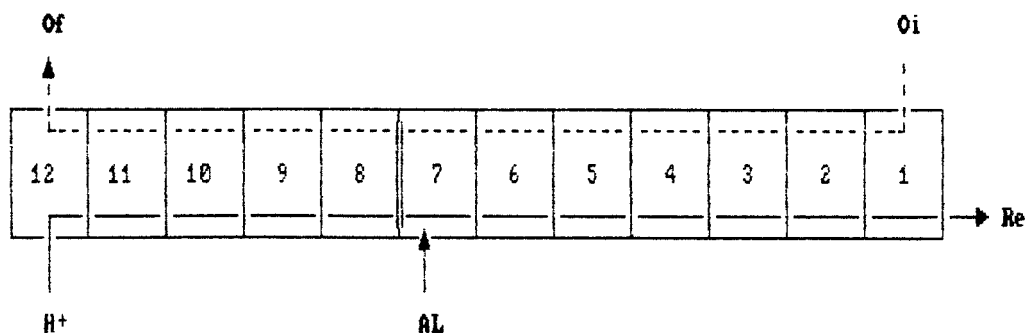
CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	IONQUEST 801	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	6.5 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.4	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.3	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.83 ± 0.01	
	LAVAGEM	1.60 ± 0.03	
	ORGÂNICO	3.27 ± 0.02	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.2
		DECANTADOR	8.8
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.6
		DECANTADOR	10.3
	TOTAL		144.7



CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : 15

DATA : 30.11.91

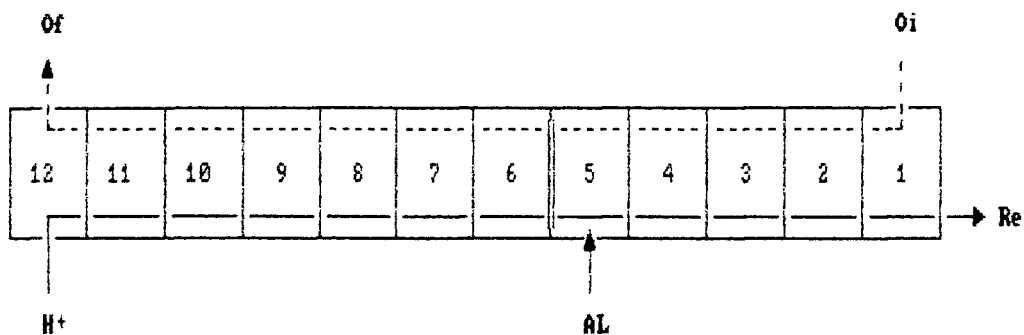


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	IONQUEST 801	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	7 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.6	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.83 ± 0.01	
	LAVAGEM	1.63 ± 0.06	
	ORGÂNICO	3.22 ± 0.17	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.2
		DECANTADOR	8.8
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.6
		DECANTADOR	10.3
	TOTAL		141.5

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : 16

DATA : 10.12.91

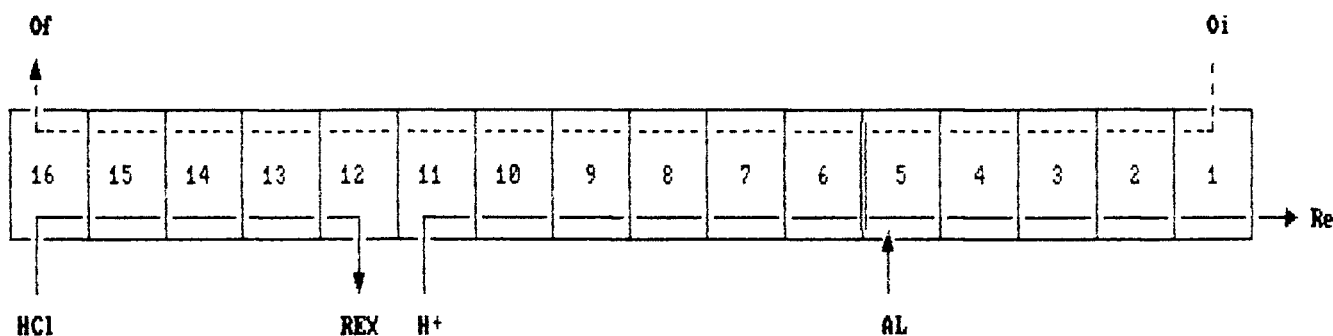


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	IONQUEST 881	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	7 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.8	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.3	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.84 ± 0.02	
	LAVAGEM	1.65 ± 0.04	
	ORGÂNICO	3.29 ± 0.03	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.2
		DECANTADOR	8.7
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.1
	TOTAL		142.6

CONDICÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

TESTE : 17

DATA : 10.01.91

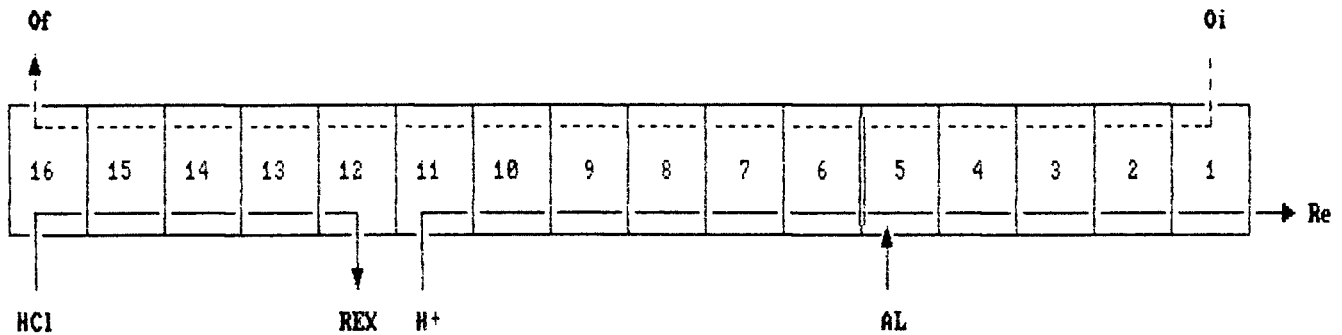


CONDICÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.55	
ORGÂNICO	TIPO	IONQUEST 801	
	CONCENTRAÇÃO	1 M	
	SAPONIFICAÇÃO	7.5 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.0	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO		
	LAVAGEM		
	ORGÂNICO		
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.2
		DECANTADOR	8.6
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.1
	SOLUÇÃO DE REEXTRAÇÃO (HCl 5N)		-
	TOTAL		128.0

CONDICÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : 18

DATA : 10.01.91

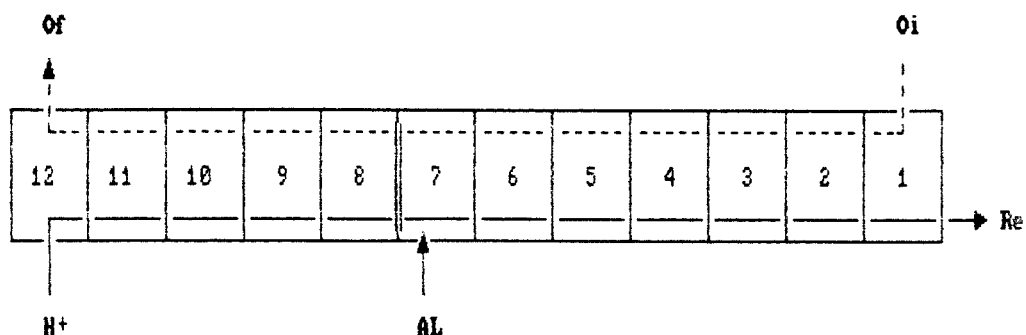


CONDICÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.55	
	SOLUÇÃO DE REEXTRAÇÃO	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	IONQUEST 801	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	7.5 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.0	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.83 ± 0.01	
	LAVAGEM	1.91 ± 0.02	
	ORGÂNICO	3.32 ± 0.04	
	SOLUÇÃO DE REEXTRAÇÃO	0.54 ± 0.04	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.2
		DECANTADOR	8.6
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.1
	TOTAL		128.8

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : C1

DATA : 03.12.91

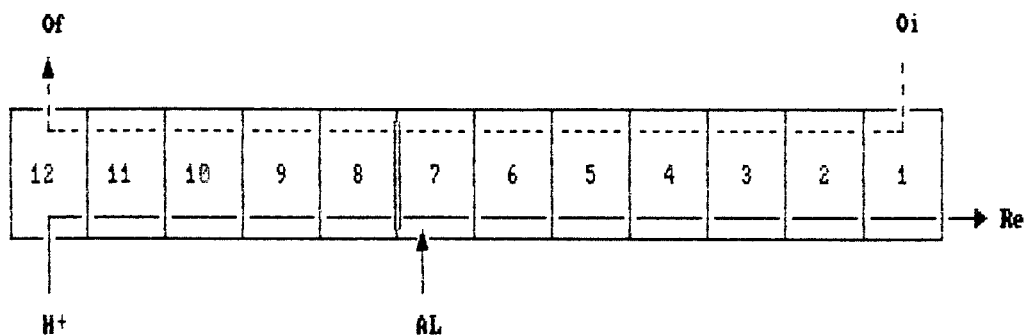


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	CYANEX 272	
	CONCENTRAÇÃO	1 M	
	SAPONIFICAÇÃO	7 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.7	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.81 ± 0.01	
	LAVAGEM	1.61 ± 0.10	
	ORGÂNICO	3.27 ± 0.13	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.2
		DECANTADOR	8.8
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.6
		DECANTADOR	10.2
	TOTAL		140.9

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : C2

DATA : 05.12.91

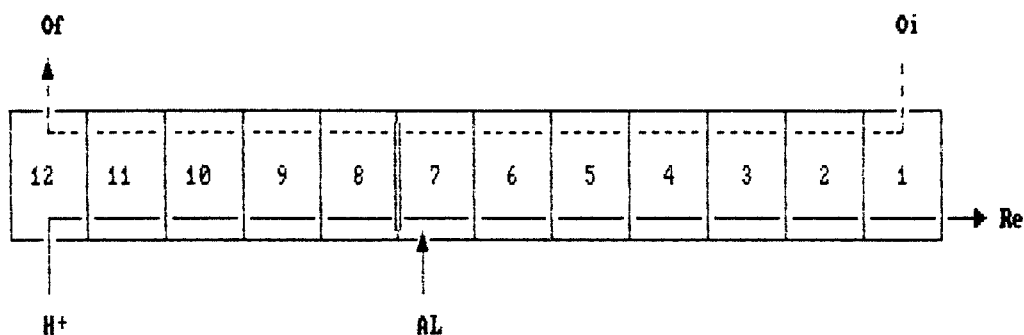


CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	CYANEX 272	
	CONCENTRAÇÃO	1 M	
	SAPONIFICAÇÃO	5 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	$Sm_2O_3$	25.7	
	$Gd_2O_3$	12.6	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.83	
	LAVAGEM	1.66	
	ORGÂNICO	3.33	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.1
		DECANTADOR	8.6
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.0
	TOTAL		137.8

CONDIÇÕES OPERACIONAIS DOS TESTES CONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO / LAVAGEM.

ENSAIO CONTÍNUO : C3

DATA : 06.12.91



CONDIÇÕES			
CONCENTRAÇÃO HCl (N)	ALIMENTAÇÃO (AL)	0.30	
	LAVAGEM (H)	0.50	
ORGÂNICO	TIPO	CYANEX 272	
	CONCENTRAÇÃO	1 N	
	SAPONIFICAÇÃO	5 %	
ALIMENTAÇÃO AQUOSA TEOR (g/l)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.7	
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	
VAZÃO (ml/min)	ALIMENTAÇÃO	0.83	
	LAVAGEM	1.66	
	ORGÂNICO	2.50	
TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)	EXTRAÇÃO	MISTURADOR	2.1
		DECANTADOR	8.6
	LAVAGEM	MISTURADOR	2.5
		DECANTADOR	10.0
	TOTAL		137.8

**ANEXO III**  
**BALANÇO DE MASSAS**



## BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO D3.

FLUXO		REFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	2.8	4.0	25.4
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.06	2.9	12.2
VAZÃO (ml/min)		2.47	3.40	0.81
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	97.0	58.0	67.6
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	42.0	32.4
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	33.6	66.4	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	99.8	-

## BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO D4.

FLUXO		REFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	4.57	3.95	25.4
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.15	3.93	12.2
VAZÃO (ml/min)		2.49	2.52	0.84
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	96.0	50.1	67.6
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	49.9	32.4
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	50.3	46.7	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	96.4	-

## BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO D5.

FLUXO		RAFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	8.3	0.3	25.4
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.3	3.8	12.2
VAZÃO (ml/min)		2.51	2.55	0.85
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	96.5	-	67.6
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	92.7	32.4
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	96.5	-	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	93.4	-

## BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO D6.

FLUXO		RAFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	6.1	2.8	25.4
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.20	4.0	12.2
VAZÃO (ml/min)		2.48	2.51	0.87
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	96.8	41.2	67.6
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	58.8	32.4
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	68.5	31.5	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	94.6	-

## BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO 12.

FLUXO		RAFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	8.0	0.7	25.1
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	3.14	1.1	12.3
VAZÃO (ml/min)		2.47	2.47	0.85
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	71.7	38.9	67.1
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	28.3	61.6	32.9
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	91.9	8.1	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	74.1	25.9	-

## BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO 13.

FLUXO		RAFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	8.1	0.3	25.1
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	3.56	0.45	12.3
VAZÃO (ml/min)		2.42	3.27	0.82
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	69.5	40.0	67.1
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	30.5	60.0	32.9
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	95.2	4.8	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	85.4	14.6	-

## BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO 14.

FLUXO		RAFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	8.7	ND	25.4
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	1.6	1.9	12.3
VAZÃO (ml/min)		2.43	3.27	0.83
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	84.5	-	67.4
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	15.5	> 98.0	32.6
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	100.0	0.0	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	39.2	60.8	-

. ND - Não Detetado

## BALANÇO DE MASSAS DO TESTE 15.

FLUXO		RAFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	9.2	0.1	27.5
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.7	2.5	12.6
VAZÃO (ml/min)		2.46	3.28	0.83
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	92.9	-	68.6
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	96.0	31.4
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	99.0	-	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	78.4	-



BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO 16.

FLUXO		RAFINADO	ORGÂNICO CARREGADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	9.0	0.12	27.5
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	1.0	2.4	12.6
VAZÃO (ml/min)		2.49	3.30	0.83
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	90.0	-	68.6
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	95.0	31.4
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	98.0	-	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	75.7	-

## BALANÇO DE MASSAS DO ENSAIO 18.

FLUXO		REFINADO	REEXTRADO	ALIMENTAÇÃO
TEOR (g/l)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	6.4	5.9	25.0
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0.35	18.1	13.0
VAZÃO (ml/min)		2.74	0.54	0.83
PUREZA (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	94.8	-	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	-	75.4	-
DISTRIBUIÇÃO (%)	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	84.6	15.4	-
	$\text{Gd}_2\text{O}_3$	9.0	91.0	-