

RELATÓRIO DE PROGRESSO	número: DETQ-010/88	página: 01/56
assunto: SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE GADOLÍNIO, E OUTRAS TERRAS RARAS, E ÍTRIO	programa: INTEGRADO CDTN-FEC-NUCLEN NA ÁREA DO COMBUSTÍVEL NUCLEAR	
autor(es): Mohammad Abdul Awwal Sérgio Almeida Cunha Filgueiras	período: JANEIRO A DEZEMBRO/1988	
assinatura(s): <i>M. A. Awwal - Sérgio Filgueiras</i>		

resumo:
O interesse por elementos terras raras tem crescido muito nos últimos anos, sempre associado a tecnologias de ponta, tais como cerâmica, eletrônica, supercondutor, vidros especiais, dentre muitas outras. Dos elementos da série dos lantanídeos, o gadolínio é de especial interesse para a indústria nuclear: é usado para controlar a reação nuclear em cadeia, em reatores de potência.

Descrevem-se os trabalhos experimentais de laboratório para o desenvolvimento de um processo de extração por solvente para a separação e purificação de gadolínio e, secundariamente, de samário, európio, lantânio e ítrio. Utilizando como solvente o ácido di(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA), foi desenvolvido um fluxograma preliminar para separação desses elementos. O fluxograma consta basicamente de 3 ciclos de extração por solvente, usando uma solução de DEHPA- 14% v/v em ISOPAR.

A separação e purificação de terras raras baseiam-se na extração preferencial dos elementos mais pesados, a partir de uma solução clorídrica, e em reextrações seletivas com ácido clorídrico de diferentes concentrações. Apenas as separações de cério e de európio são feitas pela mudança do estado de oxidação, seguida de precipitação.

É apresentado em detalhes todo o estudo feito para levantamento dos parâmetros básicos de extração, tais como razão de fases, concentração de DEHPA, concentração da solução de alimentação, etc.

Empregando o fluxograma descrito, obteve-se o seguinte grau de pureza para cada um dos produtos: gadolínio-93%; samário-71%; európio - 95%; lantânio-98%; ítrio-90%.

distribuição: CDTN, DEX III, DETQ(2), DIPRQ, Autores(2), DETR, DIQUI*, DIRAQ*, SEDOTE.	classificação:	chefe de divisão: Maria Lúcia de Lima Soares assinatura: <i>M. L. de Lima Soares</i> data: 02/02/89	chefe de depto. Heleno Siqueira Corrêa assinatura: <i>H. Siqueira Corrêa</i> data: 02/02/89
nr de exemplares: 09+02*			

SUMÁRIO

PÁGINA

1. INTRODUÇÃO	01/56
2. SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS	05/56
2.1 - Separação de cério	06/56
2.2 - Obtenção das frações de terras raras leves, médias e pesadas, por extração por solvente	07/56
2.2.1 - Determinação dos parâmetros básicos para a extra ção por solvente	08/56
2.2.2 - Estabelecimento do fluxograma do processo	10/56
3. PURIFICAÇÃO DE EURÓPIO E GADOLÍNIO	13/56
3.1 - Purificação de európio	14/56
3.2 - Purificação de gadolínio	15/56
4. PURIFICAÇÃO DE ÍTRIO	18/56
5. PURIFICAÇÃO DE LANTÂNIO	20/56
6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	22/56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25/56
TABELAS.....	28-44 /56
FIGURAS.....	45a56

SUPERINTENDÊNCIA GERAL DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

depto.:

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA QUÍMICA - DETQ

divisão/laboratório:

Divisão de Processos Químicos - DIPRQ

FIGURA

	<u>PÁGINA</u>
1. ESQUEMA SIMPLIFICADO DA SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS.....	45/56
2. TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS, EM DEHPA 20% v/v EXXOL.....	46/56
3. EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS EM DEHPA/EXXOL, EM MEIO CLORÍDRICO, pH = 1.....	47/56
4. DISTRIBUIÇÃO DE TERRAS RARAS NO SISTEMA DEHPA/HCl, EM FUNÇÃO DA RAZÃO DE FASES (A/O).....	48/56
5. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TERRAS RARAS, PARA A FRAÇÃO REEXTRAÍDA EM HCl 0,4 MOL/L.....	49/56
6. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TERRAS RARAS, PARA A FRAÇÃO REEXTRAÍDA EM HCl 2 MOL/L.....	50/56
7. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TERRAS RARAS, PARA A FRAÇÃO REEXTRAÍDA EM HCl 6 MOL/L.....	51/56
8. COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE TERRAS RARAS PESADAS, NA EXTRAÇÃO - HCl 1 MOL/L.....	52/56
9. COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE TERRAS RARAS PESADAS, NA EXTRAÇÃO EM DEHPA 50% v/v.....	53/56
10. EXTRAÇÃO DE La, Pr, e Nd, EM FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE DEHPA.....	54/56
11. EXTRAÇÃO DE La, Pr e Nd EM DEHPA 50% v/v, EM FUNÇÃO DO pH DO MEIO.....	55/56
12. FLUXOGRAMA PRELIMINAR DE PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE GADOLÍNIO.....	56/56

1. INTRODUÇÃO

O Brasil tem sido há muitas décadas um importante produtor de monazita, um fosfato de terras raras que se deposita ao longo da costa brasileira, desde o Rio de Janeiro até o Maranhão. Inicialmente exportada na forma mineral, a monazita brasileira é desde o início da década de 50 toda processada internamente. Hoje são exportados principalmente produtos como o mischmetal, uma liga metálica de terras raras, e cloreto, carbonato e óxido de terras raras, que as contêm na mesma proporção existente no mineral. Compostos de terras raras individuais de elevado grau de pureza não são produzidos em escala comercial no país, necessitando de importação. O Brasil, assim, exporta matéria-prima de relativamente baixo valor agregado e importa, quando necessário, produtos e insumos de muito mais alto valor.

O interesse por elementos terras raras tem crescido muito nos últimos anos, sempre associado a tecnologias de ponta, tais como cerâmica, eletrônica, supercondutor, raios laser, vidros especiais, dentre muitas outras. 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 nêutrons esse elemento é usado para controle da reação nuclear em cadeia, em reatores nucleares de potência, onde é exigido em alta pureza. 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 porcentagem de Gd_2O_3 , formando uma mistura íntima já na própria vareta.

A Divisão de Processos Químicos do CDTN recebeu a incumbência de desenvolver um processo para obtenção de gadolínio de pureza nuclear. Optou-se pelo processo de extração por solvente, largamente utilizado para a produção de grandes quantidades de terras raras individuais de elevada pureza, dentre eles o gadolínio [1, 5].

Na separação do gadolínio são obtidos sub-produtos (p. ex. samário e európio), que têm considerável valor comercial ou produtos intermediários de processo (p. ex. concentrados de lantânio e de ítrio), que se constituem em ponto de partida para a obtenção de outros elementos lantanídeos de interesse.

Outros compostos de terras raras individuais de interesse imediato ou num futuro próximo para a indústria brasileira são os óxidos de lantânio e de ítrio. Com previsão de entrada em operação já em fins de 1989, está sendo construída nas proximidades de Belo Horizonte a primeira fábrica de vidros ópticos do Brasil, utilizando tecnologia alemã (RDA). Essa fábrica demandará na sua primeira etapa de implantação algo em torno de 150 kg/ano de óxido de ítrio ($Y_2O_3 > 99,1\%$) e de 500 kg/ano de óxido de lantânio ($La_2O_3 > 97,2\%$).

Nesse relatório constam os progressos já alcançados no desenvolvimento de um processo de extração por solvente para obtenção de gadolínio nuclearmente puro e, como sub-produtos, de samário e európio de elevada pureza. São descritos também os trabalhos realizados para a separação de óxidos de lantânio e de ítrio, a partir de produtos intermediários do processamento do gadolínio. Finalmente, todos os resultados obtidos são consolidados em um fluxograma preliminar para a separação de samário, európio e gadolínio, que consta basicamente de três ciclos de extração por solvente.

2. SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS

A obtenção de terras raras individuais em elevado grau de pureza sempre representou um grande desafio para a química inorgânica. Apenas alguns países do mundo desenvolvido possuem hoje a tecnologia para a produção em escala industrial de cada uma das terras raras em alto grau de pureza.

A origem dessa dificuldade está na grande similaridade das propriedades químicas dos elementos lantanídeos, em especial no fato de a sua valência mais estável ser a tri-positiva. Apenas cério, samário, európio e itérbio apresentam outra valência estável; daí a separação desses elementos das demais terras raras se basear, na maior parte das vezes, nessa propriedade química.

Muitos processos de separação são baseados na variação da basicidade dos lantanídeos, segundo o número atômico do elemento: com o aumento de número atômico, há um decréscimo da basicidade, que acompanha o decréscimo do raio atômico. Esse decréscimo da basicidade está também associada à facilidade de complexação. Baseada nessas propriedades, a separação de cada uma das terras raras tem sido feita por processos tais como cristalização fracionada, precipitação, troca-iônica e extração por solvente. A química de separação de terras raras foi recentemente revista [6].

2.1 - Separação de Cério

A separação do cério em escala comercial, no estado de oxidação tetravalente, é largamente praticada [7]. A oxidação do cério trivalente para o estado tetravalente em solução aquosa é prontamente conseguida por meio eletrolítico ou químico, utilizando bromato, permanganato, hipoclorito ou ozônio.

A literatura relata processos de separação e purificação de cério por extração por solvente, usando DEHPA-ácido (di(2-etil-hexil) fosfórico - como agente extractante, em meio nítrico, após a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} pela reação com permanganato de potássio ou persulfato de amônio [8, 9].

Foi testado em laboratório o processo de extração de cério a partir de uma solução 2 mol HNO_3/L , usando DEHPA 30% v/v diluído em ISOPAR (querosene purificada). A oxidação do cério ao estado tetravalente foi feita pela adição de permanganato de potássio, num primeiro teste, e de persulfato de amônio na presença do catalisador $AgNO_3$, num segundo teste. A Tabela 1 relaciona os resultados desses dois testes na forma de coeficientes de distribuição do cério e das demais terras raras.

Para os testes com $KMnO_4$, observa-se que os coeficientes de distribuição do cério e das terras raras céricas são bastante baixos, enquanto que os valores para o ítrio e as terras raras ítricas são bem maiores. Isso parece indicar que a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} em meio nítrico não foi eficiente, já que o Ce^{3+} é pouco extraível pela DEHPA. Os resultados do teste com $(NH_4)_2S_2O_8$ mostram coeficientes de distribuição maiores que a unidade para cério e ítrio, enquanto as demais terras raras tem coeficientes menores do que 1. Esses dados levam

à conclusão de que a separação de cério de soluções nítricas do concentrado de terras raras não é seletiva, já que o ítrio é co-extraído.

Foi utilizada, então, uma outra alternativa para separação de cério, usando um processo de oxidação/hidrólise [10]. Partindo-se de uma solução de cloreto de terras raras, contendo 120-130g TR_2O_3/L , adicionou-se lentamente uma solução de $KMnO_4/Na_2CO_3$ na razão molar 1/4. A hidrólise foi feita a 90-95°C, mantido o pH entre 2,5 e 4,5, encerrando-se em pH 2,5.

Usou-se um excesso de 10% de permanganato em relação à quantidade estequiométrica para completa oxidação do cério. Depois de completada a reação, o CeO_2 é separado como precipitado, filtrado em filtro a vácuo e lavado.

A Tabela 2 apresenta os resultados de dois testes de separação de cério por oxidação/hidrólise. O teor de CeO_2 no precipitado foi de 95,7% no primeiro teste, em relação ao conteúdo total de óxido de terras raras, e de 92,6% no segundo teste. A solução de cloreto de terras raras, após eliminação da maior parte do cério, passa a conter menos de 0,1% de CeO_2 ; em outras palavras, a remoção do cério foi maior que 99,9%.

2.2 - Obtenção das frações de terras raras leves, médias e pesadas, por extração por solvente

A obtenção de terras raras individuais em elevada pureza por extração por solvente é geralmente feita em etapas. Separam-se primeiramente os lantanídeos em 3 grandes grupos, quais sejam, o grupo de terras raras leves, o grupo médio e o de terras raras pesadas, aí se incluindo o ítrio. A partir desses 3 grupos separa-se o elemento de interesse; seguem-se, por último, as etapas de purificação necessárias. A Figura 1 ilustra, simplificada, as várias etapas de um processo de separação de terras raras.

O primeiro solvente usado para a separação de terras raras foi o fosfato de tri-butila-TBP [11, 14]. A separação de gadolínio com pureza de 95%, em quantidades da ordem de quilograma, foi relatada por WEBER e outros [15]. A separação de ítrio e dos sub-grupos lan-

tânio-neodímio e samário-lutécio foi obtida por extração por solvente, a partir de uma solução 8,4 mol/l HNO_3 , usando TBP como solvente [16].

O solvente orgânico mais amplamente usado para a extração de terras raras é o ácido di(2-etil-hexil) fosfórico - DEHPA [17, 20]. A literatura mostra que já foi investigada a extração de lantanídeos (III) e de ítrio (III) por solução de DEHPA em diluente aromático, a partir de soluções clorídricas, em particular como função das seguintes variáveis [17]: concentração de DEHPA na fase orgânica, concentração de ácido mineral na fase aquosa e número atômico dos lantanídeos. Determinou-se que o coeficiente de distribuição dos elementos terras raras varia com a terceira potência da concentração de DEHPA e com o inverso da terceira potência da concentração de ácido mineral na fase aquosa.

A variação dos coeficientes de distribuição em meio clorídrico ou nítrico, para o sistema Nd-Sm-DEHPA- H^+ - H_2O , foi estudada por BATISTA e outros [18]. O coeficiente de extração é mais alto em sistemas clorídricos, assim como o fator de separação Nd/Sm é maior em sistema clorídrico do que em sistema nítrico. Além disso, a recuperação de gadolínio, európio e outras terras raras no sistema DEHPA-HCl já é feita em escala comercial há muitos anos [26].

2.2.1 - Determinação dos parâmetros básicos para a extração por solvente

Para os trabalhos de separação e purificação de gadolínio, ítrio e outras terras raras, selecionou-se o sistema DEHPA diluído em ISOPAR ou EXXOL e ácido clorídrico. O DEHPA utilizado tinha a pureza de 90%, acreditando-se que o restante era essencialmente o ácido mono(2-etil-hexil) fosfórico. ISOPAR e EXXOL são nomes comerciais para querosene purificada; estudos preliminares mostraram não haver quaisquer diferenças de efeito na extração entre esses dois diluentes. Os parâmetros básicos para a extração de terras raras nesse sistema foram pesquisadas tendo sempre como alimentação soluções de cloreto de terras raras isentas de cério.

Investigou-se a extração de terras raras como função do tempo de contactação das fases; os resultados estão representados na Figura 2.

Verifica-se que a extração é bastante rápida e que apenas 3 minutos são necessários para se atingir a condição de equilíbrio.

Mantendo-se constantes a acidez e a concentração da fase aquosa inicial, estudou-se a influência da concentração de DEHPA na fase orgânica sobre a extração dos lantanídeos. Os resultados estão listados na Tabela 3, por elemento, e resumidos na Figura 3, com o teor total de terras raras extraídas. Com o aumento da concentração de DEHPA, a extração de Sm-Gd aumenta levemente quando comparada ao aumento da extração de La, Pr e Nd.

A Figura 4 mostra curvas de equilíbrio (concentração na fase orgânica x concentração na fase aquosa) para o sistema DEHPA/EXXOL-HCl-terras raras, em função da razão de fases, partindo-se sempre de uma solução aquosa de $\text{pH}=1$ e $69\text{gTR}_2\text{O}_3/\text{L}$. O carregamento da fase orgânica cresce exponencialmente com o aumento da razão de fase (A/O), seja para a concentração de DEHPA 10% v/v seja para 20% v/v. Observou-se nos testes que, se a razão de fases é maior do que $A/O=1/1$, a separação das fases é excessivamente lenta e que, se a razão de fases é maior que $A/O = 2/1$, ocorre formação de uma emulsão estável que se acumula na interface. Esse ponto ($A/O = 1/1$) coincide, na Figura 4, com a alteração brusca da inclinação das curvas. A formação de emulsão estável ou gel na extração de terras raras usando DEHPA ocorre quando o solvente atinge a saturação, como observado por RITCEY e ASHBROOK [21]. Tomando-se como exemplo o DEHPA 20% v/v, para fins de processo de extração por solvente, deve-se portanto trabalhar com um carregamento máximo de solvente em $\sim 12,5 \text{ g/L TR}_2\text{O}_3$, já que a partir desse valor haverá dificuldade de separação das fases. Conclui-se, então, que para DEHPA 20% e solução alimentação $69\text{g/L TR}_2\text{O}_3$ e $\text{pH} = 1$ deve-se empregar uma razão de fases igual a $A/O = 1/1$ ou menor.

Uma vez que a separação dos diversos elementos se faz com base na diferença de extractabilidade de cada um, que deve ser conhecida, foram determinados os coeficientes de distribuição E_o/a de diversos lantanídeos, em DEHPA/EXXOL 10% e 20% v/v, a partir de uma solução clorídrica de $\text{pH} = 1$ e $69\text{g/L TR}_2\text{O}_3$. Usou-se igual volume de solução orgânica e aquosa e o tempo de contactação foi de 3 minutos. Como mostra a Tabela 4, os coeficientes de distribuição crescem acentuadamente com o aumento do número atômico e com o aumento da concentração de DEHPA.

Além das separações na etapa de extração, deverão também ocorrer separações em reextrações seletivas, variando-se a concentração de ácido clorídrico da solução de reextração. A Tabela 5 lista os coeficientes de distribuição de terras raras (Eo/a), em função da concentração de HCl, a partir de uma solução de DEHPA 10% v/v carregada. Em baixas concentrações ácidas, os coeficientes de distribuição para as terras raras leves (La-Nd) são muito menores que os coeficientes de distribuição das terras raras dos grupos médio (Sm-Gd) e pesado (Tb-Er e Y). Os coeficientes de distribuição das terras raras do grupo médio assumem valores menores do que a unidade já a partir de HCl 1 mol/L. Os coeficientes de distribuição das terras raras mais pesadas tem valores menores do que 1 apenas a partir de HCl 3 mol/L.

Com base nesses dados sobre as propriedades dos lantanídeos, estudaram-se as reextrações seletivas das frações La-Nd, usando HCl 0,5 mol/L, Sm-Gd, com HCl 1 mol/L, e Dy-Er-Y, com HCl 6 mol/L. A Tabela 6 lista alguns fatores de separação de pares de elementos adjacentes, para as concentrações de HCl de 0,5 e de 1 mol/L. Os fatores de separação Nd-Sm igual a 7,3, em HCl 0,5 mol/L, e Gd-Dy igual a 6,9, em HCl 1 mol/L, reforçam a indicação de que a fração Sm-Gd poderá ser satisfatoriamente separada tanto do grupo de terras raras leves, quanto das terras raras pesadas. Vale ressaltar que, pelas propriedades químicas da série dos lantanídeos, pares de elementos mais distantes são mais facilmente separáveis que pares adjacentes.

2.2.2 - Estabelecimento do fluxograma do processo

Para o desenvolvimento do fluxograma de um processo de separação de gadolínio e de ítrio por extração por solvente adotou-se a técnica de simulação do processo em contra-corrente, usando uma bateria de funis de separação com agitação mecânica.

Numa primeira tentativa de se estabelecerem as condições ideais para a etapa de extração, utilizou-se DEHPA 20%/ISOPAR, uma razão de fases A/O=1/1, 5 estágios de contactação e uma solução alimentação contendo 69g/L TR_2O_3 em pH=1. Iniciado o processo, antes que fosse alcançado o estado de equilíbrio observa-se a formação de uma emulsão estável, na fase orgânica.

Para evitar a formação desta emulsão, foram testadas inúmeras varia-

ções nas condições de extração, alterando-se ora a concentração da DEHPA na fase orgânica, ora a razão de fases, ou ainda a concentração de terras raras na solução alimentação e o pH dessa solução. Por exemplo, foram feitas simulações usando DEHPA 10%/ISOPAR, com diferentes razões de fase A/O=1/1, 1/2 e 1/3 usando solução alimentação com 69g/L TR_2O_3 e pH=1, mas a formação de emulsão estável permaneceu. Após extenso trabalho experimental, chegou-se às seguintes condições ótimas para a etapa de extração do 1º ciclo de separação de terras raras:

- concentração do solvente - DEHPA 14% v/v
- concentração da solução alimentação - 50 g/L TR_2O_3
- pH da solução alimentação - 1
- razão de fases aquosa para orgânica (A/O) - 1/2
- número de estágios - 5

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos com o emprego das condições de extração estabelecidas. As análises mostraram que menos de 0,05 g/L de Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Y_2O_3 são presentes no refinado da extração. Isso indica que mais de 99,9% desses elementos foram recuperados por 5 estágios de extração com DEHPA 14% v/v. No teste citado, a solução de alimentação foi preparada a partir de uma solução concentrada de dídimo, fornecida pela NUCLEMON, sem prévia separação do cério presente (cerca de 2,5% do conteúdo total de TR_2O_3). No entanto, a quantidade de cério extraída foi bastante pequena.

Outras tentativas de reduzir a quantidade de terras raras leves extraídas nessa primeira etapa de processamento não levaram a uma diminuição significativa de neodímio no extrato orgânico, ou então resultaram numa perda de gadolínio no refinado. Assim, outro teste nas condições acima citadas, mas em pH=0,5, levou a uma recuperação de gadolínio de apenas 96%.

Com o objetivo de obter a separação das frações de terras raras leves, médias e pesadas ainda nesse primeiro ciclo de extração por solvente, passou-se a estudar a reextração seletiva em diferentes concentrações de ácido clorídrico. Numa primeira aproximação, adotaram-se as concentrações de HCl 0,5 mol/L para reextrair os elementos do grupo de La até Nd, HCl 1mol/L para reextrair o grupo Sm, Eu e Gd e HCl 6 mol/L para reextrair as terras raras pesadas, conforme dados preliminares contidos nas Tabelas 5 e 6. Já os primeiros

estudos da reextração da fração La-Nd com HCl 0,5 mol/l mostraram que uma quantidade significativa de Sm era também reextraída, o que é indesejável. Uma peq. na diminuição da concentração de HCl para 0,4 mol/l eliminou o problema e esse novo valor foi então adotado.

A Tabela 8 fornece os resultados analíticos das 3 frações obtidas em reextrações sucessivas, juntamente com a composição do solvente carregado utilizado. Após a reextração com HCl 6 mol/l o solvente apresentou-se essencialmente livre de lantanídeos. Na Tabela 8 citam-se, ainda, as condições de processo adotadas.

O exame da Tabela 8 mostra que, se por um lado, a solução de HCl 0,4 mol/l, em 5 estágios de contactação, reextrai apenas uma pequena quantidade de samário de outro lado ela não remove completamente o praseodímio e o neodímio contidos no solvente carregado. Os elementos leves residuais, são então reextraídos pelo HCl 1 mol/l, juntamente com a fração de Sm-Gd. Por sua vez, a solução de HCl 1 mol/l não reextrai completamente o gadolínio, deixando na fase orgânica quase 50% da massa desse elemento, que é reextraído pelo HCl 6 mol/l, na fração de elementos mais pesados.

Esses resultados indicam que a reextração com HCl 0,4 mol/l deve ser feita em um maior número de estágios (ao invés de 5 estágios usados), para melhor separação de Pr e Nd. A reextração da fração média Sm-Gd necessita de uma solução mais concentrada em HCl, maior do que 1 mol/l, portanto.

Nos testes seguintes de separação das 3 frações de terras raras por reextrações seletivas, utilizaram-se 10 estágios de contactação para a reextração com HCl 0,4 mol/l. A reextração do grupo Sm-Gd foi efetivada com HCl 2 mol/l em 10 estágios, mantendo-se HCl 6 mol/l em 5 estágios para a última etapa. As frações de terras raras assim obtidas foram submetidas a precipitação como oxalato, calcinadas a óxido e redissolvidas em HClO₄, para que pudessem ser analisadas por espectrofotometria. A Figura 5 mostra o espectro da fração leve, podendo-se constatar a presença de Pr e Nd; o La não apresenta absorção na faixa do ultravioleta-visível, aqui utilizada. Uma pequena quantidade de Sm foi co-reextraída nesse grupo. A Figura 6

mostra o espectro da fração média Sm-Gd, essencialmente livre de Pr e Nd. O espectro da fração pesada está na Figura 7. Essa fração também está completamente isenta de Pr-Nd e a presença de Gd não foi detectada; apenas os espectros de Dy, Ho e Er são observados, já que o ítrio presente não tem nenhuma absorção na região UV-visível.

3. PURIFICAÇÃO DE EURÓPIO E GADOLÍNIO

Partindo-se de frações contendo as terras raras médias, Sm-Eu-Gd, obtida nos estudos para o primeiro ciclo de extração por solvente, tal como descrito no item 2.2, estudou-se a separação de cada um desses elementos.

As diversas frações contendo Sm-Eu-Gd foram reunidas e levadas para pH=1 pela adição de carbonato de sódio e a concentração de terras raras ajustada para os novos testes de extração. Para o segundo ciclo de extração por solvente optou-se também por usar DEHPA 14% v/v em ISOPAR. As demais condições de extração para uma primeira simulação contra-corrente foram: A/O=1/3, 5 estágios e solução alimentação contendo 50g/L TR_2O_3 . Nessas condições ocorreu formação da emulsão estável, significando que o limite de saturação do solvente orgânico com terras raras havia sido ultrapassado. Diluindo-se a solução alimentação para 35g/L TR_2O_3 e mantendo constantes as demais condições de extração, foi possível processar a etapa de extração para o 2º ciclo sem que ocorresse formação de emulsão.

O solvente orgânico carregado foi então submetido a três etapas sucessivas de reextração, sempre usando a técnica de simulação do processo em contra-corrente. Tal como no 1º ciclo, as extrações foram feitas com soluções de ácido clorídrico 0,4 mol/L, 2 mol/L e 6 mol/L, separando-se frações contendo Pr-Nd, Sm-Gd e Dy-Er-Y, respectivamente. A Tabela 9 apresenta os resultados desse 2º ciclo de extração, tanto da etapa de extração propriamente dita quanto das reextrações efetuadas. Constam dessa tabela ainda as condições de processamento utilizadas.

A porcentagem de Gd_2O_3 , em relação à massa total de TR_2O_3 , foi enriquecida de 15,5% na solução alimentação para 42,7% na fração HCl

2 mol/L. A perda de gadolínio na fração HCl 0,4 mol/L foi de cerca de 5%, em relação ao gadolínio contido na solução alimentação e a remoção de La, Pr e Nd foi bastante satisfatória. A fração reextraída com HCl 2 mol/L contém apenas 0,4% de Nd_2O_3 , significando que mais de 99% do neodímio presente foi removido na fração HCl 0,4 mol/L. Observa-se, ainda, que a co-reextração de terras raras pesadas na fração Sm-Gd foi da ordem de 1% para cada elemento.

A fração HCl 6 mol/L contém ~65% de Y_2O_3 e apenas 1,9% de Gd_2O_3 é co-reextraído nessa fração. A perda de gadolínio nessa fração é de cerca de 2% em relação ao teor desse elemento contido na solução alimentação. Essa perda poderá ser reduzida ou mesmo evitada pelo aumento do número de estágios da reextração com HCl 2 mol/L de 5 para 10 ou mais.

3.1 - Purificação de Európio

O európio no estado divalente forma compostos insolúveis em soluções aquosas, tais como sulfato, fluoreto e carbonato; o cloreto de európio (II) é por sua vez insolúvel em ácido clorídrico concentrado. Utiliza-se essa propriedade para separar o európio dos demais lantanídeos, em elevado grau de pureza; em particular, faz-se a separação como sulfato de európio (II) após a redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} na coluna de redução Jones [2].

A solução alimentação usada para a separação do európio foi a fração de reextração com HCl 2 mol/L, contendo basicamente Sm, Eu e Gd sendo a composição apresentada na Tabela 9. Essa solução apresentava uma coloração levemente esverdeada, indicando a presença de impurezas tais como Fe, Cr, Ni, etc., originadas da corrosão dos agitadores de aço inoxidável do sistema de testes utilizado. Por isso, as terras raras contidas na fração HCl 2 mol/L foram precipitadas como oxalato e calcinadas. O óxido resultante, livre de contaminantes, foi dissolvido em HCl concentrado e a solução ajustada para uma concentração de 53 g/L de óxidos de terras raras e de 0,05 mol/L de HCl. Fez-se essa solução passar por uma coluna de redução Jones, que continha cerca de 300 gramas de zinco metálico na granulometria de 20 mesh, amalgamado a 2%. Tanto a coluna quanto o frasco de coleta da solução de terras raras, que continham uma so-

lução de H_2SO_4 1 mol/L, foram mantidas em uma atmosfera inerte pela passagem de CO_2 . Cerca de 1 hora foi necessária para passar através da coluna os 200 ml de solução alimentação preparados e a solução recolhida foi mantida em repouso por 2 horas para precipitar o EuSO_4 . O precipitado foi separado por decantação, lavado com água destilada e redissolvido em ácido nítrico, resultando em uma solução 2,8 g /L Eu_2O_3 .

Obteve-se assim cerca de 70 mg de Eu_2O_3 contendo 95,1% desse óxido em relação ao teor total de terras raras. Os 4,9% restantes eram de vido exclusivamente à presença do samário; essa contaminação foi causada provavelmente pela lavagem insuficiente do precipitado de EuSO_4 .

3.2 - Purificação de Gadolínio

Depois da separação do európio, a solução contendo samário e gadolínio foi tratada com carbonato e o precipitado formado foi redissolvido em HCl. Ajustou-se, então, a solução obtida para HCl 0,4 mol/L e 20 g/L de TR_2O_3 , empregando-a como solução alimentação de mais uma etapa de extração por solvente para separação de gadolínio.

Para esse terceiro ciclo de extração por solvente adotou-se novamente como solvente o DEHPA 14% v/v - ISOPAR; a técnica de simulação contra-corrente foi utilizada alternadamente com testes de contactação única. As demais condições de operação para a etapa de extração foram: razão de fases A/O=1/2 e número de estágios igual a 10.

A etapa de extração seguiu a lavagem do solvente carregado, que foi feita descontinuamente com uma solução de HCl 0,1 mol/L e uma razão de fases A/O=1/4. O solvente lavado foi submetido à reextração com HCl 2 mol/L, A/O=1/4, em três contactações sucessivas.

Os resultados desse primeiro teste constam da Tabela 10. O refinado da etapa de extração acusou teor bastante baixo de Gd, mostrando que a extração foi efetiva. A análise do reextrato, (produto aquoso da reextração) indicou um teor de Gd de 61,5%, contra os 42,7% da solução alimentação. No entanto, a quantidade de Sm co-extraída, e portanto co-reextraída, foi muito significativa (32,4 % do produ -

to); também não houve qualquer separação das terras raras pesadas.

Para se obterem mais dados básicos, investigou-se a extração de Sm-Gd em DEHPA 14% v/v a partir de soluções com acidez mais alta que 0,4 mol/L.

A Tabela 11 apresenta os dados obtidos para extrações feitas em HCl 0,6 mol/L e 0,75 mol/L, expressando os resultados na forma dos coeficientes de distribuição (E_o/a) bem como dos fatores de separação de gadolínio em relação a samário correspondentes. Os dados indicam que extrações e reextrações feitas com soluções HCl 0,6 mol/L devem recuperar o gadolínio no solvente orgânico, deixando o samário na solução aquosa: o fator de separação tanto para a extração como para a reextração em HCl 0,6 mol/L é 3,7. Já para HCl 0,75 mol/L, o coeficiente de distribuição do Gd é de 1,12 e para uma recuperação quantitativa desse elemento seria necessário um número muito grande de estágios. A reextração seletiva do Sm com HCl 0,75 mol/L, tendo o gadolínio um coeficiente de distribuição $E_a/o = 0,88$ implicaria necessariamente numa perda significativa de gadolínio na corrente aquosa.

Foi feito um experimento simulando o processo em contra-corrente para testar essas novas condições. Para a extração trabalhou-se, então, com 8,5 g/L TR_2O_3 na alimentação, HCl 0,6 mol/L, razão de fases $A/O = 1/2$ e 5 estágios de contactação. Foram feitas duas reextrações sucessivas: uma com HCl 0,6 mol/L, 3 estágios, $A/O = 1/4$; e outra com HCl 2 mol/L, 4 estágios, $A/O = 1/10$. A Tabela 12 apresenta os resultados dessa simulação, em termos de porcentagem de cada elemento em relação ao conteúdo total de terras raras em cada uma das soluções. A porcentagem de Gd na fração reextraída com HCl 2 mol/L é de 81,7% contra os 48,9% presentes na solução alimentação. A fração reextraída com HCl 0,6 mol/L contém uma porcentagem significativa de gadolínio, indicando que uma reextração nessas condições seria inadequada. Ao invés dessa etapa de reextração, deveria-se empregar um número bem maior de estágios na etapa de extração para recuperar o Gd agora perdido no refinado e deslocar o Sm co-extraído de volta à solução aquosa, mantendo-o no refinado.

A reextração com HCl 2 mol/L levou à contaminação do produto com terras raras pesadas, especialmente Tb e Dy. Assim, a reextração do

gadolínio deverá ser estudada em soluções com concentrações de HCl menores que 2 mol/l.

Outros experimentos foram feitos para a purificação do gadolínio, de modo descontínuo, usando as diversas frações contendo Sm-Gd obtidas nas várias simulações realizadas como descrito antes. Esses testes são relatados a seguir.

Uma solução de HCl 0,6 mol/l, contendo 29,3% de Gd_2O_3 e 70,7% de Sm_2O_3 , foi contactada 4 vezes sucessivas, com DEHPA 14% v/v, A/O=1/1; as soluções orgânicas carregadas obtidas foram reunidas e submetidas a 4 reextrações descontínuas sucessivas, com HCl 2 mol/l. O reextrato assim obtido continha 81,7% de Gd_2O_3 e 14,9% de Sm_2O_3 , além de disprósio, o que significou uma grande elevação da concentração do gadolínio.

O produto da reextração com HCl 2 mol/l citada na Tabela 12 foi utilizado em um outro teste. A acidez da solução foi primeiramente ajustada para HCl 0,6 mol/l, por evaporação. Foi então contactada, sucessivamente, duas vezes com DEHPA 14% v/v, A/O=1/1. A fase orgânica combinada resultante foi contactada 4 vezes, A/O=1/1, com HCl 1 mol/l. O produto reextraído apresentou em teor de Gd de 90,8% contra os 81,7% contidos na solução alimentação, e 2,5% de Sm_2O_3 contra os 4,3% iniciais. Também o teor de terras raras pesadas diminuiu muito em relação ao citado na Tabela 12: 4,0% e 1,8% para Tb e Dy, respectivamente.

Essa última fração de Gd 90,8% obtida foi novamente purificada por extração descontínua. A solução alimentação foi ajustada para HCl 0,6 mol/l e 9,3 g/l de óxido de terras raras. Foi contactada 3 vezes, A/O=1/1, com o solvente orgânico. Seguiu-se uma lavagem com HCl 0,1 mol/l para remover impurezas trazidas pelo solvente, usando A/O=1/3. Fez-se, então, nova reextração com HCl 1 mol/l, A/O=1/1, 3 vezes sucessivamente. O reextrato combinado foi concentrado e enviado para análise. Os resultados indicaram as seguintes percentagens para os diversos elementos: Gd 93,5%, Sm 1,7%, Eu 1,4% e Tb 2,8%.

4. PURIFICAÇÃO DE ÍTRIO

Ítrio, ainda que não pertencendo o grupo de terras raras, comporta-se quimicamente como uma terra rara. A sua separação e purificação são descritas com outros membros de terras raras.

Citam-se, na literatura, diversos processos para separação de ítrio e de terras raras do grupo ítrico usando como solvente DEHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico e obtendo-se ítrio em elevada concentração, tanto a partir de soluções clorídricas quanto de soluções nítricas. Já a purificação de ítrio pode ser alcançada com processos de extração por solvente usando-se como extrator uma amina quaternária, em meio nítrico ou tiocianato conforme o processo [21, 24].

Nessa etapa do desenvolvimento do processo para obtenção de ítrio de alta pureza, pretende-se elevar a concentração desse elemento a valores maiores que 90% em relação ao teor de TR_2O_3 . O sistema químico a ser usado é o mesmo empregado na separação de Sm, Eu e Gd, qual seja, DEHPA/ISOPAR-HCl. Nesse sistema, o ítrio se comporta como se ocupasse uma posição entre o hólmio e o érbio, tal como se tivesse o número atômico 67,5.

A dificuldade de separação de Ho e Er é, sem dúvida, o principal problema a ser resolvido para a obtenção de Y de alta pureza. Os fatores de separação Ho/Y e Y/Er se situam entre 1 e 2 [25]: o fator de separação Y/Er aumenta com o aumento da concentração de HCl, enquanto Ho/Y diminui com o aumento da concentração do ácido. Esse fenômeno poderia ser usado para separar Ho, Y e Er, usando DEHPA e HCl concentrado, mas ainda assim a obtenção de ítrio mais puro que 99% exige outro solvente.

Como matéria prima para obtenção de um concentrado de Y >90% utilizou-se o carbonato de ítrio produzido pela NUCLEMON, que contém 55% em peso de TR_2O_3 e, destes, cerca de 75% é de Y_2O_3 . Na Tabela 13 consta a composição desse material, em porcentagem dos terras raras presentes. Também poderá ser utilizada como solução de partida a fração contendo ítrio e terras raras pesadas, obtida pela reextração com HCl 6 mol/l no segundo ciclo de extração por solvente, após as reextrações das frações leves (HCl 0,4 mol/l) e intermediária (HCl 2 mol/l (ver Tabela 9).

Os trabalhos até agora realizados tiveram por objetivo definir parâmetros básicos de processos, tais como: concentração do solvente, concentração da solução alimentação, concentração de ácido, razão de fases A/O, etc.

Os coeficientes de distribuição de terras raras, no sistema DEHPA / ISOPAR-HCl aumentam significativamente com o aumento da concentração de DEHPA, na fase orgânica, o mesmo ocorrendo para o ítrio. A Figura 8 apresenta os coeficientes de distribuição das terras raras pesadas e do ítrio em função da concentração do solvente, para uma concentração de ácido clorídrico na fase aquosa de 1 mol/L.

Adotou-se inicialmente uma concentração de DEHPA igual a 50% v/v, em ISOPAR. Para essa concentração, a Figura 9 fornece a variação dos coeficientes de distribuição para Tb, Dy, Ho, Er e Y, em função da concentração de HCl da solução inicial. Observa-se que há apenas uma discreta variação dos coeficientes de distribuição de Tb, Dy e Ho, quando a concentração de HCl passa de 1 para 3,5 mol/L. Já os coeficientes de distribuição de Y e de Er apresentam uma queda significativa no mesmo intervalo.

Foram feitos testes de extração por solvente, usando a técnica de simulação do processo contra-corrente. Para a etapa de extração tomou-se as seguintes condições de operação: concentração da solução alimentação 40 g/L; concentração de HCl - 1 mol/L; número de estágios - 6; razão de fases - A/O=1/3; tempo de agitação - 3 min.; tempo de decantação - 5 min. Os resultados mostraram que, nessas condições, não ocorre qualquer enriquecimento em ítrio na fase orgânica. Mesmo o Tb, com um coeficiente de distribuição de apenas 0,25, foi completamente extraído. Os dados de distribuição de terras raras em DEHPA 50% v/v e HCl mostram que a separação de térbio e disprósio pode ser feita nesse sistema por reextrações seletivas. Já para o érbio não é possível uma separação efetiva, enquanto que a separação do hólmio exigiria um número excessivamente grande de estágios para evitar perda de ítrio.

Em uma segunda série de experimentos adotou-se uma concentração de DEHPA igual a 14% v/v em ISOPAR. A Tabela 14 fornece os coeficientes de distribuição de terras raras pesadas e de ítrio em função da acidez da fase aquosa.

Em um teste de extração em DEHPA 14%, usando a técnica de simulação

do processo contra-corrente em 6 estágios de contactação a partir de uma solução alimentação contendo 36 g/L de TR_2O_3 e 1 mol/L HCl e com uma razão de fases A/O=1/4 obtiveram-se os resultados listados na Tabela 15. Constata-se que foi possível enriquecer o teor de Y de 77% para ~90%, com separação de parte do Tb, Dy e Ho contidos na solução alimentação. A recuperação de Y na fase orgânica foi da ordem de 97%.

Extrações em acidez mais alta (2 mol/L HCl) em DEHPA 14% v/v - ISOPAR não resultaram em um enriquecimento adicional de Y e levaram por outro lado, a uma perda da ordem de 35% do ítrio contido na alimentação, mesmo utilizando 9 estágios de contactação. Também testes de reextrações seletivas para separação de Tb e Dy não resultaram em maior enriquecimento do Y, além de levarem a perdas significativas desse elemento na corrente aquosa.

5. PURIFICAÇÃO DE LANTÂNIO

A separação de terras raras leves - La a Sm - em TBP 50% v/v-Shellsol -A e em ácido versático 911 - Shellsol-A foi descrita por BROWN e SHERRINGTON [23]. Nesse processo, usou-se uma alimentação níttrica, contendo 450 g/L de óxido de terras raras e mais que 4 mol/L de ácido níttrico. Alcançaram-se purezas de La-99%, no caso do TBP, e de La-99,99% no caso do ácido versático 911.

Utilizando a solução do refinado aquoso da etapa de extração do 19 ciclo de extração por solvente para separação do gadolínio (ver Figura 1), foram desenvolvidos estudos para obtenção de lantânio de elevada pureza. Essa fração é composta essencialmente de La, Pr e Nd, sendo praticamente livre de terras raras mais pesadas que o samário. Como visto na Tabela 7, o refinado aquoso da extração do 19 ciclo contém 60% de lantânio em relação ao teor de terras raras.

O DEHPA diluído em ISOPAR foi usado para extrair preferencialmente Pr e Nd, deixando La na fase aquosa. Para obter uma alta recuperação de lantânio de elevada pureza, fizeram-se estudos básicos da extração de praseodímio e de neodímio como uma função da concentração de ácido clorídrico na fase aquosa, da concentração de DEHPA no diluen-

te e do número de estágios de extração. Investigou-se, inicialmente, a extração de La, Pr e Nd a partir de uma solução de HCl 0,1 mol/L, para diversas concentrações de DEHPA. Nesses testes, contactaram-se iguais volumes de ambas as fases; os resultados estão representados na Figura 10. Constatou-se que a extração de Pr e Nd aumenta bruscamente quando a concentração de DEHPA passa de 30 para 40% ao passo que o aumento do coeficiente de extração de La é apenas discreta. Como os coeficientes de extração para Pr e Nd são bem maiores que o coeficiente de distribuição do La, que por sua vez é inferior a unidade, parece ser possível a separação do La usando este sistema químico.

Estudou-se, a seguir, a influência da concentração de HCl da fase aquosa na extração de La, Pr e Nd, usando DEHPA 50% v/v e uma razão de fases $A/O=1$. Os resultados são apresentados na Figura 11. Os coeficientes de extração de Pr e Nd aumentam discretamente com o aumento do pH, mas a extração do La também se eleva, de tal forma que o fator de separação La-Nd se mantém constante em 5,7. Extrações feitas em pH=3 resultaram em formação de emulsão estável. Esses dados indicam que uma solução de alimentação com pH=1 é adequada para purificação de La.

Foram feitos testes de extração por solvente em misturadores-decantadores descontínuos usando a técnica de simulação do processo contra-corrente. Adotaram-se inicialmente, as seguintes condições de processo: concentração do solvente: DEHPA 50% v/v - ISOPAR.

razão de fases: $A/O=1/2$

número de estágios de extração: 6

número de estágios de lavagem: 3

solução alimentação: 32,8 g/L TR_2O_3
0,1 mol/L HCl

solução de lavagem: 0,1 mol/L HCl.

A solução aquosa de lavagem foi incorporada ao processo de extração simulando duas seções (extração e lavagem) de um mesmo equipamento. Os resultados analíticos da solução produto (refinado) e da solução orgânica carregada são apresentados na Tabela 16. A porcentagem de La_2O_3 no produto é de 93%, contra os 42% contidos na solução alimentação, 4,7% Nd e 2,3% Nd.

A purificação desse produto foi tentada em um 2º ciclo de extração, usando DEHPA 14% v/v, A/O=4/1, HCl 0,1 mol/L, e um único estágio de contactação. Os resultados também são apresentados na Tabela 16, onde se vê que a concentração de lantânio no produto foi elevada para 97,4%. Embora essa pureza seja razoavelmente satisfatória, a recuperação de La nesse processo foi de apenas 35%.

Uma nova tentativa foi feita, a partir da solução refinada aquosa do 1º ciclo de extração, utilizando as condições de processo:

- concentração do solvente: DEHPA 50% v/v - ISOPAR
- razão de fases: A/O=1/1
- nº de estágios de extração: 9
- solução alimentação: 50g/L TR_2O_3 ; 0,1 mol/L HCl.

Os resultados desse teste estão relacionados na Tabela 17: obteve-se um produto com 98,0% La, 0,2% Ce, 1,4% Pr e 0,4% Nd. A recuperação de lantânio no produto foi da ordem de 85%, o que já pode ser considerado satisfatório.

Esse último produto obtido foi submetido à precipitação como oxalato e depois convertido a óxido por calcinação a 900°C por 1 hora.

Análises de absorção atômica revelaram a presença dos seguintes contaminantes, em ppm; Fe-11, Ti-0,9, Cr-0,3, Ni-0,7, Co-0,9, V-5.

Esse produto cende, com essa pureza, as especificações para sua utilização na fabricação de vidro óptico.

6. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A aplicação de terras raras nos mais diversos ramos da indústria tem crescido muito na última década. E, em especial, as indústrias que utilizam tecnologias de ponta, como a nuclear, a eletrônica e a de vidro óptico, exigem matérias primas de altura pureza. Para a fabricação de vidro óptico, por exemplo, é exigido lantânio com pureza maior que 97,2% e ítrio de 99,1%; já a utilização de gadolínio em combustíveis nucleares para reatores de alta queima necessita desse elemento em pureza de 99,9%.

*Utilizando o processo de extração por solvente foram feitos estudos, em escala de laboratório, para desenvolvimento de um fluxograma para

separação e purificação de terras raras, em particular gadolínio, európio e ítrio. O processo de separação por extração por solvente, baseia-se nas diferenças de afinidades dos diversos íons pelo solvente orgânico escolhido. O ácido di(2-etil-hexil) fosfórico (DEHPA), selecionado para esse trabalho, extrai preferencialmente as terras raras mais pesadas, numa escala crescente segundo número atômico do elemento. Assim, com uma série de extrações e reextrações seletivas em condições específicas, é possível separar um determinado elemento terra rara, obtendo-o em elevada pureza.

A Figura 12 apresenta um fluxograma preliminar para separação de samário, európio e gadolínio. O fluxograma consta basicamente de 3 ciclos de extração por solvente, todos utilizando como solvente a solução DEHPA 14% v/v em ISOPAR. Em cada um dos quadros representativos das etapas do processo, extração ou reextração, constam a razão de fases (O/A) e o número de estágios (Nº E) adotados. Anexo ao fluxograma há uma tabela com as concentrações de cada uma das soluções citadas.

O primeiro ciclo de extração por solvente destina-se à separação de praticamente todo o lantânio e da maior parte do praseodímio e do neodímio, que permanecem no refinado aquoso. Essa solução contém 60% de La e, após ajuste da concentração, pode alimentar um outro ciclo para separação desse elemento. Esse ciclo usaria DEHPA 50% v/v - ISOPAR.

O segundo ciclo tem por objetivo a obtenção de uma fração contendo somente Sm, Eu, e Gd, o que é feito por meio de reextração seletivos.

A etapa de extração e a primeira reextração separam o restante das terras raras leves, coextraídas no primeiro ciclo; com a segunda reextração obtém-se um reextrato contendo essencialmente samário, európio, gadolínio; a terceira reextração recupera as terras raras pesadas e o ítrio. Esse último reextrato contém mais de 65% de óxido de ítrio, em relação ao teor total de terras raras, e pode ser utilizado para a purificação desse elemento.

O reextrato contendo Sm, Eu e Gd é submetido a um processo para separação do európio, antes de alimentar o terceiro ciclo de extração por solvente para obtenção de Gd. O európio é precipitado como sulfato

de európio (II), após redução do íon ao estado divalente, o que é feito em uma coluna de zinco metálico amalgamado.

A partição samário-gadolínio é feita, então, no terceiro ciclo, obtendo-os em elevado grau de pureza. Não se descarta a necessidade de mais um ciclo de extração, para purificação final do gadolínio.

Nos testes de laboratório até agora realizados, obtiveram-se os seguintes produtos em elevada pureza (entre parênteses constam os teores percentuais dos elementos no concentrado de terras raras usado como matéria-prima):

La - > 98% (~24%)
Ce - 95% (~48%)
Sm - 71% (~ 3%)
Eu - 95% (0.05%)
Gd - 93% (~1.4%)
Y - > 90% (1.6%)

O fluxograma apresentado na Figura 12 exigirá ainda um trabalho de otimização das condições especificadas. Especialmente, deverão ser estudados mais minuciosamente a extração e primeira reextração do segundo ciclo, a separação do európio por redução na Coluna Jones e o terceiro ciclo de extração por solvente, i. é, o ciclo de separação e purificação do gadolínio. Espera-se, assim, obter samário, európio e gadolínio nuclearmente puros.

A otimização do fluxograma deverá possibilitar, ainda a obtenção de uma fração contendo ítrio em uma porcentagem superior a 90%, utilizando-se o próprio sistema DEHPA/ISOPAR-ácido clorídrico. Para elevação do teor de ítrio a mais de 99%, atingindo as especificações para sua utilização como matéria prima na fabricação de vidro óptico, será necessária a utilização de um outro solvente orgânico. Provavelmente se utilizará uma amina quaternária para essa tarefa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEPPARD, D.F. In.: Progress in Science and Technology, Rare Earths. V.1, Ed. L. Eyring, Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [2] PEPPARD, D.F. et alii. Solvent Extraction Research, Ed. by Kertes, A.S. and Marcus, Y. John Wiley and Sons Inc. New York, 1969.
- [3] HULET, E.K. and BODE, D.D. Separation Chemistry of Lanthanides and Transplutonium, 1, Lanthanides and Actinides, Ed.K. W. Bagnall, Butter worths, London, 1972.
- [4] CALLOW, R.J. The Industrial Chemistry of the Lanthanons, Yttrium, Thorium and Uranium, Pergamon, 1967.
- [5] WEAVER, B. In: Progress in the Science and Technology of the Rare Earths. ed. Eying, Pergamon Press, V. 3, 1964.
- [6] ANWAL, M.A. Separation of gadolinium and Yttrium from rare earths concentrate. Nota Informativa (em fase de preparação).
- [7] TROTMAN - DICKENSON. Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon 1 ed. 1973. V. 4.
- [8] BUTLER, T.A. and KETCHEN, E.E. Solvent extraction separation of Cerium and Yttrium. Ind. Eng. Chem. V. 53, 651, 1961.
- [9] TEDESCO, P. H. et. alii. Extraction of tetravalent metals with Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid-III-Cerium. J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2813, 1967.
- [10] ANWAL, M. A. Separação de terras raras por extração com Di- 2 EHPA. LABDES/BH-06/77, 1977.
- [11] WARF, J. C. Solvent extraction of rare earths. J. Am. Chem. Soc. 71, 3257, 1949.

- [12] PEPPARD, D.F. et. alii. Studies of the solvent extraction behaviour of the transition elements. 1. Order and degree of fractionation of the trivalent rare earths. J. Phys. Chem. 57, 294, 1953.
- [13] SCARGIL, J. et. alii. Tri-n-butyl phosphate as an extracting solvent for inorganic nitrates-II. Yttrium and the lower lanthanide nitrate. J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 304, 1957.
- [14] HESFORD, E. et. alii. Extraction of Lanthanides with alkyl phosphates. J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 279, 1969.
- [15] WEAVER, B. and KAPPELMAN, F. Liquid-liquid extraction of the rare earths. Oak Ridge National Laboratory, 1964.
- [16] KORPUSOV, G. et. alii. Teorya, Primenenie, Sb, Statei. Eks-trafaktsiya. 1, 125, 1962.
- [17] MASON, G.W. et. alii. Extraction of metallic cations by mono acid orthophosphonate esters in a monomerizing diluent. J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1369, 1969.
- [18] BATISTA, C. et. alii. Extraction of samarium and neodymium by di(2-ethyl hexyl)phosphoric acid from HCl solutions. J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1121, 1966.
- [19] MASON, G. W. et. alii. The extraction of selected M (III) metals by bis 2-ethyl hexyl phosphoric acid in n-heptane. J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 2077, 1976.
- [20] KRUESI, P. R. and SCHIFF, M.N. Molybdenum Corporation of America's Mountain Pass europium process. AIME Annual meeting New York, February, 1968.
- [21] RITCEY, G. M. and ASHBROOK, A. W. Solvent Extraction, Principles and Applications to Process Metallurgy, Part II. Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.

- [22] MCCOY, H.N. Separation of europium by reduction with amalgamated zinc. J. Amer. Chem. Soc. 57, 1756, 1935. Ibid, 59, 1131, 1937.
- [23] BROWN, C.G. and SHERRINGTON, L.G. Solvent Extraction used in Industrial Separation of Rare Earths. J. Chem. Tech. Biotechnol. 29, 193, 1979.
- [24] PEPPARD, D.F. in: F.H. SPEDDING & A. H. DAANE. The Rare Earths. John Wiley & Sons, Inc. Newyork and London, 1961.
- [25] MICHELSEN, O.B., & SMUT⁷, M. Separation of yttrium, holmium and erbium with Di-(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in chloride and nitrate systems. J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 265, 1971.
- [26] BROWN, C.G. British Patent 1262.469, 1972.

TABELA 1

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS EM DEHPA 30% v/v-ISOPAR, APÓS
OXIDAÇÃO DO CÉRIO

ELEMENTO	Eo/a (OXIDAÇÃO COM KMnO_4)	Eo/a (OXIDAÇÃO COM $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)
La	0,03	0,52
Ce	0,15	4,15
Pr	0,09	0,33
Nd	0,11	0,12
Sm	0,48	0,64
Eu	0,40	< 1
Gd	1,30	< 1
Tb	0,38	< 1
Dy	2,56	< 1
Ho	0,52	< 1
Er	1,10	< 1
Y	10,62	4,50

TABELA 2

COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE TERRAS RARAS, APÓS SEPARAÇÃO DE CÉRIO POR OXIDAÇÃO/HIDRÓLISE, E DO PRECIPITADO RESULTANTE

COMPONENTE	TESTE 1		TESTE 2	
	SOLUÇÃO (%)	PRECIPITADO (%)	SOLUÇÃO (%)	PRECIPITADO (%)
La ₂ O ₃	39,5	0,3	40,5	0,7
CeO ₂	< 0,1	95,7	< 0,1	92,6
Pr ₆ O ₁₁	9,5	0,7	9,4	1,1
Nd ₂ O ₃	37,0	2,2	36,4	3,8
Sm ₂ O ₃	5,2	0,6	5,0	0,9
Eu ₂ O ₃	0,3	0,1	0,4	0,1
Gd ₂ O ₃	3,3	0,2	3,3	0,3
Tb ₄ O ₇	0,4	0,1	0,4	0,1
Dy ₂ O ₃	1,0	< 0,1	0,9	0,1
Ho ₂ O ₃	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Er ₂ O ₃	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1
Y ₂ O ₃	3,5	< 0,1	3,4	0,1

TABELA 3

EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DEHPA-EXYOL, EM MEIO CLORÍDRICO, pH=1

COMPONENTE (g/l)	CONCENTRAÇÃO DE DEHPA (% v/v)			
	10%	20%	30%	35%
La ₂ O ₃	0,15	0,62	1,32	1,55
CeO ₂	0,55	0,09	0,18	0,17
Pr ₆ O ₁₁	0,21	0,72	1,36	1,50
Nd ₂ O ₃	1,17	3,77	6,78	7,65
Sm ₂ O ₃	1,20	2,43	3,27	3,35
Eu ₂ O ₃	0,07	0,11	0,14	0,10
Gd ₂ O ₃	1,59	2,19	2,57	2,53
Tb ₄ O ₇	0,26	0,24	0,29	0,26
Dy ₂ O ₃	0,65	0,60	0,66	0,59
Ho ₂ O ₃	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05
Er ₂ O ₃	< 0,05	0,05	0,08	0,07
Y ₂ O ₃	1,77	1,74	1,85	1,85
TOTAL	7,22	12,61	18,55	20,66

TABELA 4

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO (E_0/a) DE TERRAS RARAS
EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DEHPA-EXXOL, EM MEIO
CLORÍDRICO, pH = 1

ELEMENTO	DEHPA (v/v)	
	10%	20%
La	0,01	0,03
Pr	0,04	0,14
Nd	0,05	0,19
Sm	0,58	2,92
Eu	0,63	1,57
Gd	3,05	69,33
Dy	-	30,00
Y	3,93	4,28

TABELA 5

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO (E_o/a) DE TERRAS RARAS EM DEHPA 10% v/v, COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

ELEMENTO	HCl (mol/L)	0,5	1	2	3	4	5	6
	La		0,04	0,06	-	0,01	0,01	0,01
Ce		0,08	0,11	-	0,01	0,23	0,20	0,09
Pr		0,14	0,09	0,17	0,01	0,04	0,02	0,04
Nd		0,14	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Sm		1,00	0,15	0,01	0,03	0,02	0,02	0,03
Eu		-	1,67	-	3,33	1,67	1,11	2,50
Gd		2,50	0,40	0,07	0,06	0,09	0,07	0,09
Tb		0,91	1,00	-	0,40	0,50	-	0,45
Dy		3,31	2,50	1,25	0,04	-	0,01	0,05
Ho		-	-	-	-	-	-	-
Er		-	-	1,11	-	-	-	-
Y		50,00	16,67	3,33	0,20	0,10	0,06	0,01

TABELA 6

FATORES DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS NA REEXTRAÇÃO DE SOLUÇÃO DEHPA 10% v/v, COM ÁCIDO CLORÍDRICO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

PAR DE ELEMENTOS	HCl (mol/L)	
	0,5	1
La-Pr	3,5	-
Pr-Nd	1,0	-
Nd-Sm	7,3	2,8
Sm-Gd	2,6	2,6
Gd-Dy	-	6,9
Dy-Y	-	5,0

TABELA 7

RESULTADOS DO TESTE DESCONTÍNUO SIMULANDO
A EXTRAÇÃO CONTÍNUA EM 5 ESTÁGIOS

COMPONENTE	ALIMENTAÇÃO		FASE ORGÂNICA		FASE AQUOSA	
	g/l	%	g/l	%	g/l	%
La ₂ O ₃	20,7	41,8	0,54	5,3	20,1	58,5
CeO ₂	1,3	2,6	0,08	0,8	0,94	2,7
Pr ₆ O ₁₁	4,7	9,5	0,94	9,3	3,2	9,3
Nd ₂ O ₃	17,2	34,7	5,2	51,2	9,5	27,6
Sm ₂ O ₃	2,3	4,6	1,5	14,8	< 0,05	-
Eu ₂ O ₃	0,20	0,4	< 0,05	-	< 0,05	-
Gd ₂ O ₃	1,4	2,8	0,94	9,3	< 0,05	-
Tb ₄ O ₇	0,24	0,5	< 0,05	-	0,09	0,3
Dy ₂ O ₃	0,33	0,7	0,15	1,5	0,15	0,4
Ho ₂ O ₃	< 0,05	-	< 0,05	-	0,09	0,3
Er ₂ O ₃	< 0,05	-	< 0,05	-	0,08	0,2
Y ₂ O ₃	1,0	2,0	0,60	5,9	< 0,05	-

TABELA 8

REEXTRAÇÃO SELETIVA DE TRÊS GRUPOS DE TERRAS RARAS

COMPONENTE (%)	SOLUÇÃO ORGÂNICA INICIAL	SOLUÇÃO AQUOSA RESULTANTE		
		(0,4 mol/l)	(1 mol/l)	(6 mol/l)
La ₂ O ₃	4,9	10,5	-	-
CeO ₂	-	-	-	-
Pr ₆ O ₁₁	8,1	14,4	3,3	-
Nd ₂ O ₃	46,1	72,5	38,3	-
Sm ₂ O ₃	14,9	2,5	41,4	-
Eu ₂ O ₃	0,5	-	1,1	-
Gd ₂ O ₃	9,9	0,7	15,9	26,0
Tb ₄ O ₇	1,4	0,5	-	4,9
Dy ₂ O ₃	3,0	0,3	-	16,8
Ho ₂ O ₃	0,2	-	-	1,5
Er ₂ O ₃	0,7	-	-	3,2
Y ₂ O ₃	10,1	-	-	47,5

Observações:

Condições de reextrações sucessivas

- Reextração com 0,4 mol/l HCl
razão de fases (O/A24/1)
Número do Estágio - 5.
- Reextração com 1 mol/l HCl
razão de fases (O/A=4/1)
número de Estágio - 10.
- Reextração com 6 mol/l HCl
razão de fases (O/A=4/1)
número do Estágio - 5.

TABELA 9

RESULTADOS DO 2º CICLO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

COMPONENTE	EXTRAÇÃO				REEXTRAÇÃO					
	SOLUÇÃO ALIMENTAÇÃO		FASE ORGÂNICA		HCl 0,4mol/L		HCl 2mol/L		HCl 6mol/L	
	g/L	%	g/L	%	g/L	%	g/L	%	g/L	%
La ₂ O ₃	< 0,05	-	< 0,05	-	0,07	0,9	< 0,05	-	< 0,05	-
CeO ₂	< 0,05	-	< 0,05	-	< 0,05	-	< 0,05	-	< 0,05	-
Pr ₆ O ₁₁	1,16	3,2	0,08	0,9	0,50	6,8	< 0,05	-	< 0,05	-
Nd ₂ O ₃	13,6	38,1	1,56	17,4	4,22	57,1	0,16	0,4	< 0,05	-
Sm ₂ O ₃	14,6	40,9	4,84	54,1	1,30	25,7	18,2	50,4	< 0,05	-
Eu ₂ O ₃	0,35	1,0	0,12	1,3	< 0,05	-	0,46	1,3	< 0,05	-
Gd ₂ O ₃	5,52	15,5	1,95	21,8	0,40	5,4	15,4	42,7	0,30	1,9
Tb ₄ O ₇	< 0,05	-	< 0,05	-	< 0,05	-	0,36	1,0	0,72	4,5
Dy ₂ O ₃	0,07	0,2	0,09	1,0	< 0,05	-	0,59	1,6	3,51	21,9
Ho ₂ O ₃	0,10	0,3	< 0,05	-	< 0,05	-	0,13	0,4	0,45	2,8
Er ₂ O ₃	0,05	0,1	< 0,05	-	< 0,05	-	< 0,05	-	0,38	2,4
Y ₂ O ₃	0,12	0,3	< 0,05	-	-	-	0,59	1,6	10,4	64,8

*OBSERVAÇÃO: O limite de detecção do método analítico em uso (espectrometria de energia de raio X) é 0,05 g/L.

- Condições de reextrações sucessivas.

Reextração com 0,4 mol/L HCl:
razão de fases O/A=4/1
número de estágios - 10

Reextração com 2 mol/L HCl:
razão de fases O/A=8/1
número de estágios - 5

Reextração com 6 mol/L HCl:
razão de fases (O/A=4/1)
número de estágios - 5.

TABELA 10

TERCEIRO CICLO DE EXTRAÇÃO PARA PURIFICAÇÃO DE GADOLÍNIO

COMPONENTE	REFINADO AQUOSO-EXTRAÇÃO		REEXTRATO	
	g/l	%	g/l	%
La ₂ O ₃	< 0,05	-	< 0,05	-
CeO ₂	< 0,05	-	< 0,05	-
Pr ₆ O ₁₁	< 0,05	-	< 0,05	-
Nd ₂ O ₃	0,11	20,0	< 0,05	-
Sm ₂ O ₃	0,31	56,4	2,88	32,4
Eu ₂ O ₃	< 0,05	-	0,07	0,8
Gd ₂ O ₃	< 0,05	-	5,46	61,5
Tb ₄ O ₇	0,06	10,9	0,17	1,9
Dy ₂ O ₃	0,07	12,7	0,25	2,8
Ho ₂ O ₃	< 0,05	-	< 0,05	-
Er ₂ O ₃	< 0,05	-	0,05	0,6
Y ₂ O ₃	< 0,05	-	< 0,05	-

Observação: 1 - O limite de detecção do método analítico usado é 0,05 g/l do componente analisado.

2 - Condições de Processo

EXTRAÇÃO

Solvente
Alimentação

Razão de fases (A/O) - 1/2

Número do Estágio - 10

REEXTRAÇÃO

Solução de Reextração - 2 mol/l HCl

Razão de Fases (A/O) - 1/4

Número de Contactações - 3.

TABELA 11

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO (E_o/a) DE
SAMÁRIO E GADOLÍNIO E SEUS FATORES DE
SEPARAÇÃO (FS), EM DEHPA 14% v/v

ELEMENTO	HCl 0,6 mol/L		HCl 0,75 mol/L	
	E_o/a	FS	E_o/a	FS
Sm	0,47	3,7	0,31	3,6
Gd	1,74		1,12	

TABELA 12

SIMULAÇÃO DO PROCESSO CONTRA-CORRENTE DE SEPARAÇÃO
DE SAMÁRIO E GADOLÍNIO (3º CICLO DE EXTRAÇÃO)

COMPONENTE	ALIMEN- TAÇÃO (%)	EXTRATO ORGÂNICO (%)	REFINADO AQUOSO (%)	1ª REEX- TRATO (%)	2ª REEX- TRATO (%)
Sm ₂ O ₃	50,4	14,9	60,3	71,1	4,3
Eu ₂ O ₃	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	48,9	72,7	38,3	28,9	81,7
Tb ₄ O ₇	-	3,9	-	-	6,2
Dy ₂ O ₃	-	7,3	-	-	7,8
Ho ₂ O ₃	0,7	-	-	-	-

OBSERVAÇÃO:

Condições de Operação:

Extração: Solução Alimentação - 8,5 g/L TR₂O₃
- 0,6 mol/L HCl

Razão de Fases (A/O) - 1/2

Nº Estágios - 5

1ª REEXTRAÇÃO: Sol. Reextração - 0,6 mol/L HCl

Razão de Fases (A/O) - 1/4

Nº Estágios - 3

2ª REEXTRAÇÃO: Sol. Reextração - 2 mol/L HCl

Razão de Fases (A/O) - 1/10

Nº Estágios

TABELA 13

COMPOSIÇÃO DO CARBONATO DE ÍTRIO
PRODUZIDO PELA NUCLEMON

ELEMENTO	%
La	0,3
Ce	0,6
Pr	0,1
Nd	0,5
Sm	0,3
Eu	-
Gd	1,3
Tb	1,3
Dy	11,7
Ho	2,2
Er	4,1
Y	77,5

Observação: O método analítico utilizado é espectrometria de energia de raios X.

TABELA 14

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO (E_0/a) DE TERRAS RARAS PESADAS E ÍTRIO EM DEHPA 14% v/v, EM FUNÇÃO DA ACIDEZ, NA ETAPA DE EXTRAÇÃO

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO DE HCl (mol/L)				
	1,0	1,4	1,8	2,2	2,8
Dy	0,07	0,06	0,05	0,03	0,05
Ho	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Er	0,31	0,24	0,20	0,15	0,19
Y	0,25	0,23	0,19	0,13	0,17

TABELA 15

RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA ETAPA DE EXTRAÇÃO
DE ÍTRIO EM DEHPA 14% v/v

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO					
	ALIMENTAÇÃO		FASE ORGÂNICA		FASE AQUOSA	
	g/l	%	g/l	%	g/l	%
Tb	0,42	1,3	0,06	0,8	0,32	11,6
Dy	3,80	11,7	0,53	7,4	0,83	30,0
Ho	0,73	2,2	0,15	2,1	0,08	3,0
Er	1,34	4,1	0,32	4,4	-	-
Y	25,2	77,5	6,09	84,6	0,46	16,6
OUTROS	1,0	3,1	0,06	0,8	1,09	39,2

OBSERVAÇÃO:

Condições de Operação: Sol. Alimentação - 33g/l TR_2O_3
- 1 mol/l HCl

Nº Estágios - 6

Razão de Fases - A/O=1/4

TABELA 16

PURIFICAÇÃO DE LANTÂNIO EM DOIS CICLOS DE
EXTRAÇÃO POR SOLVENTE, EM DEHPA 50% v/v -
ISOPAR

ELEMENTO	ALIMENTAÇÃO		1º CICLO				2º CICLO	
			SOLVENTE CARREGADO		REFINADO		REFINADO	
	g/l	%	g/l	%	g/l	%	g/l	%
La_2O_3	13,7	41,8	4,5	25,2	7,4	9,31	5,7	97,4
CeO_2	0,19	0,6	0,12	0,7	0,05	-	<0,05	-
Pr_6O_{11}	4,4	13,5	3,0	16,7	0,18	2,3	0,06	1,0
Nd_2O_3	14,5	44,2	10,3	57,4	0,37	4,7	0,10	1,7

TABELA 17

PURIFICAÇÃO DE LANTÂNIO EM UM ÚNICO CICLO
DE EXTRAÇÃO, EM DEHPA 50% v/v - ISOPAR

COMPONENTE	ALIMENTAÇÃO		EXTRATO ORGÂNICO		PRODUTO DE LANTÂNIO	
	g/L	%	g/L	%	g/L	%
La ₂ O ₃	26,0	50,6	6,5	20,9	22,2	98,0
CeO ₂	0,21	0,4	0,16	0,5	0,05	0,2
Pr ₆ O ₁₁	5,5	10,7	5,1	16,4	0,31	1,4
Nd ₂ O ₃	18,9	36,4	18,6	59,8	0,10	0,4
Sm ₂ O ₃	0,36	0,7	0,36	1,2	-	-
Gd ₂ O ₃	0,13	0,3	0,13	0,4	-	-
Tb ₄ O ₇	0,11	0,2	0,11	0,4	-	-
Dy ₂ O ₃	0,13	0,3	0,13	0,4	-	-

***OBSERVAÇÃO:**

Condições de Operação:

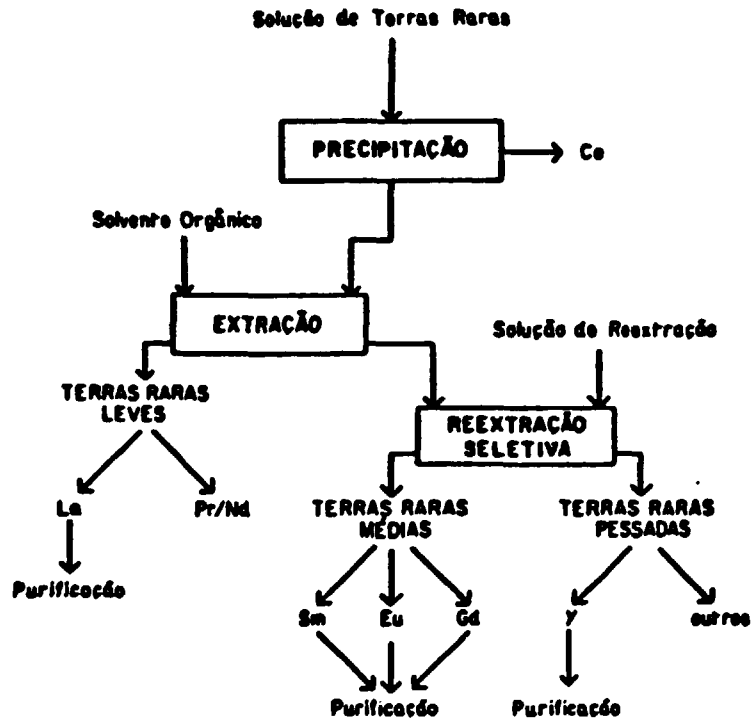
Solvente - DEHPA 50% v/v

Alimentação - 50 g/L TR₂O₃; 0.1 mol/L HCl

Razão de fases (A/O = 1/1)

Nº de Estágio - 9

Extração - pela simulação em condições contra corrente.

FIGURA 1

ESQUEMA SIMPLIFICADO DA SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS

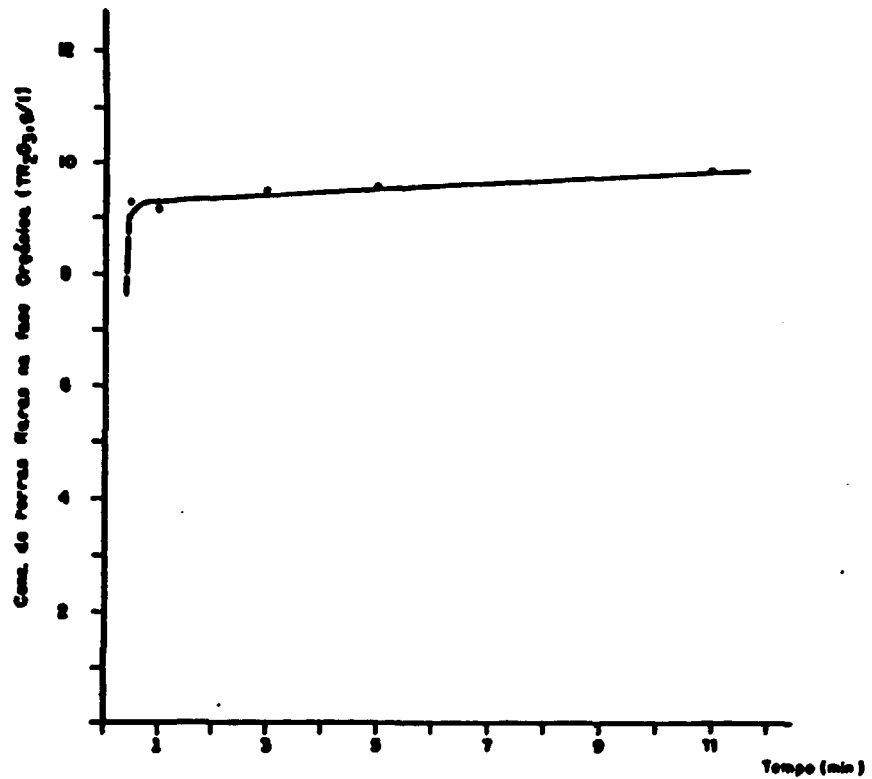


FIGURA 2

TEMPO DE EQUILÍBRIO NA EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS
EM DEHPA 20% v/v - Etanol

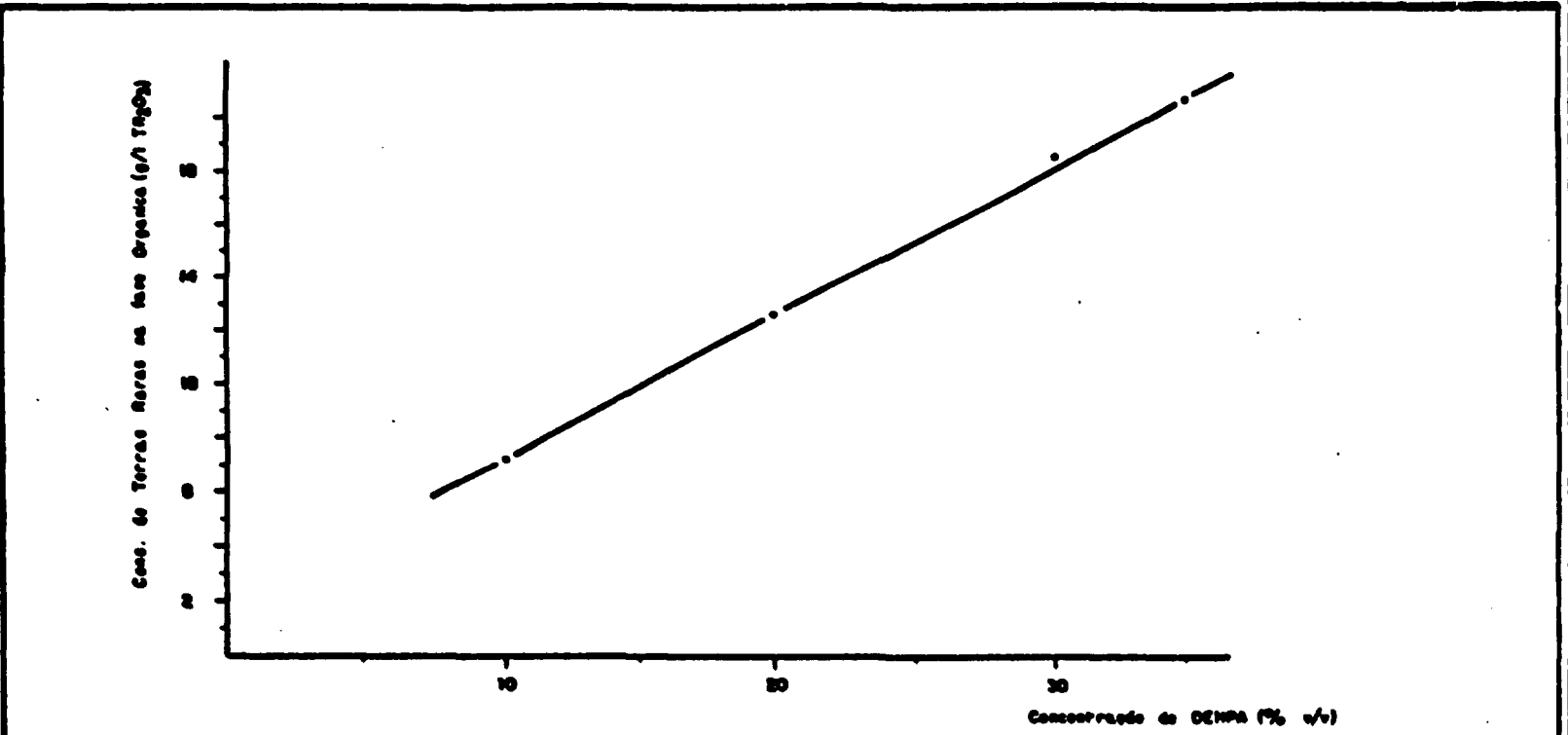


FIGURA 3

EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS EM DEHPA/EXXOL,
EM MEIO CLORÍDRICO, pH=1

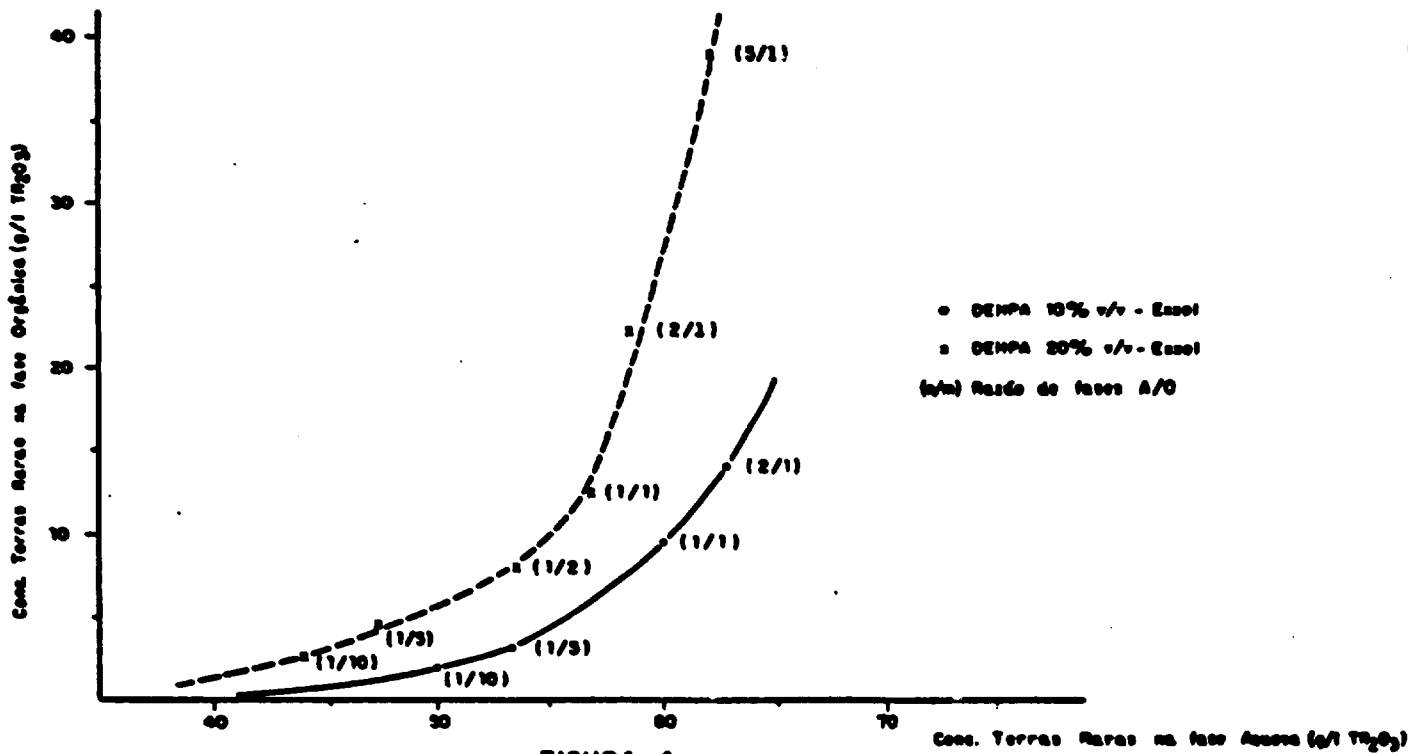


FIGURA 2

DISTRIBUIÇÃO DE TERRAS RARAS NO SISTEMA DEHPA/HCL,
 EM FUNÇÃO DA RAZÃO DE FASES (A/O)

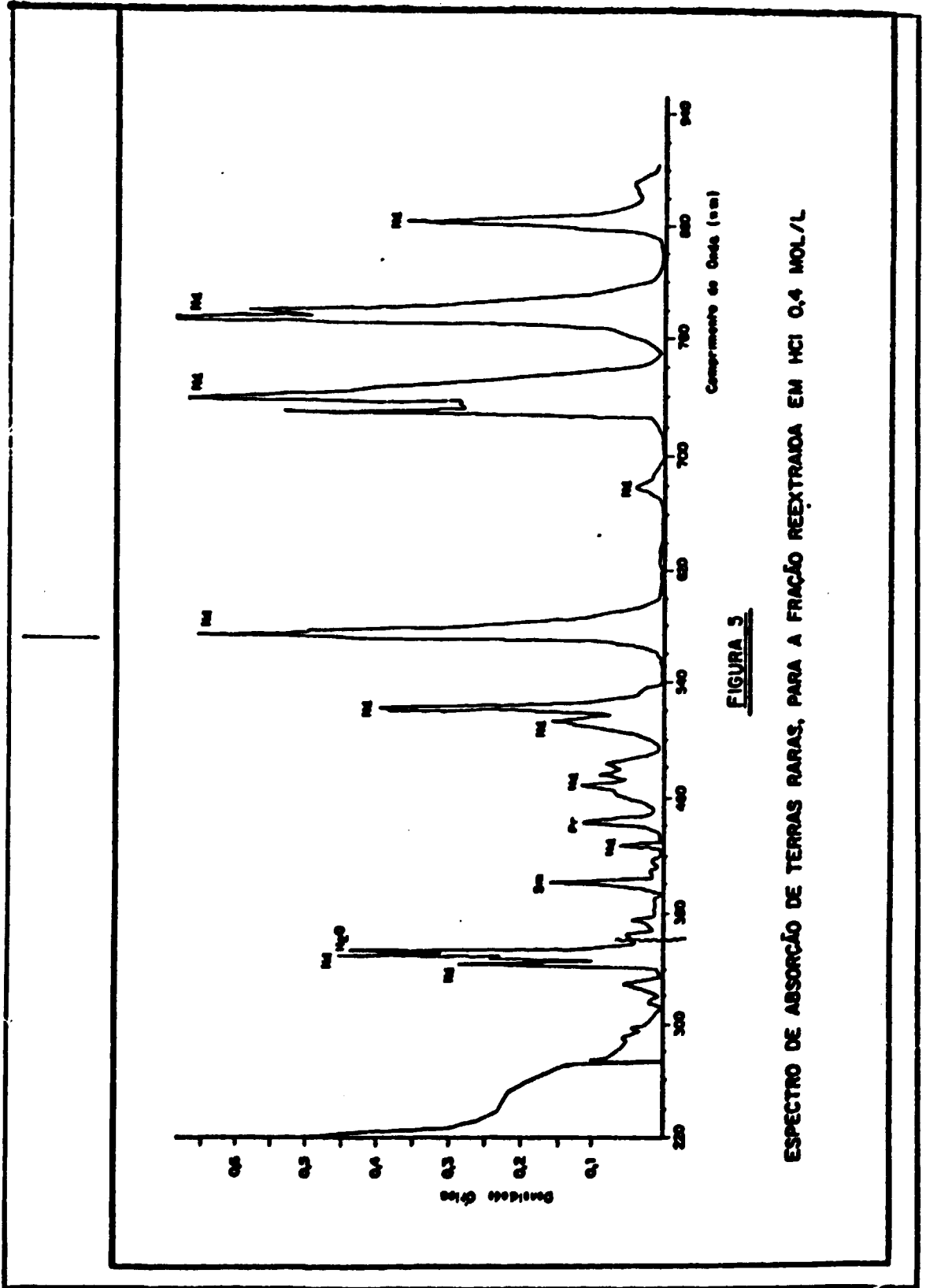


FIGURA 3

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TERRAS RARAS, PARA A FRAÇÃO REEXTRADA EM HCl 0,4 MOL/L

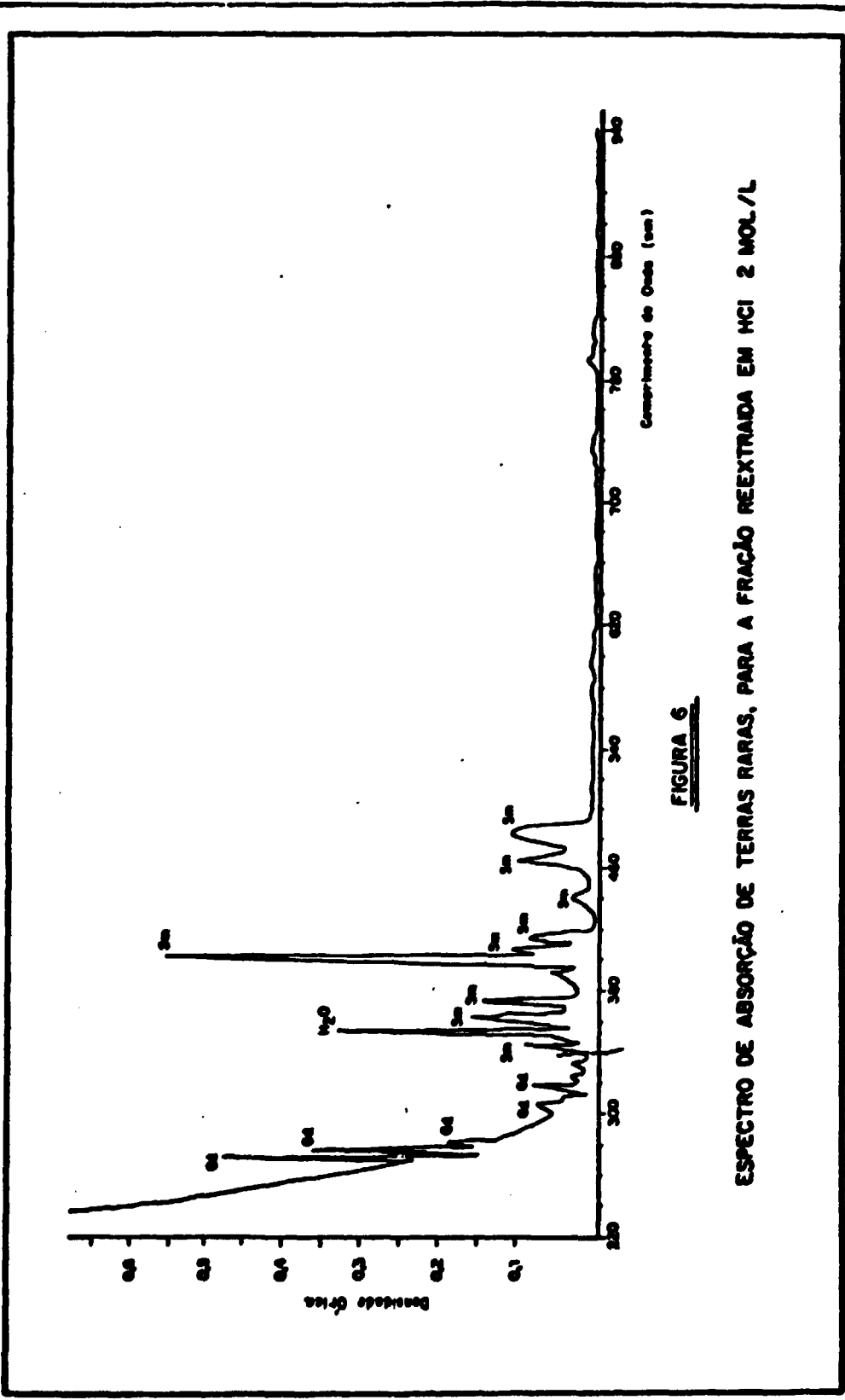


FIGURA 6

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TERRAS RARAS, PARA A FRAÇÃO REEXTRADA EM HCl 2 MOL/L

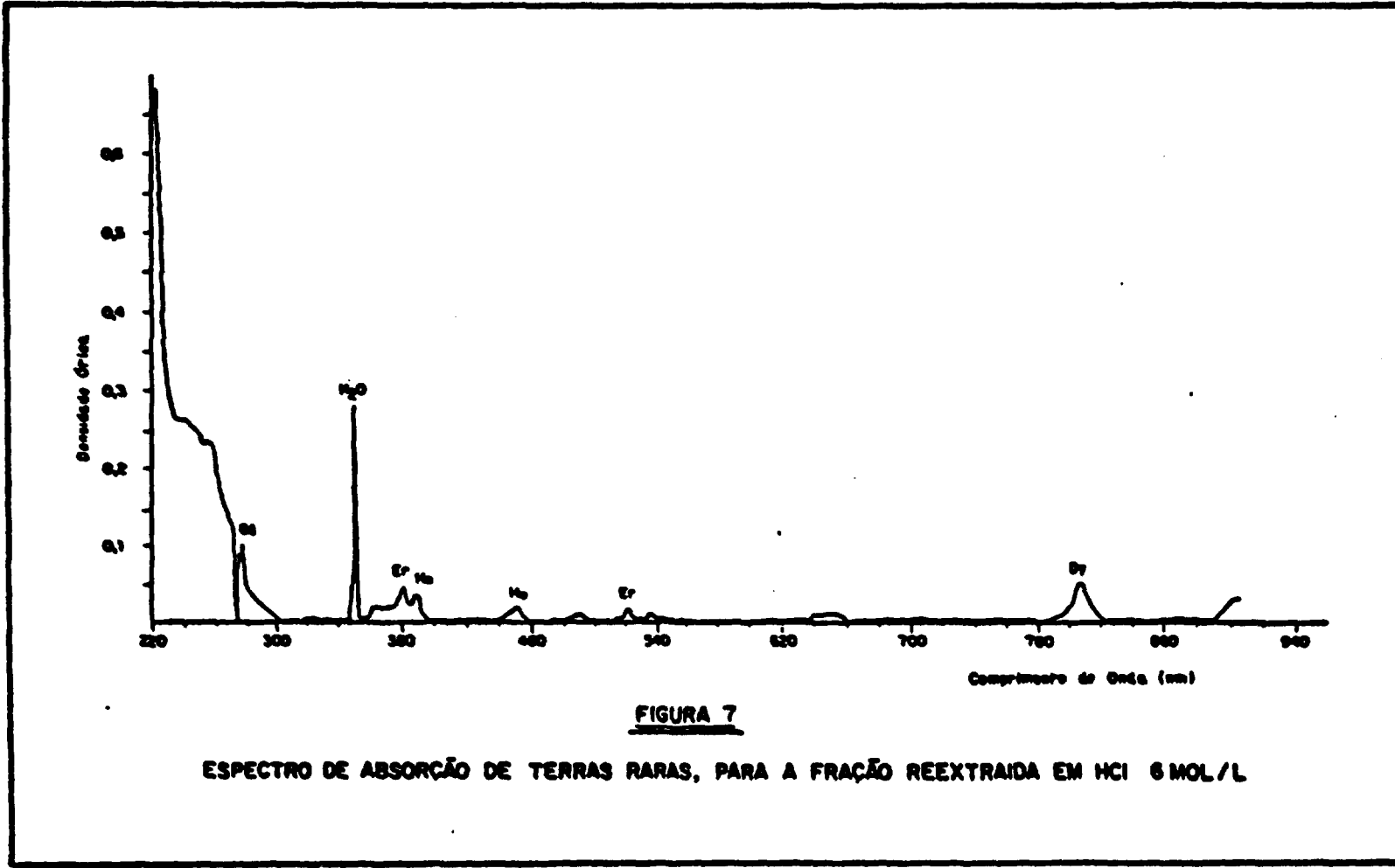


FIGURA 7

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TERRAS RARAS, PARA A FRAÇÃO REEXTRAIDA EM HCl 6 MOL/L

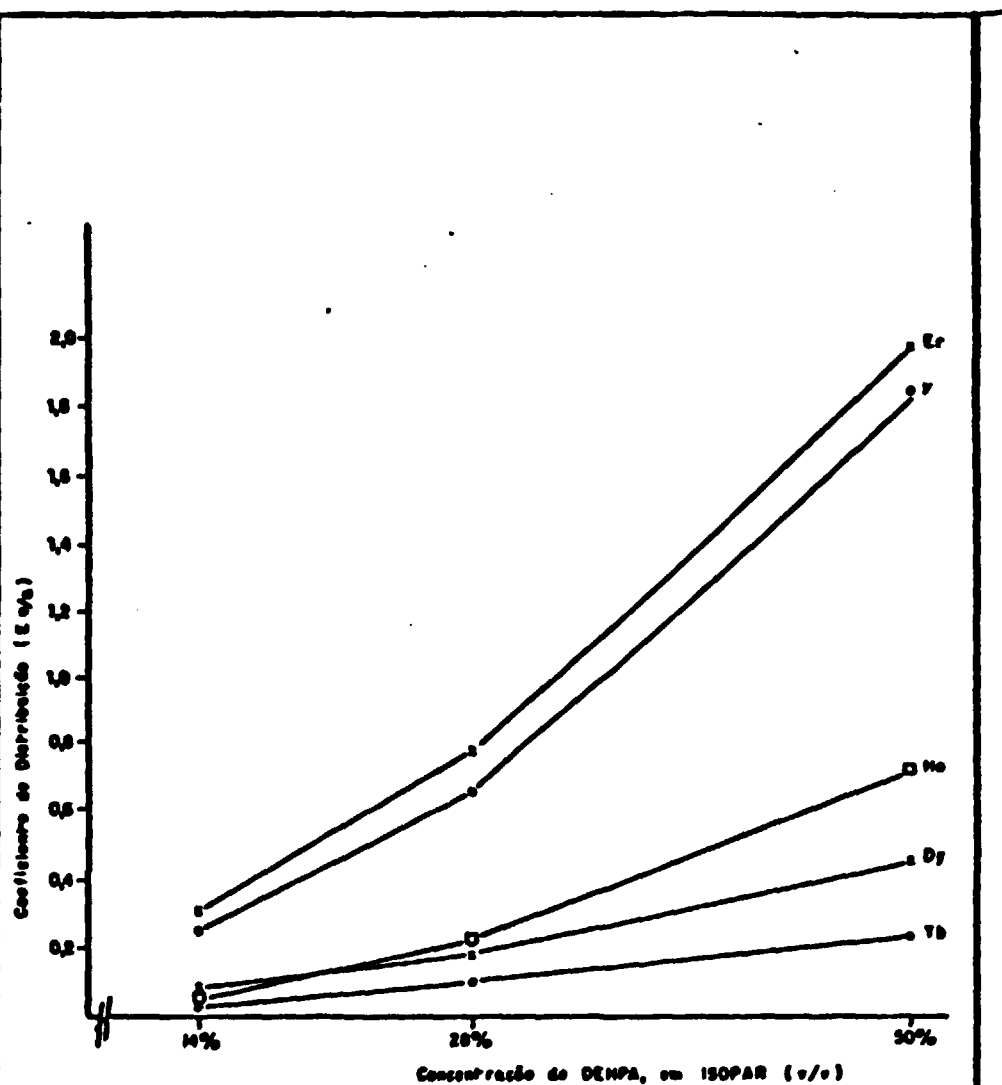


FIGURA 8

COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE TERRAS RARAS PESADAS,
NA EXTRAÇÃO - HCl 1 mol/l

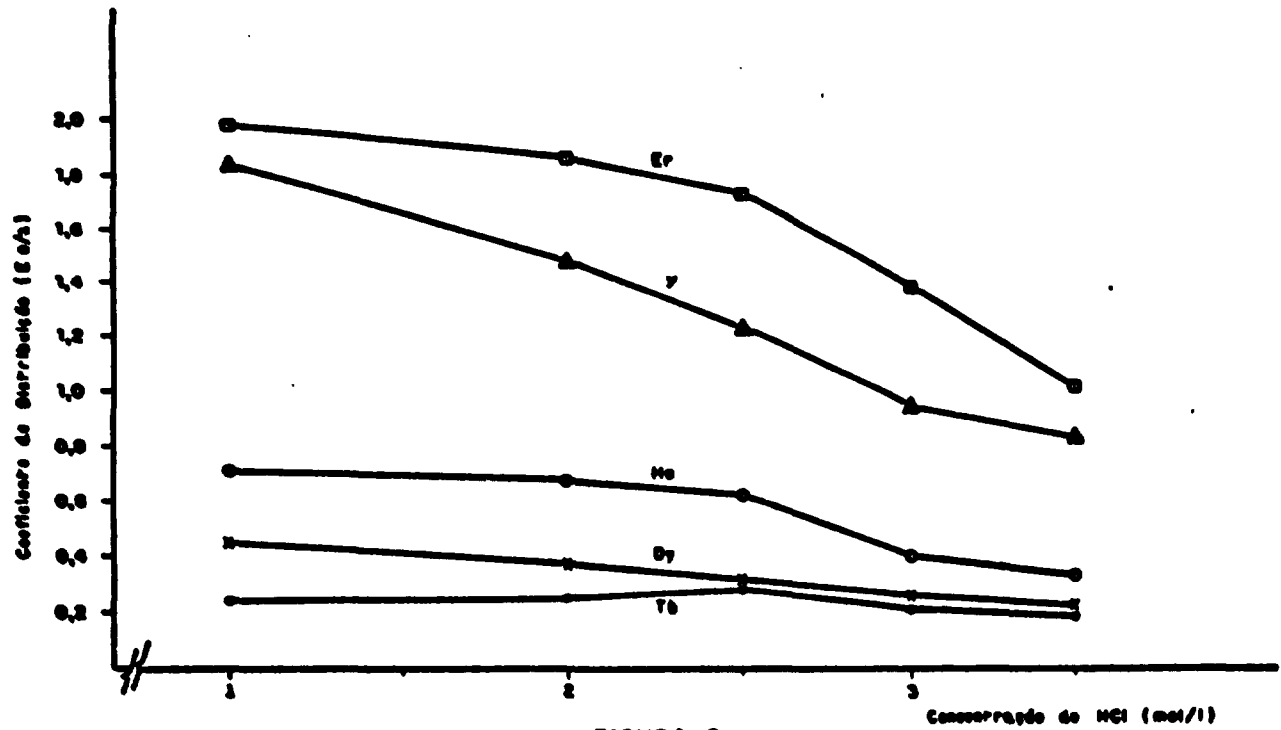


FIGURA 9

**COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO DE TERRAS RARAS PESADAS,
NA EXTRAÇÃO EM DEHPA 30% v/v**

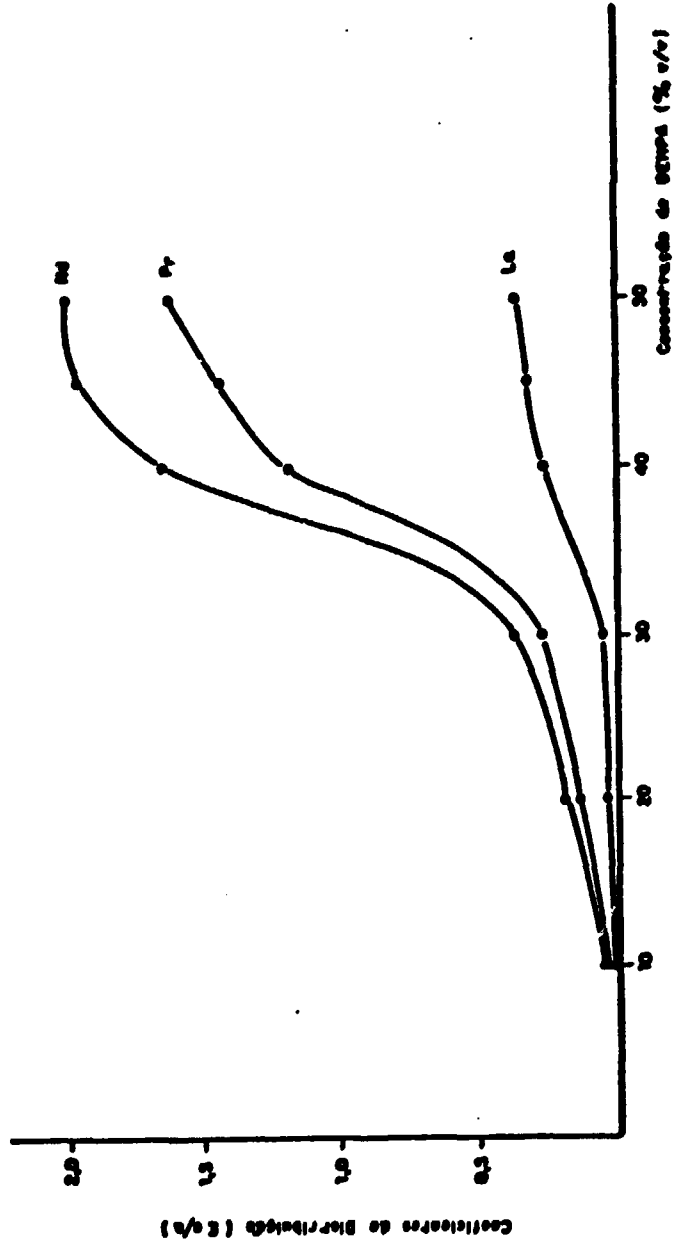


FIGURA 10

EXTRAÇÃO DE LA, PR, e ND, EM FUNÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE DEMA

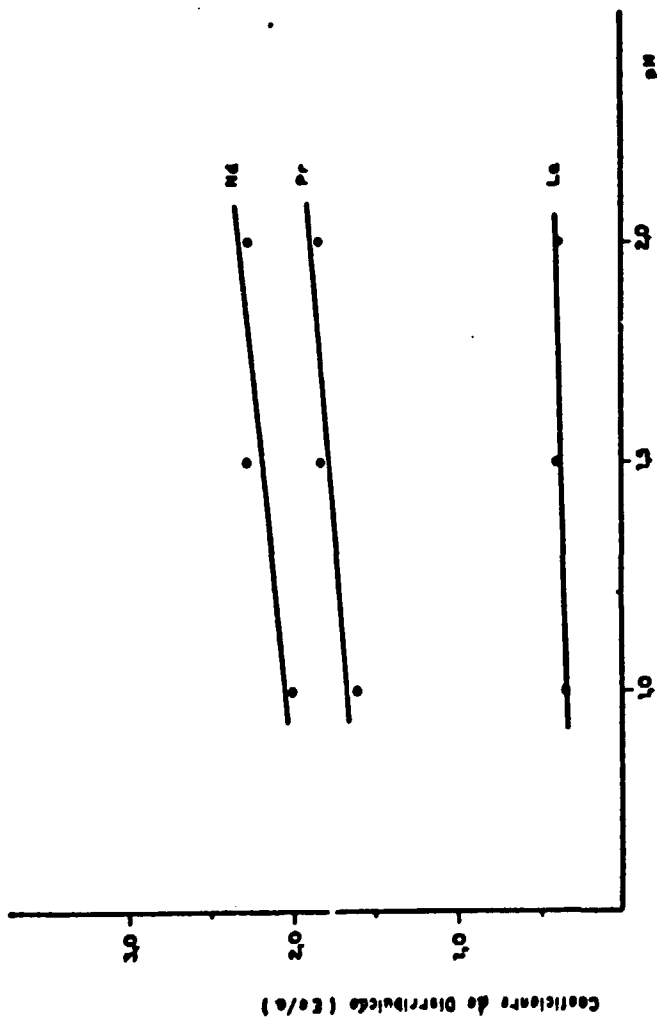


FIGURA 11

EXTRACÇÃO DE La, Pr e Nd EM DEHPA 50% v/v, EM FUNÇÃO DO pH DO MEIO

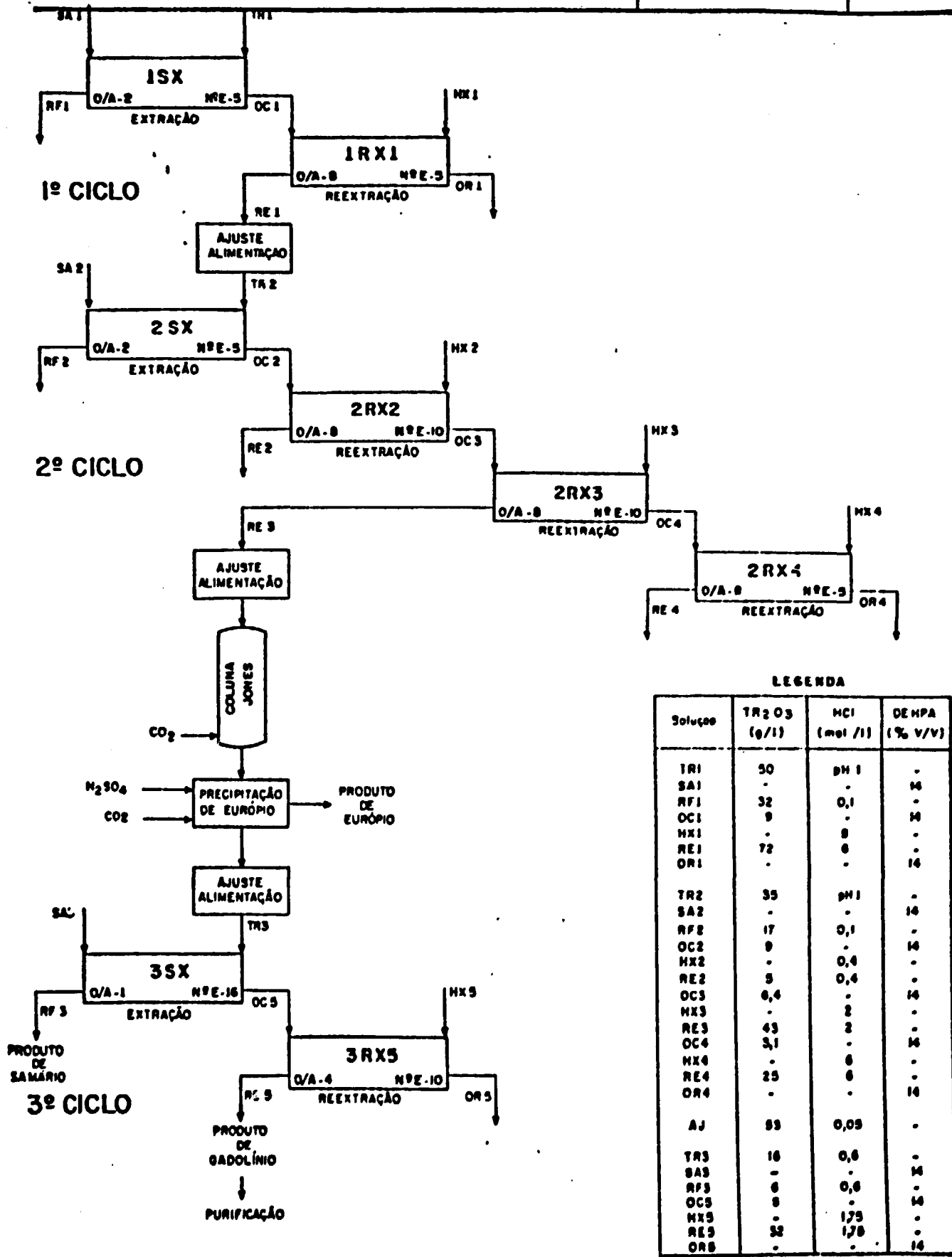


FIGURA - 12

FLUXOGRAMA PRELIMINAR PARA SEPARAÇÃO DE SAMÁRIO EUROPEO E GADOLÍNIO