MONICA SATIE ASADA YAMAZAKI

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO PERFLUORCARBONO TETRAFLUORMETANO E ÁCIDO FLUORÍDRICO EM LEITO DE ÓXIDO DE NEODÍMIO.

São Paulo

2020

MONICA SATIE ASADA YAMAZAKI

ESTUDO DA ADSORÇÃO DO PERFLUORCARBONO TETRAFLUORMETANO E ÁCIDO FLUORÍDRICO EM LEITO DE ÒXIDO DE NEODÍMIO.

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade

que aloja o Programa de Pós-graduação)

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadores:
Dr. Augusto Camara Neiva
Dr. João Batista Neto

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Yamazaki, Monica
Estudo da adsorção do perfluorcarbono e ácido fluorídrico em leito de óxido de neodímio / M. Yamazaki -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
100 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Adsorção 2.Fluoreto 3.Neodímio 4.Tratamento de efluente I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Ao meu esposo, companheiro em todos os momentos, com toda a dedicação e carinho do mundo.

E à minha filha canina, pelo amor incondicional, que me alegra nos dias mais tempestuosos.

AGRADECIMENTOS

A realização desse trabalho só foi possível pela colaboração e suporte recebido ao longo desse período. O apoio técnico e emocional foi essencial, e por isso, agradeço as seguintes pessoas:

Ao professor Dr. Augusto Camara Neiva pela orientação e todas as conversas e discussões (relacionadas ou não ao trabalho). Aos esclarecimentos e sugestões, além da preocupação para comigo.

Ao co-orientador Dr. João Batista Ferreira Neto pelo tempo cedido e as discussões para a elaboração e desenvolvimento desse projeto de mestrado.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) por ceder as instalações, matéria-prima e equipamentos. Além da chance de desenvolver esta pesquisa como parte do projeto de Terras-Raras dos Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia (INCT). (Processo CNPq 465719-2014-7, CAPES 23038000776/2017-54 e FAPESP 2014/50887-4).

Ao pesquisador do IPT André Nunis da Silva, que colaborou significativamente nas discussões, planejamento, elaboração e desenvolvimento do projeto.

Aos técnicos do IPT, que auxiliaram durante toda a montagem e adaptação dos aparatos experimentais, dando sugestões e ideias. Em especial ao Omar Alexandrino, sempre solícito e atencioso, e ao Gilmar Alves de Almeida, sempre alegre e prestativo.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao programa de pós-graduação pela oportunidade e toda a estrutura fornecida.

Ao professor Dr. Douglas Gouvêa, responsável pelo Laboratório de Processos Cerâmicos, e ao amigo André Avancini pela ajuda nas análises de superfície específica das amostras.

A Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) que nos recebeu para conhecer um pouco do seu processo e ceder amostras para análise.

A CNPq pela bolsa de pesquisa fornecida sob o Processo 153438/2016-9.

Aos amigos de pós-graduação pelo apoio emocional. Guerreiros que compreendem e partilham grande parte do sofrimento e das angústias, e mesmo assim, não se deixam abater.

Aos meus pais, por toda educação e oportunidades. Todo o apoio, ensinamento, carinho e compreensão.

Por fim, ao meu marido, Saul H. de Souza, que esteve presente em todos os momentos. Por partilhar as risadas e alegrias dessa jornada, mas também pelas palavras de apoio, afagos e mimos nos meus momentos de desespero. Pelas discussões saudáveis e reflexões, que fazem parte constante do meu crescimento pessoal e contribuiu significativamente para a conclusão desse trabalho. Meu cais.

Muito obrigado a essas pessoas e todas as outras não mencionadas, mas que diretamente ou indiretamente influíram para a conclusão desse trabalho ao longo desse período.

“Quando está escuro
E ninguém te ouve
Quando chega a noite
E você pode chorar

Há uma luz no túnel
Dos desesperados
Há um cais de porto
Pra quem precisa chegar (...)”

Herbert Vianna

Lanterna dos Afogados ♪

RESUMO

O consumo de terras-raras leves, em especial neodímio, cresceu muito nos últimos anos e tem perspectivas de um crescimento ainda maior nos próximos anos. O principal processo para sua produção industrial é a redução eletrolítica de seu óxido em fluoretos fundidos. Tal processo é semelhante ao da produção de alumínio e traz as mesmas ameaças que este à saúde e ao meio ambiente: geração de HF e de tetrafluormetano (CF_4). O presente trabalho volta-se especialmente à retenção do HF por adsorção em um leito de óxido de neodímio, um processo semelhante ao utilizado para retenção deste gás por alumina, na produção de alumínio. Na faixa de vazões estudada, observou-se retenção completa de HF pelo leito de óxido de neodímio. Foi avaliada também a retenção de CF_4 pelo leito, desta vez sem sucesso. Resultados negativos em relação a retenção de CF_4 por leito de alumina também são descritos pela literatura no caso da produção de alumínio.

Palavras-chave: Adsorção, Fluoreto, Neodímio, Tratamento de efluente

.

ABSTRACT

The consumption of light rare earths, especially neodymium, has grown significantly in recent years and is expected to grow even more in the coming years. The main process for its industrial production is the electrolytic reduction of its oxide in molten fluorides. This is a similar process to aluminum production and brings the same threats to health and to the environment as this one: generation of HF and tetrafluoromethane (CF_4). The present work focuses on the adsorption of HF in a bed of neodymium oxide, as a similar process used for the retention of this gas by alumina in the production of aluminum. In the studied flow range, complete retention of HF was observed by the neodymium oxide bed. CF_4 retention by the bed was also evaluated, this time without success. Negative results regarding CF_4 retention by alumina beds is also reported in the literature in the case of aluminum production.

Keywords: Adsorption, Fluoride, Neodymium, Effluent Treatment

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Elementos da série de lantanídeos 5
Figura 2 – Cronologia de descobertas de TR a partir da Cerita. 6
Figura 3 – Cronologia de descobertas de TR a partir da Gadolinita.....6
Figura 4 – Cronologia de descobertas de TR a partir da Samarskita. 7
Figura 5 – Aplicações e usos dos Terras-Raras.....9
Figura 6 – Perpectivas da demanda de óxidos de Terras-rarras para tecnologias limpas em 2016, 2020, 2025 e 2030. 10
Figura 7 – Exemplo esquematico das reações da célula de eletrólise para obtenção do Nd metálico, com banho de fluoretos. 12
Figura 8 – Representação esquemática das fases de transição da alumina (transformações térmicas).....21
Figura 9 – Modelo de *Coachran* 22
Figura 10 – Modelo de *Lamb*.....22
Figura 11 – Modelo de *Bavarez* e *De Marco* 22
Figura 12 – Modelo de *Coyne* 22
Figura 13 – Componentes de um espectromêtro de massa. 25
Figura 14 – Representação de espectrômetro de massa com fonte de ionização de elétrons e analisador magnético.....28
Figura 15 – Exemplos de íons fragmentados do éter di-sec-butílico. 29
Figura 16 – Espectros do 3SH por (a) Ionização por eletrons a 70 eV e (b) Ionização química por pentano,.....30
Figura 17 – Comparação dos espectros de ionização por elétrons do (a) propano e (b) ciclopropano.....30
Figura 18 – Arranjo experimental da adsorção de HF (etapa a).....33
Figura 19 – Arranjo experimental da adsorção de CF_4 (etapa b) 34
Figura 20 – Leito desmontado.....35
Figura 21 – Detalhe da conexão inferior do leito 35
Figura 22 – Conexão obstruída e os resíduos retirados na limpeza 36
Figura 23 – Garrafa para retenção de HF e medida de pH 36
Figura 24 – Exemplos de vedações testadas.....37
Figura 25 – Detalhe da vedação da entrada dos tubos na tampa da garrafa.....38

Figura 26 – Rachadura e vazamento detectado durante experimento.....38
Figura 27 – Sistema de arraste de HF 39
Figura 28 – Exemplos de machos danificados e conexões.....40
Figura 29 – Decréscimo do pH em função do tempo, nas quatro condições descritas na Tabela 6 45
Figura 30 – Decréscimo do pH em função do tempo, com mudança da temperatura da solução de HF durante o experimento 46
Figura 31 – Decréscimo do pH em função do tempo dos experimentos EP10-EP13 (Tabela 7).....47
Figura 32 – Comparação do pH ao longo do tempo em H1, H2 e H3.....50
Figura 33 – Comparação da concentração de HF ao longo do tempo em H1, H2 e H3.....51
Figura 34 – Esquema ilustrativo da diferença de vazão nas três garrafas 53
Figura 35 – Micrografias da Alumina SGA em modo elétrons retroespalhados e detalhe das ranhuras.....55
Figura 36 – Espectro de EDS da área selecionada - Alumina SGA como recebida..56
Figura 37 – Micrografias da alumina Almatis com aumento de 1000x, 2500x, 10000x e 50000x 57
Figura 38 – Espectro de EDS da análise do ponto 1 - Alumina Almatis como recebida 58
Figura 39 – Micrografias do óxido de neodímio com aumento de 10.000x e 25.000x. 58
Figura 40 – Detalhes das partículas com ranhuras (25.000x e 50.000x) 59
Figura 41 – Espectro de EDS da área 1 selecionada – óxido de neodímio 60
Figura 42 – Gráfico de pH das três garrafas do E1 e massa de HF retida no sistema 62
Figura 43 – Gráfico pH (H1) x tempo. Experimentos E1, E3, E4, E5 e E7.....65
Figura 44 – Gráfico pH (H1) x tempo. Experimentos E2, E6 e E8.....65
Figura 45 – Espectro da Alumina SGA (E4) e a área analisada 70
Figura 46 – Espectro da Alumina SGA fluoretada (CBA) e a área analisada.....70
Figura 47 – Espectro da Alumina Almatis e a área analisada 71
Figura 48 – Espectro do leito E8 71
Figura 49 – Espectro do leito E6 da área 1 72

Figura 50 – Espectro da medida de Scan realizada no gás padrão (cilindro) 72
Figura 51 – Zoom aplicado no espectro do gás padrão 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativas de reservas e produção de Terras Raras. 8
Tabela 2 – Índices de GWP para Perfluorcarbonos. 14
Tabela 3 – Resumo dos fatores de emissão 16
Tabela 4 – Composição do gás padrão utilizado no experimento 31
Tabela 5 – Principais números de massa (m/z) de espectros ionizados por elétrons. 42
Tabela 6 – Dados das experiências de arraste de HF sem utilização de leito de óxidos 44
Tabela 7 – Ensaios a 30ºC e 60ºC (EP10 – EP13) 47
Tabela 8 – Ensaio inicial 50
Tabela 9 – pH em H1 63
Tabela 10 – pH em H2 63
Tabela 11 – pH em H3 64
Tabela 12 – Concentração calculada do pH final das garrafas H1 64
Tabela 13 – Estimativa da massa adsorvida de HF pelos leitos durante o período com pH constante 67
Tabela 14 – Comparação dos resultados obtidos por titulação e pela medida de pH, em garrafas H1 68
Tabela 15 – Suposição de alguns cátions identificados na espectrometria de massa 74
Tabela 16 – Porcentagem relativa dos principais picos identificados no gás pós-leito de óxido de neodímio. 74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA 1
2. OBJETIVOS 3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1 Terras-Raras 4
3.1.1 Breve histórico....5
3.1.2 Abundância 7
3.1.3 Utilização e prospectivas....9
3.1.4 Óxido de Neodímio....10
3.1.5 Obtenção de metais de terras-raras leves por eletrólise 11
3.1.6 Efeito Anódico 12
3.2 Perfluorcarbonos 13
3.2.1 Efeito ambiental....13
3.2.2 Utilização e geração de PFCs 13
3.2.3 Geração de PFCs pela indústria 14
3.2.4 Controle da emissão de CF_4 16
3.2.5 Decomposição de CF_4....17
3.3 Adsorção 19
3.3.1 Adsorção de ácido fluorídrico (HF).... 20
3.4 Técnicas analíticas....23
3.4.1 Análise de pH – pHmetria....23
3.4.2 Espectrometria de massa....24
3.4.2.1 Espectrômetros.... 25
3.4.2.2 Interpretação dos espectros de massa.... 28
4. MATERIAIS E MÉTODOS 31
4.1 Introdução 31
4.2 Matérias-primas gasosas e leitos de adsorção 31
4.2.1 Argônio....31

4.2.2 Mistura gasosa de CF_4 31
4.2.3 HF 32
4.2.4 Leitos de óxidos 33
4.3 Arranjos experimentais e equipamentos 33
4.3.1 Leito de óxidos 34
4.3.2 Sistema de retenção de HF e medida de pH 36
4.3.3 Sistema de arraste de HF 39
4.3.4 Rotâmetros, válvulas e conexões 40
4.3.5 Peagâmetros 41
4.3.6 Espectrometria de massa 41
4.4 Arranjo experimental e procedimentos 42
4.4.1. Adsorção de CF_4 42
4.4.2. Adsorção de HF 43
4.4.2.1 Definição do arranjo experimental e dos procedimentos 43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 55
5.1 Caracterização dos óxidos 55
5.2 Adsorção de HF 60
5.2.1 Ensaio em branco (sem leito) 60
5.2.2 Ensaios com leitos de óxidos de alumínio e de neodímio 61
5.2.2 EDS (em MEV) dos leitos após os experimentos 69
5.3 Experimentos adicionais: adsorção de CF_4 72
5.1.1 Scan dos gases por Espectrometria de massa 72
6. CONCLUSÕES 75
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 76
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 79

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O consumo de terras-raras leves, em especial neodímio, mas também de praseodímio, cresceu muito nos últimos anos e tem perspectivas de um crescimento ainda maior nos próximos anos, principalmente devido à utilização de Nd ou de uma mistura Nd/Pr em ímãs permanentes de motores elétricos para automóveis. O principal processo para a produção industrial de Nd e Pr é a redução eletrolítica de seus óxidos em banhos de fluoretos. Tal processo é semelhante ao da produção de alumínio. O uso dos fluoretos fundidos leva, em ambos os casos, à geração indesejada de HF e de tetrafluormetano (CF_4). O primeiro traz grandes danos à saúde e o segundo traz grandes danos ao ambiente, pois tem um enorme impacto sobre o efeito estufa.

O CF_4 é o representante mais abundante da família dos perfluorcarbonos (PFC), cujo impacto, por mol, é muito maior e mais grave que o do CO_2. O impacto final, contudo, é atualmente muito menor, pois o volume de CO_2 emitido atualmente é muito mais elevado.

Os maiores emissores de CF_4 atualmente são as indústrias de produção de alumínio (realizada por eletrólise em banho de fluoretos fundidos, com anodo de carbono), devido ao chamado efeito anódico, que ocorre durante a redução da alumina no processo Hall-Heroult. Estima-se que a emissão de PFCs pela indústria de alumínio em 2016 foi o equivalente a 38 milhões de toneladas de CO_2 (INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE, 2017). Foi identificado que esse fenômeno também ocorre durante os processos de obtenção de metais de terras-raras por meio de eletrólise com fluoretos.

Para o uso em tecnologias limpas, como a energia eólica, veículos elétricos e baterias NiMH, estima-se que em 2030 serão necessárias cerca de 50 mil toneladas de óxido de terras-raras, sendo mais da metade apenas de óxido de neodímio (ZHOU; LI; CHEN, 2017). Assim, com aumento da demanda de terras-raras, e consequentemente da emissão de PFC's durante a sua obtenção eletrolítica, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias para o controle e/ou abate desses componentes para evitar o agravamento do aquecimento global.

A legislação ambiental brasileira (Resolução Conama nº 382) estabelece os limites máximos de emissão de fluoretos – sem distinção, por exemplo, entre HF e

perfluorcarbonos – conforme a fonte de emissão. Na indústria de alumínio, o controle das emissões atmosféricas é feito pela passagem dos gases de saída por um sistema chamado de *Dry Scrubbing,* que adsorve a maior parte dos fluoretos. A ingestão ou inalação de fluoretos em excesso ou em pequenas quantidades de forma crônica pode acarretar o desenvolvimento de fluorose óssea, doença que danifica os ossos e as articulações (OLIVATI; F. N., 2015), podendo afetar também a vegetação e a fauna inserida nesse ambiente.

No processo de *Dry-Scrubbing,* a alumina utilizada se torna matéria prima para o processo de fabricação de alumínio metálico. O fluoreto que é captado ainda é aproveitado no processo, criando um ciclo de reaproveitamento, sendo que a maior parte do fluoreto captado provavelmente está na forma de ácido fluorídrico.

No caso da produção das terras-raras, acredita-se que o mesmo conceito possa ser aplicado, ou seja, que os óxidos de terras-raras utilizados como matéria prima possam ser utilizados para reter os fluoretos nos gases de saída. Por este motivo, o presente trabalho volta-se ao estudo deste processo de adsorção.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos desse trabalho são:

1. Verificar a ocorrência de adsorção de CF_4 em leito de óxido de neodímio
2. Verificar a ocorrência e eficiência de adsorção de HF em óxidos de neodímio em comparação com a alumina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão será dividida em três seções. A Seção 3.1 envolve as terras-raras e sua redução por meio eletroquímico. A Seção 3.2 envolve os perfluorcarbonos, sua emissão e seu controle. Na Seção 3.3 são discutidos os aspectos conceituais da adsorção de HF. Nessa mesma seção estão englobados os trabalhos experimentais nos quais se baseou a presente dissertação, apresentando-se um breve resumo das técnicas experimentais utilizadas e os resultados apresentados. Finalmente, a Seção 3.4 discute as técnicas analíticas utilizadas.

O chamado “efeito anódico”, que ocorre em intervalos intermitentes no processo de produção eletrolítica de alumínio e de terras-raras, é o principal responsável pela emissão de perfluorcarbonos neste processo. Assim, um tema importante da revisão é a descrição deste processo eletroquímico e, em particular, do efeito anódico. Este tema será tratado na Seção 3.1, após uma revisão geral sobre os metais de terras-raras – em especial o neodímio, sua utilização e as perspectivas de demanda.

Mencionamos também que o flúor presente nos gases de saída é adsorvido em leitos dos óxidos utilizados subsequentemente como matéria prima. Assim, como já mencionado, o processo de adsorção também é um tema central desta revisão. Este tema será tratado na Seção 3.3, após uma revisão sobre o papel dos perfluorcarbonos no aumento do efeito estufa.

3.1 Terras-Raras

Terras-raras (TR) é um termo utilizado para identificar um conjunto específico de elementos que apresentam características físico-químicas parecidas. São formados por 17 substâncias da família 3B (grupo 3), sendo eles o ítrio, o escândio e os lantanídeos. Os lantanídeos são apresentados na Figura 1.

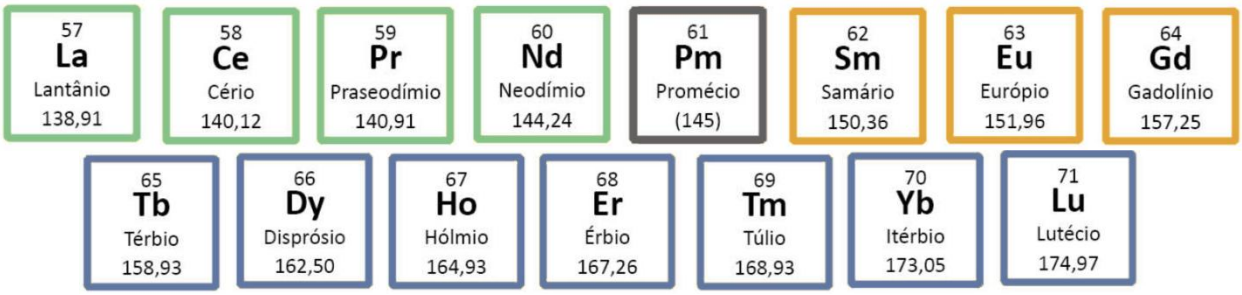
Os elementos de TR são geralmente classificados em dois ou três grupos com base na faixa do número atômico (Z). As duas classificações mais comuns incluem apenas os lantanídeos (com exceção do promécio):

- Leves ($57 \leq Z \leq 60$), médios ($62 \leq Z \leq 66$) e pesados ($67 \leq Z \leq 71$)
- Leves ($57 \leq Z \leq 60$ e $62 \leq Z \leq 63$) e pesados ($64 \leq Z \leq 71$)

O ítrio (Z=39) é incluído na classe dos elementos pesados, devido a suas propriedades e associações físico-químicas similares.

Já o escândio (Z=21) e o promécio (Z=61) não são incluídos nessas classificações, já que o escândio não é encontrado nos mesmos locais que os demais (e algumas vezes sequer é considerado um elemento de TR) e o promécio não é encontrado na natureza.

Figura 1 – Elementos da série de lantanídeos



Fonte: https://www.crq4.org.br/quimicaviva_terrasraras

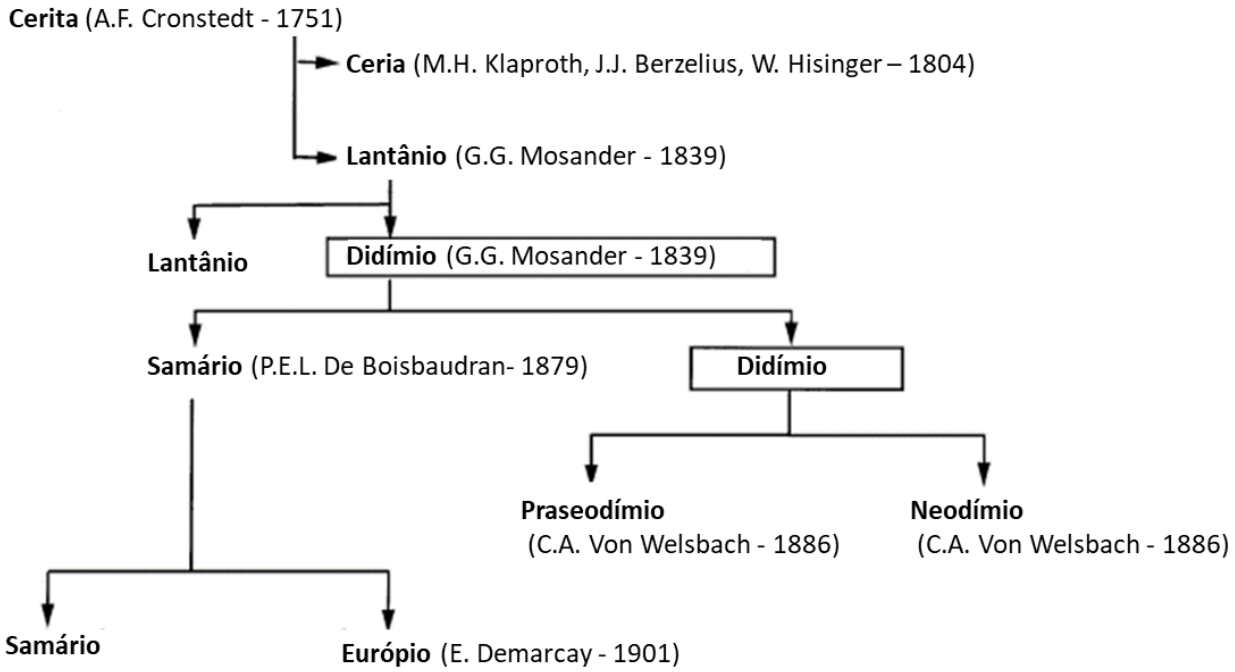
3.1.1 Breve histórico

O descobrimento dos elementos de terras-raras iniciou-se em Ytterby, na Suécia, por volta de 1790, a partir de três principais minerais: Cerita, Gadonilita e Samarskita. As Figuras 2, 3 e 4 mostram de maneira esquemática a cronologia de descoberta das TR a partir dos três minerais mencionados. (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992)

No início, acreditava-se que esses minerais desconhecidos, denominados de *"new earth",* eram elementos químicos. Apenas em 1807, após Sir Humphry Davy realizar as primeiras eletrólises e conseguir isolar as substâncias, é que se iniciou uma melhor distinção entre os óxidos e os elementos de terras-raras.

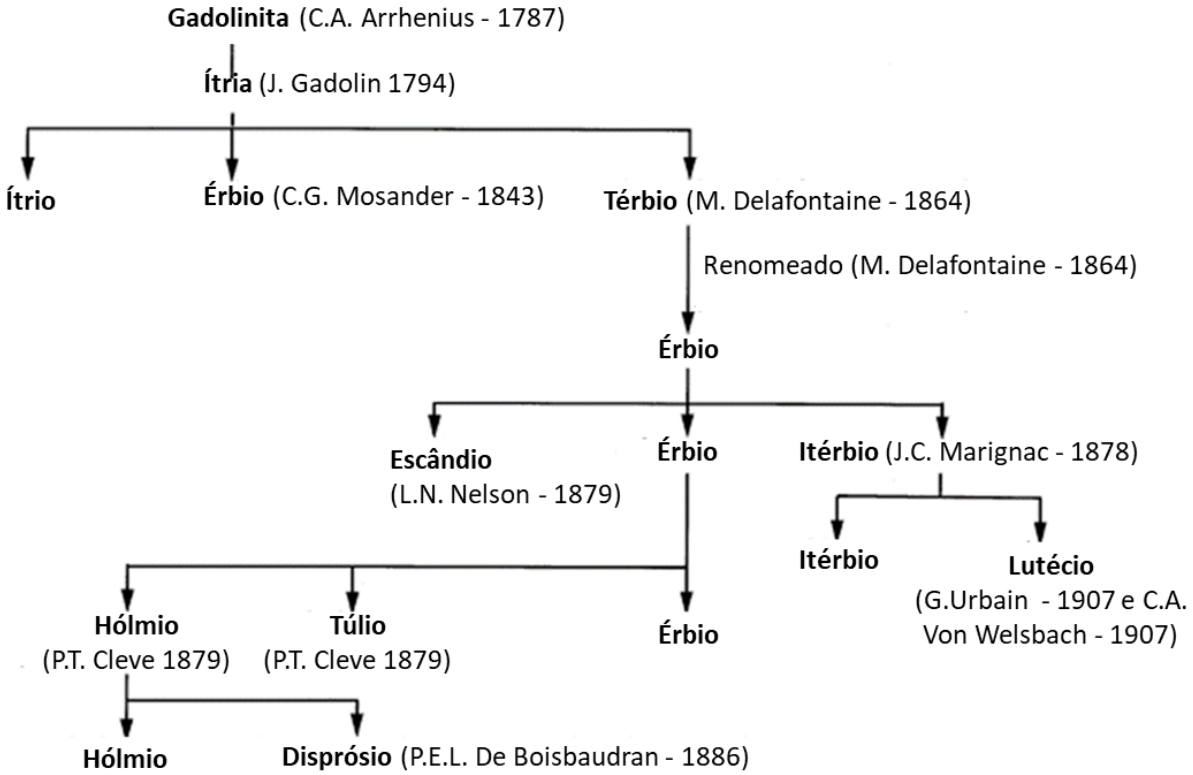
O último elemento de TR a ser encontrado na natureza foi o lutécio em 1907. Em 1912, o conceito de "número atômico" foi introduzido por Van den Broek, e em 1913 Henry Growyn Jeffreys Mosley estabeleceu uma relação matemática entre a frequência de raio-x emitida e o número atômico. Assim, identificou-se que os elementos de terras-raras até então descobertos se apresentavam na faixa de números atômicos entre 57 e 71, com exceção do 61, ainda desconhecido. Este foi descoberto somente em 1947 a partir da fissão do urânio e nomeado de promécio (Pm).

Figura 2 – Cronologia de descobertas de TR a partir da Cerita.



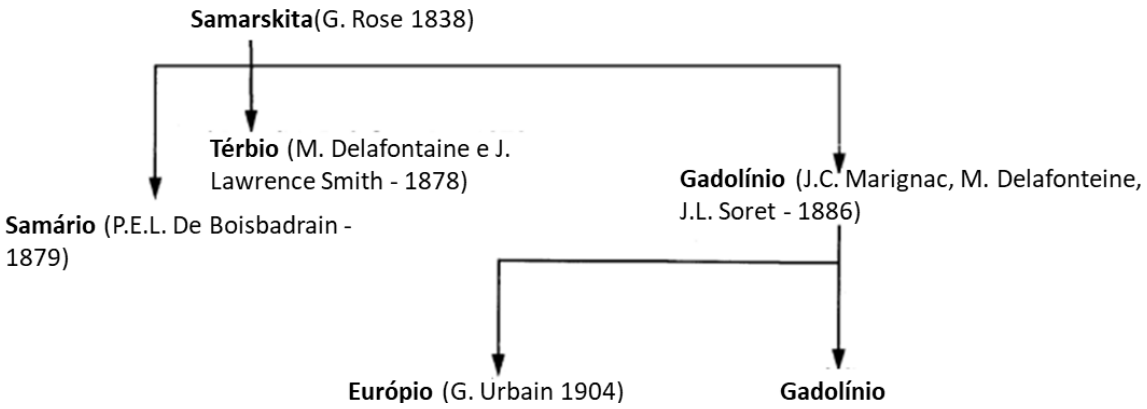
Fonte: Adaptado de GUPTA; KRISHNAMURTHY (1992)

Figura 3 – Cronologia de descobertas de TR a partir da Gadolinita.



Fonte: Adaptado de GUPTA; KRISHNAMURTHY (1992)

Figura 4 – Cronologia de descobertas de TR a partir da Samarskita.



Fonte: Adaptado de GUPTA; KRISHNAMURTHY(1992)

3.1.2 Abundância

Em contradição com seu nome, as terras-raras são relativamente abundantes na crosta terrestre. Os elementos de TR pesados são mais raros do que os leves, mas, ainda sim, são mais abundantes que muitos metais mais familiares. Por exemplo, o cério (63 ppm) e o lantânio (31 ppm) são mais abundantes que cobre e chumbo (28 ppm e 17 ppm, respectivamente), e estima-se que até mesmo os elementos de TR mais raros, como o túlio (0,30 ppm) e o lutécio (0,31 ppm), são mais abundantes do que o ouro (0,0015 ppm) e a prata (0,053 ppm). (RUDNICK; GAO, 2003 apud ZHOU; LI; CHEN, 2017)

Os elementos de TR estão presentes em mais de 200 tipos de minerais, mas, apesar da abundância, nem todos são economicamente viáveis para serem extraídos. Os principais minerais explorados atualmente são a bastnasita e monazita (para elementos de TR leves) e a xenotima (ou xenotímio) para TR pesadas.

Avalia-se que as reservas de TR giram em torno de 120 milhões de toneladas, distribuídas na China (44 milhões), Brasil (22 milhões), Rússia (12 milhões), índia (6,9 milhões) Austrália (3,4 milhões), Estados Unidos (1,4 milhão) e outros países. A China foi e ainda é o principal exportador, produtor e consumidor mundial de TR durante as últimas décadas. Presume-se que a China produziu 120 mil toneladas em 2018, valor correspondente a aproximadamente 70% da produção total anual (GAMBOGI; (US GEOLOGICAL SURVEY), 2019). As reservas de TR estão estimadas na Tabela 1

Tabela 1 – Estimativas de reservas e produção de Terras Raras.

País	Produção		Reservas
	2017	2018	
Estados Unidos	-	15.000	1.400.000
Austrália	19.000	20.000	3.400.000
Brasil	1.700	1.000	22.000.000
China	105.000	120.000	44.000.000
Índia	1.800	1.800	6.900.000
Rússia	2.600	2.600	12.000.000
Tailândia	1.300	1.000	-
Vietnã	200	400	22.000.000
Myamar	-	5.000	-
Burundi	-	1.000	-
Malásia	180	200	30.000
Outros países	-	-	4.400.000
TOTAL APROXIMADO	132.000	170.000	120.000.000

Fonte: Adaptado de GAMBOGI; (US GEOLOGICAL SURVEY) (2019)

Por um longo período, a China aplicou restrições no volume de exportação desses materiais, afirmando a necessidade da conservação das fontes naturais e da redução da poluição causada durante a mineração. Porém, com o desenvolvimento de novas tecnologias, houve também um aumento significativo na demanda desses metais, e consequente valorização e aumento de preço no mercado. Em 2012, os Estados Unidos pediram a abertura de um painel na Organização Mundial de Comércio *(WTO)* para avaliar essa restrição, sendo apoiados pela União Europeia, pelo Japão e por outros países, inclusive o Brasil. Desde então, diversos países retomaram o interesse no desenvolvimento de pesquisas de Terras-Raras, buscando maior independência no setor. A decisão final da *WTO* foi contra a China, que revogou as restrições desde maio de 2015. (WORLD TRADE ORGANIZATION, 2015)

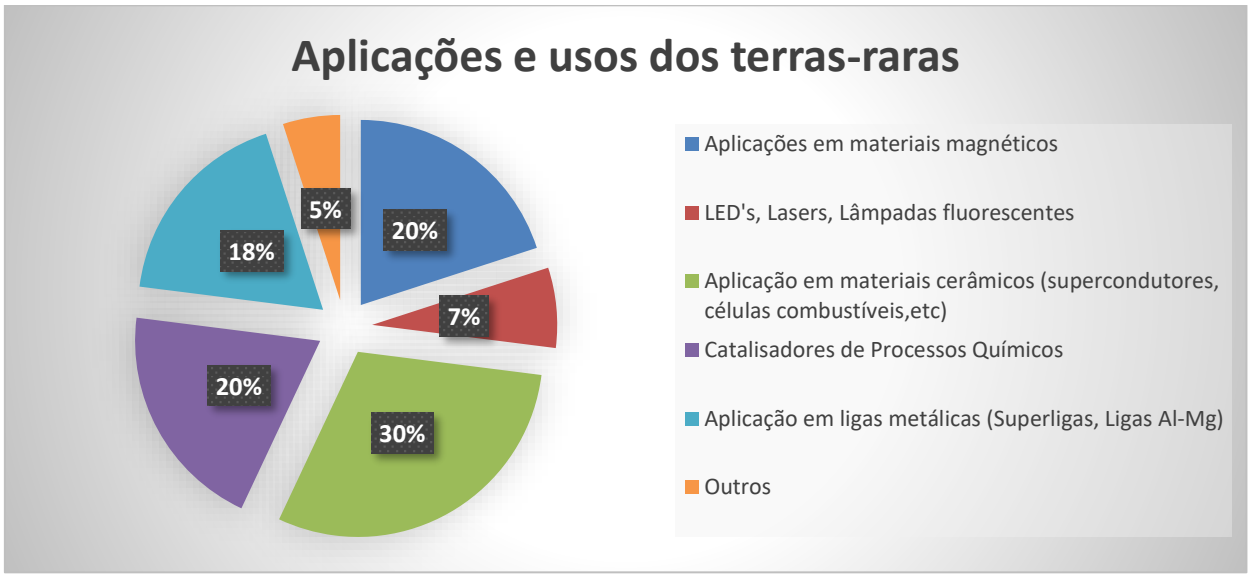
No Brasil, o Plano Nacional de Mineração 2030 (publicado em 2011) considera as terras-raras como minerais estratégicos ("portadores do futuro"), devido à relevância desses materiais em produtos de alta tecnologia nas próximas décadas.

O Brasil, além de possuir reservas (como Catalão I/GO e Araxá/MG), também apresenta potencial para extrair terras-raras associados a outros minérios, subprodutos (rejeitos) e escória, sendo um potencial produtor desses minérios na forma bruta, beneficiada ou até mesmo como produtos. Dado este cenário, o país apoia a pesquisa mineral e a abertura de novas minas, além de buscar uma interação entre empresas e Institutos de Ciência e Tecnologia para projetos de pesquisas de longo prazo para identificar possíveis nichos competitivos de atuação. (BRASIL; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; (SECRETARIA GEOLOGIA MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL), 2011)

3.1.3 Utilização e prospectivas

TR são essenciais para os setores tecnológicos e são utilizados na produção de imãs permanentes (aplicados em turbinas eólicas, discos rígidos, motores automotivos híbridos e elétricos, e etc), na fabricação de materiais luminescentes como LEDs, lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos, além de catalisadores, aditivos de liga para componentes aeroespaciais, dentre diversos outros setores. Os principais setores de aplicação são apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Aplicações e usos dos Terras-Raras.

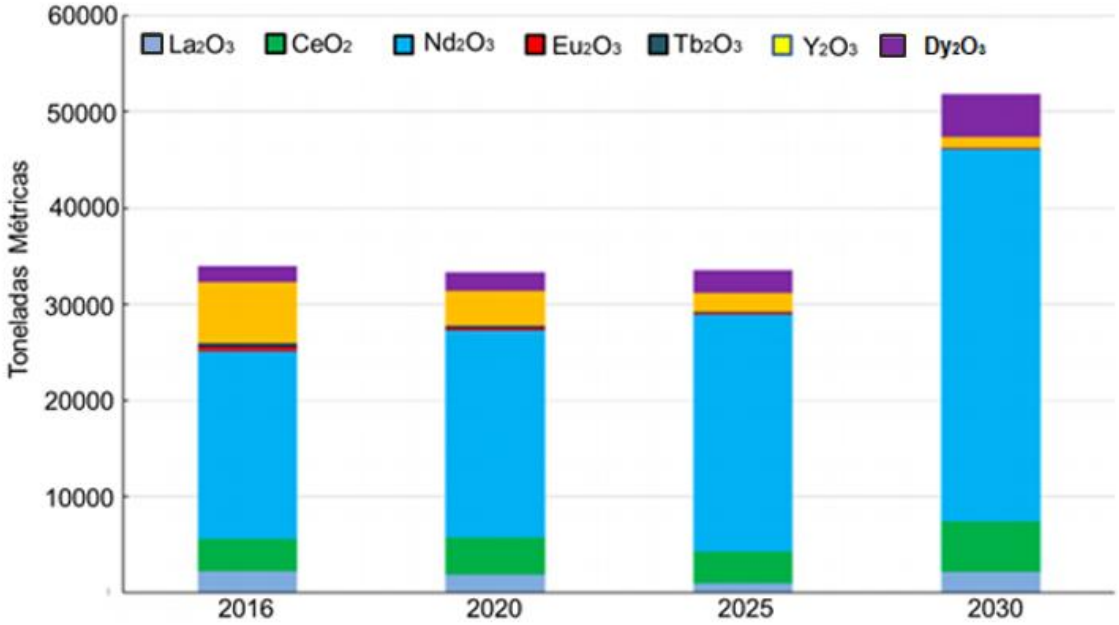


Fonte: Adaptado de EURARE, [s.d.]

Em um estudo recente (ZHOU; LI; CHEN, 2017), estima-se que em 2030 serão necessárias 51,9 mil toneladas de óxidos de TR para veículos elétricos, turbinas eólicas, baterias, luzes de alta economia e conversores catalíticos. Com essa

perspectiva, espera-se um aumento, principalmente, da demanda dos óxidos de neodímio e disprósio, e uma desvalorização e perda da fatia de mercado dos óxidos de Eu, Tb, e Y, utilizados na fabricação de materiais luminescentes, conforme mostra a **Figura 6.**

Figura 6 – Perpectivas da demanda de óxidos de Terras-rarras para tecnologias limpas em 2016, 2020, 2025 e 2030.



Fonte: Adaptado de ZHOU; LI; CHEN (2017)

3.1.4 Óxido de Neodímio

As TR são usualmente encontradas na forma de óxidos e com misturas de outras TR. Assim, é possível encontrar no mercado misturas de TR, como é o caso do chamado “mischmetal”, que contêm principalmente Ce, La, Nd e Pr, respectivamente, e o didímio, formado por neodímio e praseodímio. Tais concentrados tem menor custo do que as TR individuais, devido à grande semelhança química entre os elementos de TR, que dificulta e encarece o processo de separação.

O principal óxido de neodímio é uma fase estequiométrica, Nd_2O_3, de estrutura hexagonal e temperatura de fusão a 2233ºC. Com massa molar de aproximadamente 336,48 g/mol e coloração azulada, o óxido é utilizado principalmente nas áreas óticas (fabricação de laser), cerâmicas e nos vidros

(agente colorante e dopante). Pode também ser aplicado como catalisador químico, sendo a principal fonte para a produção de neodímio metálico por eletrólise, como será explicada na sessão seguinte. Existe também o óxido NdO, estável entre 950 e 1815°C, formado periteticamente nesta temperatura (ASM INTERNATIONAL, 2019).

3.1.5 Obtenção de metais de terras-raras leves por eletrólise

Para a obtenção destes elementos em forma reduzida, pode-se partir diretamente dos óxidos, ou então de fluoretos ou cloretos.

A redução pode ser feita quimicamente a partir de redutores, ou então eletroquimicamente. Genericamente:

$$MX_n + iR = M + iRX_{n/i} \qquad (1)$$

$$MX_n + ie^- = M + iX_{n/i}^- \qquad (2)$$

Onde:
M é o metal a ser obtido
X é oxigênio, cloro ou flúor
R é elemento redutor
n e i são coeficientes de equilíbrio estequiométrico.

Dentre os métodos de obtenção, destacam-se (a) preparação e redução de fluoretos ou cloretos de TR, (b) redução direta do óxido de TR e (c) eletrólise em banho de sais fundidos. Essa última tem sido mais estudada e adotada, devido aos menores custos operacionais e minimização da contaminação, além da possibilidade de operação contínua e maiores volumes de produção. Os banhos de sais fundidos mais comuns são os de fluoreto e cloreto, sendo o primeiro mais aplicado devido a melhor estabilidade química, condutividade elétrica e solubilidade de óxidos de terras raras.

A Figura 7 esquematiza a obtenção de neodímio metálico através da eletrólise em sais de fluoretos. As reações prováveis são (VOGEL et al., 2017):

a) Dissolução do óxido no banho de fluoretos

$$Nd_2O_3 + [NdF_6]^{-3} + 9\ F^- \rightarrow 3\ [NdOF_5]^{-4} \qquad (3)$$

b) Reação anódica

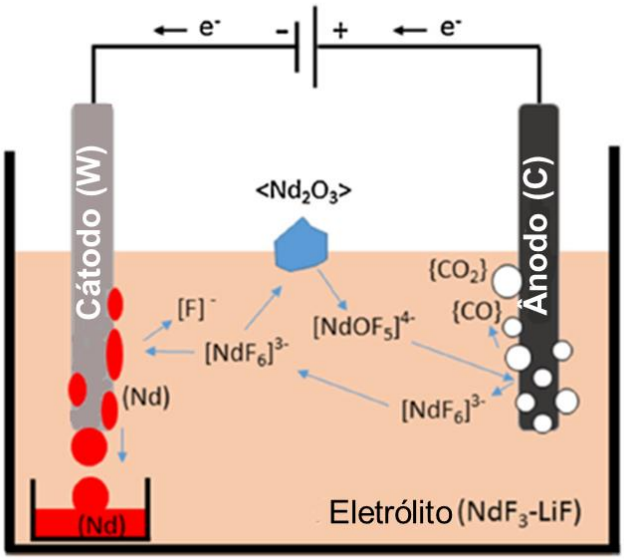
$$[NdOF_5]^{-4} \rightarrow 0{,}5\ O_2 + Nd^{+3} + 5\ F^- + 2\ e^- \qquad (4)$$

Os íons Nd^{+3} e F^- possivelmente formam o complexo $[NdF_6]^{-3}$ e o O_2 formado provavelmente reage com carbono formando CO e CO_2 (VOGEL et al., 2017)

c) Reação catódica

$$[NdF_6]^{-3} + 3\ e^- \rightarrow Nd + 6\ F^- \qquad (5)$$

Figura 7 – Exemplo esquematico das reações da célula de eletrólise para obtenção do Nd metálico, com banho de fluoretos.



Fonte: Adaptada de VOGEL; FRIEDRICH (2017)

3.1.6 Efeito Anódico

A formação de perfluorocarbonos pode ocorrer durante um fenômeno denominado de efeito anódico. Acredita-se que tal efeito é causado pela passivação parcial ou total do anodo, ou seja, pela diminuição da área de superfície eletroativa do anodo, geralmente causada pela formação de um filme gasoso que age como isolante e eleva a densidade de corrente. Na eletrólise de alumina, a formação desse gás também pode ser relacionada à baixa concentração de alumina dissolvida no banho.

Quando o banho atinge a densidade de corrente crítica, o fluoreto do banho passa a reagir com o anodo de carbono, possivelmente formando COF e COF_2, que reagem novamente com o carbono e iniciam as emissões de tetrafluormetano (CF_4), conforme reações (6) e (7) (VOGEL et al., 2017). Alguns parâmetros, como

temperatura, concentração do óxido, área do eletrodo e a tensão crítica afetam tais processos de oxidação (LIU et al., 2014).

$$2\ NdF_3 + Nd_2O_3 + 3\ C \rightarrow 4\ Nd + 3\ COF_2 \qquad (6)$$

$$Nd_2O_3 + NdF_3 + 3\ C \rightarrow 3\ Nd + 3\ COF \qquad (7)$$

Usualmente, os operadores das células procuram ter controle sobre o momento em que o efeito anódico ocorre, aplicando propositalmente uma tensão ainda mais elevada no momento desejado, para desencadeá-lo.

3.2 Perfluorcarbonos

3.2.1 Efeito ambiental

Perfluorcarbonos (PFC) são compostos químicos formados apenas por flúor e carbono. Esses gases são inertes e atóxicos, e perduram por longos períodos na atmosfera. Apesar de não causarem dano à camada de ozônio, apresentam alta capacidade de absorver energia e reter o calor (US EPA). De acordo com a *Climate Change Connection*, o tempo de estadia do CF_4 na atmosfera é de 50.000 anos e do C2F6 de 10.000 anos. (HULL, 2009)

Devido a essas características, os PFCs são considerados gases de efeito estufa de alto impacto. Para comparar os impactos dos gases no aquecimento global, foi desenvolvido o índice GWP (*Global Warming Potencial*). Como padrão, geralmente, adota-se o impacto ambiental causada por uma tonelada de gás CO_2 durante 100 anos. Os índices GWP dos PFCs definidos pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) estão na Tabela 2.

3.2.2 Utilização e geração de PFCs

Como o GWP dos PFCs é elevado e de alto risco ambiental, o seu uso é restrito apenas para situações em que nenhuma outra substância é tecnicamente adequada. Atualmente, sua principal utilização é como agente de limpeza na indústria de semicondutores.

Sua principal fonte, contudo, corresponde à geração como subproduto em alguns processos industriais, dentre os quais se destaca a produção eletrolítica de alumínio, na qual esta geração se deve principalmente ao efeito anódico, mencionado na Seção 3.1.6. Por este motivo, o IPCC desenvolveu em 2003 o

protocolo para medição da emissão de PFCs na produção de alumínio primário. Esse protocolo foi atualizado em 2008, e apresenta 3 métodos (*Tier 1-3)* para estimar a emissão de PFC durante a produção de alumínio. (WORTON et al., 2007)

O efeito anódico é responsável pela emissão de dois perfluorcarbonos: o tetrafluormetano (CF_4) e o hexafluoretano (C_2F_6). A maioria dos estudos é focada na emissão de CF_4, pois a emissão de C_2F_6 é muito pequena se comparada à do CF_4.

Tabela 2 – Índices de GWP para Perfluorcarbonos.

Nome do composto ou designação industrial	Fórmula química	Valores de GWP para 100 anos	
		Relatório da quarta avaliação AR4 (2007)	Relatório da quinta avaliação AR5 (2014)
Hexafluoreto de enxofre	SF_6	22800	23500
Trifluoreto de nitrogênio	NF_3	17200	16100
PFC-14	CF_4	7390	6630
PFC - 116	C_2F_6	12200	11100
PFC - 218	C_3F_8	8830	8900
PFC - 318	c-C_4F_8	10300	9540
PFC - 31-10	C_4F_{10}	8860	9200
PFC - 41-12	C_5F_{12}	9160	8550
PFC - 51-14	C_6F_{14}	9300	7910
PFC - 91-18	$C_{10}F_{18}$	>7500	7190
Trifluorometilo pentafluoreto de enxofre	SF_5CF_3	17700	17400
Perfluoro ciclopropano	c-C_3F_6		9200

Fonte: Adaptado de IPCC (2014)

3.2.3 Geração de PFCs pela indústria

Estudos apresentados pelo *International Aluminium Institute* (IAI) em 2017 estimam uma emissão de PFCs equivalente a aproximadamente 38 milhões de toneladas de CO_2 causada pela produção primária de 57,890 milhões de toneladas de alumínio no ano de 2016, sendo 54% da produção global proveniente da China.

Apesar de desconsiderar a emissão de PFC das indústrias de TR, por causa da discrepância entre os dados apresentados pelas indústrias e os apresentados

pelos observatórios atmosféricos, WONG et al., 2015 propõem a existência de uma quantidade não detectada ou medida de PFC gerado por efeito anódico de baixa tensão. Novas técnicas de medidas e modelos estão sendo desenvolvidos para a medição e estimativa do CF_4 emitido pelas indústrias (DION et al., 2016, 2017; MÜHLE et al., 2010, DION et al., 2017).

Como já mencionado, a geração de gases de PFC na indústria de alumínio e de TR está fortemente conectada ao efeito anódico. Pesquisas (ÅSHEIM, 2017; GIBBS et al., 2002; MARKS et al., 2001) mostram que a quantidade de emissão de PFC está ligada ao tipo de tecnologia aplicada, às características de cada célula eletrolítica (temperatura dos eletrólitos, volume), produtos utilizados (anodo, qualidade da alumina, banho), e, finalmente, da frequência e parâmetros do efeito anódico (duração, tensão elétrica, corrente elétrica, densidade de corrente, etc). Para mensurar a eficiência do processo com relação à emissão de gases poluentes, existe uma relação denominada fator de emissão, em que é calculada a quantidade de toneladas de CO_2 equivalente emitidos por unidade de metal produzido. Os dados resumidos[1] foram agrupados na Tabela 3.

O Conselho Mundial de Semicondutores (WSC), em parceria com o IPCC, vem atuando na redução das emissões desde 1999, atuando, por exemplo, no desenvolvimento de novas técnicas de manufatura, otimização do uso e eficiência dos PFCs e técnicas de abatimento dos gases. Mesmo com o crescimento do setor, a emissão absoluta de PFCs está abaixo de 4 milhões de toneladas de Carbono Equivalente desde 2010. Em 2012 a WCS lançou um guia de boas práticas da redução da emissão de PFC, e espera que, com a sua implementação nas indústrias, a taxa de emissão normalizada (NER)[2] seja reduzida em 30% em comparação a 2010, alcançando o valor de 0.22kg CO_2 eq/cm^2 em 2020 (WSC Joint Statements, 2011, 2018).

[1] Todos os fatores de emissões foram calculados com os valores GWP da AR4 e foram feitas pelos respectivos autores

[2] As *Normalized Emissions Rates* (NER) são definidas pela emissão de PFC em kg de CO_2 equivalente por cm quadrado de wafer de silício produzida nas plantas. Tal medida se fez necessária devido ao crescimento do setor, que precisava de um parâmetro que considerasse a produtividade, sendo análogo ao fator de emissão.

Já nas indústrias de TR, há poucos levantamentos da emissão de PFC, pois sua emissão ainda é considerada irrelevante quando comparada à produção de alumínio e à indústria de semicondutores.

Um destes estudos (ZHANG; WANG; GONG, 2017) apresenta a medida da concentração de CF_4 durante a produção regular de células eletrolíticas de neodímio e da liga de Dy-Fe. Por outro lado, VOGEL et al., 2017 aponta um valor extremamente mais elevado: emissão de 20 milhões de toneladas de CO_2 equivalente ao ano. Este cálculo é referente a uma produção de 30 mil toneladas de Nd. Contudo, aparentemente é considerada uma emissão contínua dos gases (com 7% CF_4 e 0,7% C_2F_6) e não apenas durante o efeito anódico.

Tabela 3 – Resumo dos fatores de emissão

Eletrólise (Autor)	Fator de emissão (t de CO_2 eq/t de Metal produzido)
Aluminio reportado 2016 (IAI)	0,40
Aluminio não reportado 2016 (IAI)	0,79
Média Aluminio 2016 (IAI)	0,64
Neodímio - 1 célula (Zhang)	0,07
Neodímio - saída de 16 células (Zhang)	0,20
Neodímio (Vogel)	700
Liga Dy-Fe (Zhang)	0,78

Fonte: Próprio

3.2.4 Controle da emissão de CF_4

O controle da emissão de CF_4 pode ser feita de duas formas: minimizando a sua geração/uso e – quando isso não puder ser evitado – reduzindo a sua circulação na atmosfera.

As principais frentes de estudos para controlar a emissão de PFC são:

1. Aperfeiçoar e controlar os processos industriais responsáveis;

   Muitos processos nas indústrias de alumínio já estão bem controlados. Já para as indústrias de TR, VOGEL; FRIEDRICH, 2017 mostram que a estratégia para o controle do processo pode ser similar à já aplicada na indústria do alumínio.

2. Substituir os PFC por outros compostos alternativos;

   Aplicado principalmente para as indústrias de semicondutores, que de fato utilizam o CF_4 como parte do processo.

3. Recuperação e reciclagem;

   Diversos métodos de remoção e separação são estudados, como separação por membrana (LI et al., 1996), *Pressure Swing Adsorption* (PSA) (HENDERSON; GOLDEN, 2003) e condensação/destilação criogênica (Hoover (1999) apud TSAI; CHEN; HSIEN, 2002).

4. Abatimento ou decomposição;

   Há vários processos sendo estudados, como alternativa da tradicional decomposição térmica. Esta é considerada inviável, pelas altas temperaturas necessárias (1200ºC-1400ºC) e a geração de gases tóxicos (NOx). Há técnicas a base de plasma, (CHOI; PARK; WATANABE, 2012; HAN et al., 2011; SUN; PARK, 2003; WORTH, 2000), termoquímico (LEE; CHOI, 2004), decomposição catalítica, dentre outros citados por (TSAI; CHEN; HSIEN, 2002).

As revisões bibliográficas sobre a decomposição de CF_4 estão na próxima Seção.

3.2.5 Decomposição de CF_4

Um dos mecanismos de decomposição do CF_4 é através da hidrólise, que se acredita ocorrer pela reação exotérmica global dada por:

$$CF_4 + 2\ H2O \leftrightarrow CO_2 + 4\ HF \qquad (8)$$

Estudos observaram que os catalisadores (Nd10%-AlPO4, Ce10%-AlPO4, La10%-AlPO4, Pr10%-AlPO4 e Gd10%-AlPO4) iniciam a decomposição de CF_4 em aproximadamente 550ºC e atingem conversões acima de 70% somente a 700ºC. (TAKITA et al., 1999) Além disso, as propriedades catalíticas desses fosfatos de TR podem depender do tipo de elemento de TR, do tipo e origem do fosfato (ONODA et al., 2002).

Outro estudo conseguiu decompor o CF_4 com taxas de conversões superiores a 80% em temperatura menor (680ºC) com o uso de óxidos binários (M5%-Al) como catalisador. Foi notada também uma influência da temperatura de calcinação do

óxido e que sítios ácidos de Lewis (receptores de par de elétrons) têm participação direta na quebra da ligação C-F. (EL-BAHY; OHNISHI; ICHIKAWA, 2003).

Muitas decomposições são realizadas com base em catálise por alumina, pois se descobriu que a fase γ da alumina é a principal responsável pela hidrólise de CF_4. Porém, por ser metaestável, quando em contato com HF e vapor d'agua (resultante da própria hidrólise), ela se transforma em uma fase densa e cataliticamente inativa. Assim, diversos aditivos são estudados para melhorar a durabilidade e estabilização dessa fase (JEON et al., 2003; XU et al., 2007).

A atividade catalítica tem sido estudada, sendo observado seu aumento com o acréscimo de sulfato e cério em catalisadores de Ce/Al_2O_3 (SONG et al., 2013) e com a adição de metais, como cobre e ferro em catalisadores mesaporosos do tipo MCM-41 (CHIH-KUEI et al., 2014; HAN et al., 2013).

É estudada também a possibilidade da construção de reatores com leitos de tratamento de HF e que sejam economicamente operacionalmente viáveis (HAN et al., 2017; LEE et al., 2016, 2017).

Há, entretanto, pouca informação sobre a decomposição do CF_4 sem a presença de água, ou seja, por outro mecanismo que não seja a hidrólise. É referenciado que 100% do CF_4 foi decomposto a 850ºC com uma mistura ternária de NaF-Si-MgO and NaFSi-CaO (XU et al., 2011). Outro estudo, com mistura ternária de NaF-Si-MO (MO = óxidos de La, Ce, Pr, Nd e Y), obteve conversão acima de 85% em 850ºC, com exceção do NaF-Si-Pr6O11. A 800ºC, apenas NaF-Si-La2O3 e NaF-Si- Nd_2O_3 apresentavam conversão acima de 80%. Além disso, negro de fumo foi encontrado em todas as decomposições de CF_4 sem água e pouca ou nenhuma emissão de CO_2 foi identificada nas reações de maiores temperaturas (PAN et al., 2012). Nesse mesmo estudo é mencionado que a decomposição de CF_4 por óxidos puros (La_2O_3, CeO_2, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3 e Y_2O_3) atinge valores inferiores a 10% de conversão a 850°C, mas não existe menção a caracterização do óxido, a presença de água, metodologia ou referências desses ensaios.

Raichur e Basu consideram que os óxidos de TR mostraram ter interessante influência na hidrólise do CF_4, e, além disso, são ótimos adsorventes de fluoretos quando dissolvidos em água, devido a sua rapidez e seletividade (RAICHUR; JYOTI BASU, 2001).

3.3 Adsorção

A adsorção é um processo físico-químico, que muitas vezes é utilizada para a remoção ou separação de uma espécie. Tal espécie (adsorvato) está contida em um fluído (líquido ou gasoso) e adere a uma superfície sólida (adsorvente) ao entrar em contato com ela.

O processo de adsorção pode ser classificado em fisissorção ou quimissorção, dependendo das forças envolvidas. Quando a espécie adere à superfície do adsorbente, através das forças de Van der Waals, as ligações estabelecidas são fracas e ambas as substâncias não sofrem qualquer alteração química. Portanto, o processo de fisissorção não é localizado em sítios específicos e é altamente dependente da superfície específica do adsorvente, podendo formar várias camadas de moléculas de adsorbato. A quimissorção, por outro lado, forma novas ligações químicas, rompendo as que existiam anteriormente. Para que isso ocorra, o adsorvente necessita de sítios ativos capazes de interagir com o adsorvato desejado (NASCIMENTO et al., 2014).

Diversos fatores podem influenciar a adsorção, como a superfície específica, porosidade, as distribuições dos tamanhos e dos volumes específicos dos poros, que atuam como filtro, selecionando as moléculas desejadas. Também são importantes a difusão e o tempo de contato. A polaridade, grupos funcionais e o pH da solução também podem influir nas forças de interação. Já a temperatura pode afetar a cinética e a solubilidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014)

Esse fenômeno costuma ser aplicado no tratamento de água e efluentes, no controle e análise da poluição atmosférica, em processos industriais e em cromatografia, removendo ou separando moléculas orgânicas e/ou inorgânicas de um fluído gasoso ou líquido

Os adsorventes mais comuns são a sílica-gel, alumina ativada, carvão ativo, zeólitas, polímeros, resinas, argilas e mais recentemente os materiais com estruturas metalorgânicas.

3.3.1 Adsorção de ácido fluorídrico (HF)

Além dos PFC's, o ácido fluorídrico também é formado durante a eletrólise. Estudos apontam que sua formação provém da hidrólise do eletrólito pelas reações descritas. Estima-se que metade da emissão total de fluoretos é HF gasoso, sendo mais de 50% do hidrogênio reagido é oriundo da água estrutural e hidroxilas da própria alumina, de acordo com HYLAND et al. (2004):

$$2\ AlF3\ (g\ ou\ diss) + 3\ H2O(g) \leftrightarrow 6\ HF(g) + Al_2O_3(s\ ou\ diss) \qquad (9)$$

$$2\ NaAlF_4(g) + 3\ H_2O(g) \leftrightarrow 6\ HF(g) + Al_2O_3(s) + Na_3AlF_6(s) \qquad (10)$$

Nas indústrias de alumínio, um modo de evitar a emissão atmosférica de fluoretos é através do *Dry-Scrubber.* O *Dry-Scrubber* é um reator para tratamento dos gases, e remove principalmente os fluoretos. Atualmente, utiliza-se a *Smelter Grade Alumina* (SGA*)* para capturar os fluoretos, conseguindo-se remover >99% das emissões atmosféricas. Depois de passar pelo Dry-Scrubber, a alumina SGA é denominada de alumina secundária e é reaproveitada nas células eletrolíticas de redução, pois possui flúor (em média 2%) e reduz, portanto, a adição de fluoreto.

Além do fluor, há outras impurezas como o próprio hidrogênio, presente na água adsorvida, no HF ou na hidroxila quimicamente ligada, que facilita a regeneração do HF quando retorna ao banho eletrolítico (HYLAND et al., 2004)

Assim, propriedades da SGA como granulometria (%+325mesh), presença de finos (%-45 µm) e superfinos (%-20µm), a distribuição das fases de transição presentes, área superficial específica (geralmente entre 70-80m²/g), e quantidade de hidroxilas estruturais, também podem impactar na redução eletrolítica, na dissolução da alumina e no efeito anódico (METSON et al., 2005; MCINTOSH et al, 2016). Essas propriedades dependem do processo utilizado (tempo e temperatura de calcinação) e, também do mineral precursor, como mostram as fases de transição apresentadas na Figura 8.

Os estudos de adsorção do HF pela alumina foram iniciados por volta da década de 70, e desde então alguns modelos foram propostos. Os principais modelos são brevemente descritos a seguir.

O primeiro modelo proposto foi de *Coachran (1970,1974)*. Nesse modelo o HF é adsorvido quimicamente através da formação de uma monocamada na superfície da alumina, composta por tetraedros de $F(O)_3$ com H^+ de cátion central.

O mecanismo proposto por *Lamb* (1978) é de multicamadas, em que a primeira camada é formada por quimissorção e as restantes são adsorvidas fisicamente. A primeira camada é formada pela reação do HF com hidróxidos, liberando água e formando ligações Al-F ou Na-F. As camadas posteriores são adsorvidas por ponte de hidrogênio, atraindo moléculas de HF livres ou $HF\text{-}H_2O$.

Já *Bavarez* e *De Marco* (1980) acreditavam em uma maior dependência da presença de água para a ocorrência da adsorção física, propondo que o HF se ligava em moléculas localizadas de água na superfície por ponte de hidrogênio.

Posteriormente, *Coyne* (1987, 1989) sugeriu que a adsorção física do HF não ocorre em moléculas de água localizadas, mas diretamente em hidroxilas presentes na superfície, e que, com a presença de vapor d'água podem formar uma estrutura de multicamadas.

Os modelos são representados nas Figuras 9-12 e foram representadas por GILLESPIE et al.(2000).

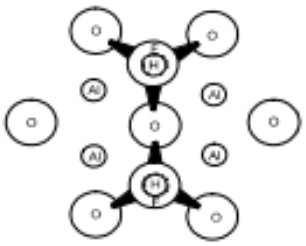
Figura 8 – Representação esquemática das fases de transição da alumina (transformações térmicas)

γ-$Al(OH)_3$ *(gibsita)*	$\longrightarrow$ 280ºC	χ-Al_2O_3	$\longrightarrow$ 800ºC	κ-Al_2O_3	$\longrightarrow$ 1000ºC	α-Al_2O_3		**(Eq. 1)**
α-$Al(OH)_3$ *(baierita)*	$\longrightarrow$ 280ºC	η-Al_2O_3	$\longrightarrow$ 830ºC	θ-Al_2O_3	$\longrightarrow$ 1000ºC	α-Al_2O_3		**(Eq. 2)**
γ-AlO(OH) *(boemita grossa)*	$\longrightarrow$ 450ºC	γ-Al_2O_3 *tetragonal*	$\longrightarrow$ 800ºC	δ-Al_2O_3	$\longrightarrow$ 920ºC	θ-Al_2O_3	$\longrightarrow$ 1000ºC	α-Al_2O_3 **(Eq. 3)**
γ-AlO(OH) *(boemita fina)*	$\longrightarrow$ 400ºC	γ-Al_2O_3 *cúbica*	$\longrightarrow$ 920ºC	θ-Al_2O_3	$\longrightarrow$ 1050ºC	α-Al_2O_3		**(Eq. 4)**
$Al(OH)_3$ / AlO(OH) *(gibsita/baierita/boemita)*	$\longrightarrow$ 250ºC	η-Al_2O_3 *cúbica*	$\longrightarrow$ 830ºC	θ-Al_2O_3	$\longrightarrow$ 1000ºC	α-Al_2O_3		**(Eq. 5)**
AlO(OH) *(diásporo)*	$\longrightarrow$ 500ºC	α-Al_2O_3						**(Eq. 6)**

Fonte: Adaptada de DENIGRES FILHO (2016)

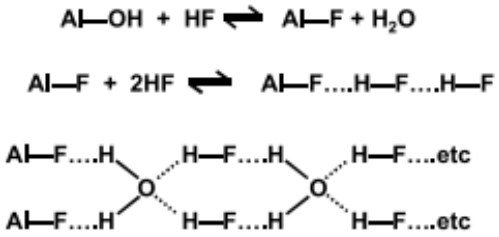
HAVERKAMP et al. (1992) estudaram a adsorção de HF em leitos de alumina a seco e a úmido, em que através da espectroscopia fotoeletrônica de raio-x (XPS), mediu-se a concentração elemental superficial. Pela via úmida obteve-se um valor de aproximadamente 10%F wt. A seco, obteve-se em torno de 13%F wt, quando a alumina não foi tratada e 45%F wt, quando tratada por 12h a 300ºC. Além disso, nessa última alumina foi identificada uma interaçao Al-F, mas AlF_3 não foi identificada por difração de raio-x.

Figura 9 – Modelo de *Coachran*



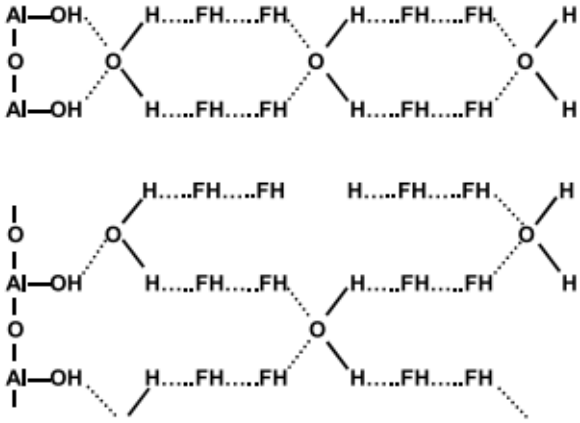
Fonte: Adaptado de GILLESPIE et al. (2000).

Figura 10 – Modelo de *Lamb*



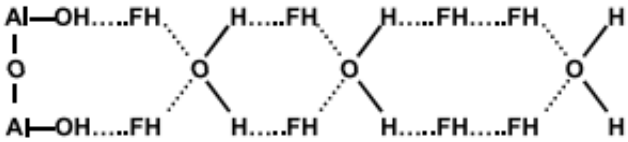
Fonte: Adaptado de GILLESPIE et al. (2000).

Figura 11 – Modelo de *Bavarez* e *De Marco*



Fonte: Adaptado de GILLESPIE et al. (2000).

Figura 12 – Modelo de *Coyne*



Fonte: Adaptado de GILLESPIE et al. (2000).

Gillespie e coautores (GILLESPIE et al, 2000) caracterizaram aluminas secundárias e notaram alterações morfológicas significativas quando a alumina secundária é guardada (envelhecida) em ambiente de alta umidade a temperatura ambiente: formação de pequenos cristalitos na superfície e a identificação da fase cristalina $AlF_x(OH)_{3-x}.nH_2O$ por difração de raio x . Acredita-se que tal fase existe nas aluminas secundárias, mas não seja detectável, pois está dispersa na superfície. As análises com espectroscopia por ressonância magnética nuclear (NMR),

espectroscopia de fotoelétrons por raios x (XPS) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) apoiam a formação desta fase cristalina. Além disso, o DSC resultante não é compatível com a maioria das teorias anteriores, visto que a perda de água e de HF não ocorreram simultaneamente (devido à formação de camadas H_2O-HF por ponte de hidrogênio), mas em momentos distintos (100-400ºC e a 440ºC).

Paulin (2009) analisou a composição química por EDS ao longo de um grão de alumina, e encontrou maior concentração de flúor na superfície do grão do que em seu interior, e pela proporção encontrada, acredita que o composto mais provável seja AlF_3 e Al_2O_3. É cogitada a possibilidade de a ligação do fluoreto ser diretamente no átomo de alumínio (e não na hidroxila), juntamente com o possível deslocamento do oxigênio (entre átomos de alumínio) por flúor.

3.4 Técnicas analíticas

3.4.1 Análise de pH – pHmetria

De acordo com a teoria de Lowry-Bronsted, ácidos são subtâncias doadoras de prótons (íon H+) e as bases são receptoras. Quando em solução aquosa, o íon H+ interage com as moléculas de água e forma diversos íons como o hidrônio (H_3O+), $H_5O_2^+$ e o $H_9O_4^+$. Usualmente, o termo H^+ é utilizado para representar a formação de tais íons, e não prótons livres.

O pH ou potencial hidrogeniônico é uma escala adimensional proposta por Søren Sørensen em 1909. É amplamente utilizada como um indicador do grau de caráter (ácido ou alcalino) de uma solução, sendo sua leitura e interpretação mais simples do que quando utilizando a concentração. Com base na teoria de Arhenius, a escala de pH varia de 0 a 14 para soluções aquosas e seu valor é calculado pela equação:

$$pH = -\log a \qquad (11)$$

onde a é a atividade dos íons H^+.

A atividade é proporcional à concentração, relacionada pelo coeficiente de atividade. Para soluções diluídas, o coeficiente se aproxima de 1 e a atividade pode ser aproximada para a concentração., podendo-se reescrever a equação anterior:

$$pH = -\log[H^+] \qquad (12)$$

onde $[H^+]$ é a concentração dos íons hidrônios em mols/L

Assim, para substâncias de caráter ácido, ou seja, que apresentam maiores quantidades de hidrônios livres, o pH tende a ser menor. E para substância de caracter básico, o pH é maior.

Um dos métodos mais utilizados e práticos para medir o pH é através de indicadores, como solução de fenoftaleina, papel de tornassol, vermelho de metila dentre outros. Esses indicadores são baseados em mudanças químicas que se refletem na cor da solução. Assim, são indicadas para medidas qualitativas. Para obtenção de um valor quantitativo e medições mais precisas, utiliza-se o peagâmetro.

O peagâmetro é composto basicamente por um eletrodo de referência e um potenciômetro. O potenciômetro irá medir a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o que está em contato com a amostra, sendo referenciado pela medida de um padrão conhecido durante a calibração do equipamento. Assim, o valor medido será comparado e convertido para a escala de pH.

3.4.2 Espectrometria de massa

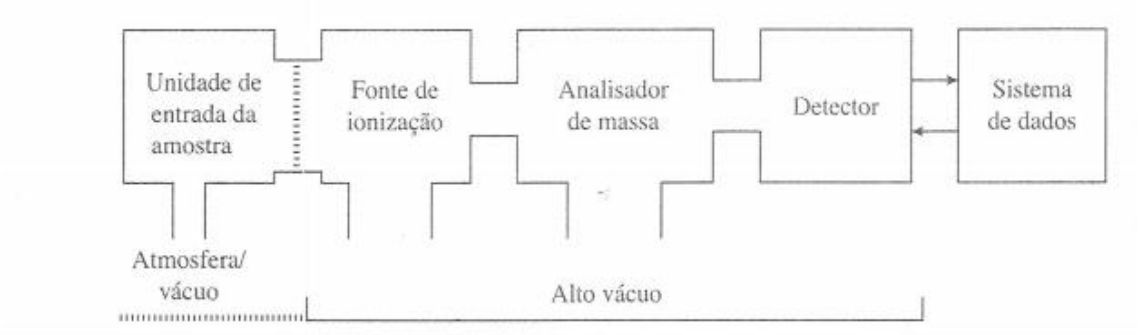
A espectrometria de massa é uma técnica baseada na detecção de íons gasosos, no qual são separadas de acordo com a razão massa/carga (m/z). É uma ferramenta que pode ser usada tanto qualitativamente como quantitativamente, fornecendo informações dos componentes orgânicos e inorgânicos presentes na amostra, como a estrutura, as concentrações e até mesmo a presença de compostos isotópicos e suas proporções. Devido a essas características, a técnica também é comumente acoplada à cromatografia gasosa, atuando como um detector (HARRIS, 1998). Ressalta-se que a espectrometria de massa não é um tipo de

espectroscopia, pois não é fundamentada na interação entre a radiação eletromagnética e a matéria.

3.4.2.1 Espectrômetros

Fundamentalmente, uma quantia de amostra é captada pela **unidade de entrada** e submetida ao vácuo. Caso necessário, a amostra é vaporizada e então, levada para a **fonte de ionização**. Nessa etapa, a amostra será ionizada e acelerada até o **analisador de massa**, que separará os íons conforme a razão m/z. A corrente iônica gerada será lida pelo **detector**, e toda informação será processada pelo **sistema de dados**, gerando o espectro de massa, conforme Figura 13.

Figura 13 – Componentes de um espectromêtro de massa.



Fonte: Gross (2004) apud “Espectrometria de Massa”, [s.d.])

As próximas seções discutirão brevemente os principais componentes:

<u>Sistema de alto vácuo</u>

O sistema de alto vácuo permanece na faixa de 10^{-4} – 10^{-8} Torr, e abrange desde a fonte de ionização até o detector. Um sistema de vácuo eficiente é essencial para qualquer espectrômetro de massa para evitar a interferência/colisão das moléculas do ar com os íons da amostra.

<u>Unidade de entrada da amostra</u>

Geralmente, esta unidade contém um nebulizador ou atomizador para vaporizar amostras sólidas ou líquidas. Além disso, esta pode ser separada ou unificada com a fonte de ionização, sendo responsável pela preparação da amostra para ionização. Assim, dependendo da fonte de ionização e do analisador do equipamento, essa câmara pode apresentar ou não uma pressão reduzida.

Dependendo do volume da amostra, volatilidade, presença de outros compostos, há diversos modos de captação da amostra, sendo os sistemas de entrada mais empregados:

- Introdução direta
- Acoplados em Cromatógrafos (HPLC ou GC)
- Injeção por fluxo
- Placa de amostra

Fonte de ionização

Existem vários métodos de ionização disponíveis e o mais comum e simples é a ionização por elétrons (antigamente também chamada de impacto de elétrons), ou seja, através da colisão de elétrons acelerados nas moléculas da amostra. Ao serem ionizadas, elas formam majoritariamente cátions de carga +1, que são atraídos para analisador. Como a carga é +1, a razão m/z geralmente corresponde à própria massa do cátion. Assim, muitas vezes, é comum encontrar espectros que simplificam a razão m/z por número de massa, ou apenas massa (amu).

O feixe de elétrons geralmente é produzido por emissão termiônica de um filamento aquecido de tungstênio e sempre deve estar a 90º do fluxo de gás da amostra para não interferir no resultado (HIGSON, 2004).

Para a escolha do método de ionização, deve-se considerar alguns aspectos da amostra e do equipamento, como a volatilidade, gás a ser analisado (mistura ou puro), grau de fragmentação desejado, sensibilidade, peso molecular, dentre outros fatores. Algumas outras técnicas de ionização utilizadas na espectrometria de massa são:

- Ionização química (Chemical Ionization - CI)
- Dessorção a laser (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - MALDI)
- Bombardeamento rápido de átomos (Fast Atom Bombardment - FAB)
- Ionização por ions secundários (Secondary ion mass spectrometry - SIMS)
- Dessorção a plasma (Plasma Desorption Ionization - PDI)
- Electrospray (ESI) e Thermospray (TSP)
- Dessorção em campo (Field Desorption - FD)
- Inductively coupled plasma (ICP)

Analisadores de massa

Assumindo que os íons de massa m e carga z são direcionados, acelerados e concentrados por uma série de catodos polarizados (lentes) com potencial V, cada íon adquire uma velocidade v. A energia cinética será dada pela equação 14.

$$E_k = z.V = \frac{1}{2} m.v^2 \qquad (14)$$

Todo o projeto dos analisadores é feito para assegurar que todos os íons formados apresentem energia cinética similar, para que o analisador de massa possa separar ou filtrar os íons conforme a razão m/z. Íons menores apresentam maior velocidade e íons maiores apresentam menor velocidade.

Alguns modelos de analisadores de massa utilizados são: analisador de setor magnético *(magnetic sector analyzer),* quadrupolo, analisador de dupla focagem *(double focusing mass analyzer), Ion trap* e cíclotron e o analisador por tempo de voo (Time-of-flight/TOF).

Detector

O detector é responsável pela detecção dos íons de interesse e geração de uma corrente elétrica proporcional à concentração.

Um dos detectores mais utilizados é o que apresenta circuitos multiplicadores de elétrons, feitos por uma série de dínodos. Conseguem-se aumentos na ordem de 10^5 com o uso desses detectores. Outro detector bastante utilizado é o chamado copo de Faraday. Estes são mais simples e baratos, mas apresentam uma sensibilidade inferior e de menor poder de amplificação.

Sistema de dados

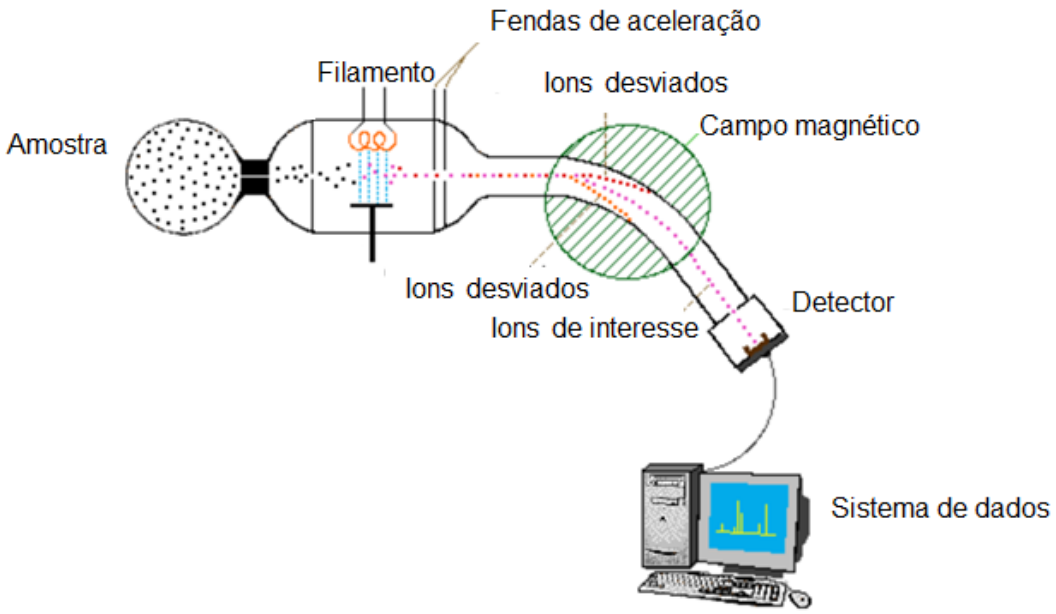
O sistema de dados é responsável pela conexão entre o equipamento e o computador, e permite controlar, analisar e armazenar os espectros obtidos conforme o tipo de equipamento. Como exemplos, pode-se mencionar: Quadera da Pfeiffer (utilizado no presente trabalho), Xcalibur da Thermo Fisher Scientific, LabSolutions da Shimadzu entre outros. A Figura 14 apresenta um espectrômetro esquemático, com ionização por elétrons, e analisador magnético.

3.4.2.2 Interpretação dos espectros de massa

Algumas ferramentas/técnicas são necessárias para a interpretação do espectro de massa. É preciso avaliar a abundância isotópica dos principais elementos, tamanho do íon molecular e mecanismos de fragmentação. Existem também algumas regras para verificar a presença do nitrogênio, de anéis e de dupla ligação, que fornecem dicas importantes para a identificação do composto ou elemento. Aqui será feita apenas uma breve revisão, apenas para melhor entendimento dos espectros obtidos, visto que os gases envolvidos nos experimentos são previamente conhecidos.

Quando não há presença de átomos com isótopos, o pico de maior massa (m/z) do espectro geralmente pertence ao íon molecular (molécula com apenas um elétron faltante ou despareado). Quando existem isótopos, pode existir a presença de um pico pequeno com 1 ou 2 unidades de massa (m/z) a mais.

Figura 14 – Representação de espectrômetro de massa com fonte de ionização de elétrons e analisador magnético.

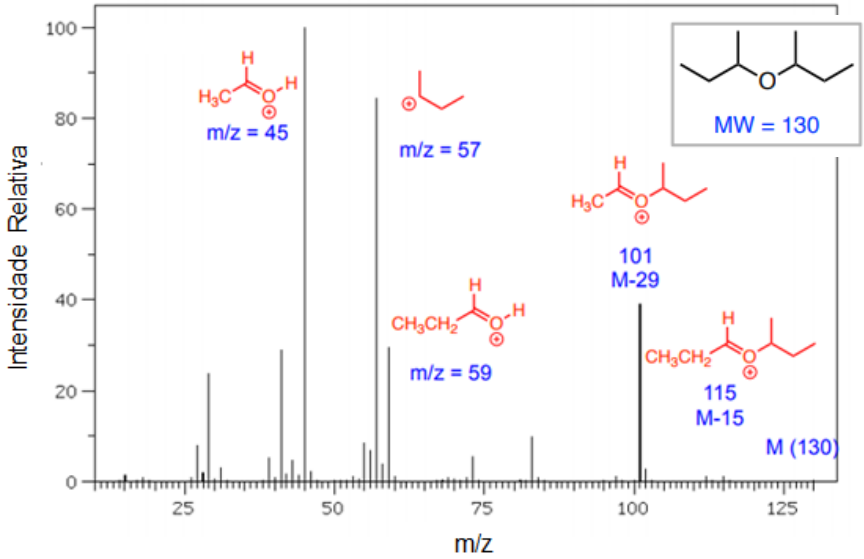


Fonte: Adaptado de REUSCH(2013)

Como exemplo, observe o espectro do CO_2 no Anexo I. O pico 44 é o pico do íon molecular, e os picos 45 e 46 são oriundos dos isótopos de carbono e/ou de oxigênio. Já no espectro do CF_4 não existe o pico do íon molecular, que seria 88, pois todos os íons moleculares se fragmentam em menores partes.

Todas as estruturas dos fragmentos são raramente conhecidas com segurança, mas podem-se supor quais são estas, conhecendo os átomos presentes e os mecanismos de fragmentação, conforme espectro exemplificado do éter di-sec-butil na Figura 15.

Figura 15 – Exemplos de íons fragmentados do éter di-sec-butílico.



Fonte: Adaptado de TOTAH; SYRACUSE UNIVERSITY, [s.d.]

Moléculas com grupos funcionais ainda podem ser rearranjadas, como por exemplo, pelo mecanismo de McLafferty. (GUNAWARDENA; CHEMICAL LIBRETEXTS, [s.d.])

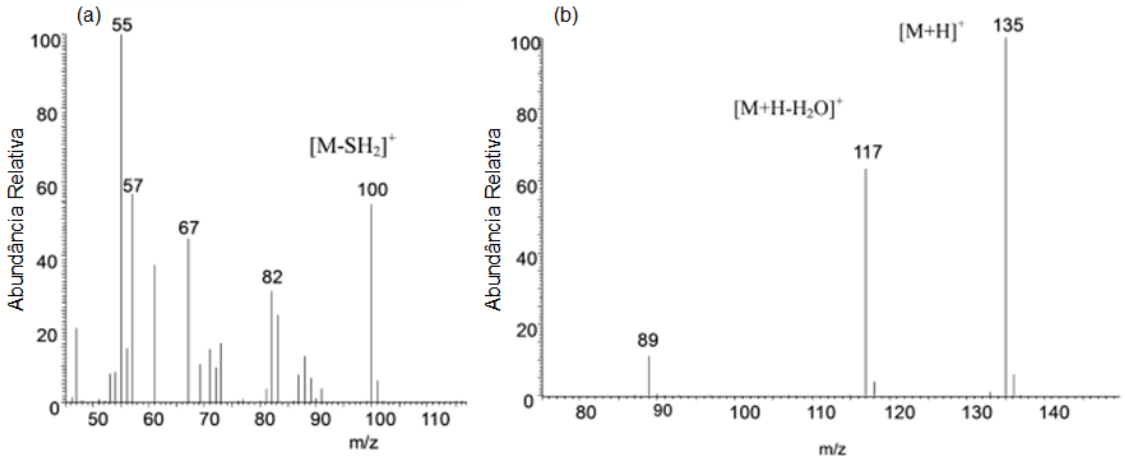
A escolha do método de ionização influi no grau de fragmentação e consequentemente nos picos formados. Na

Figura 16 é feita uma comparação da ionização por elétrons e química do um mesmo composto. Dependendo da complexidade e da mistura de gases, é interessante modificá-la para facilitar a identificação no espectro de massa.

A força de ligação intra-atômica e a estabilidade dos íons também são fatores importantes, pois alteram a intensidade dos picos dos espectros que podem ser fundamentais para a identificação dos compostos. Na Figura 17, tem-se um exemplo de picos semelhantes, mas com intensidades bem diferentes.

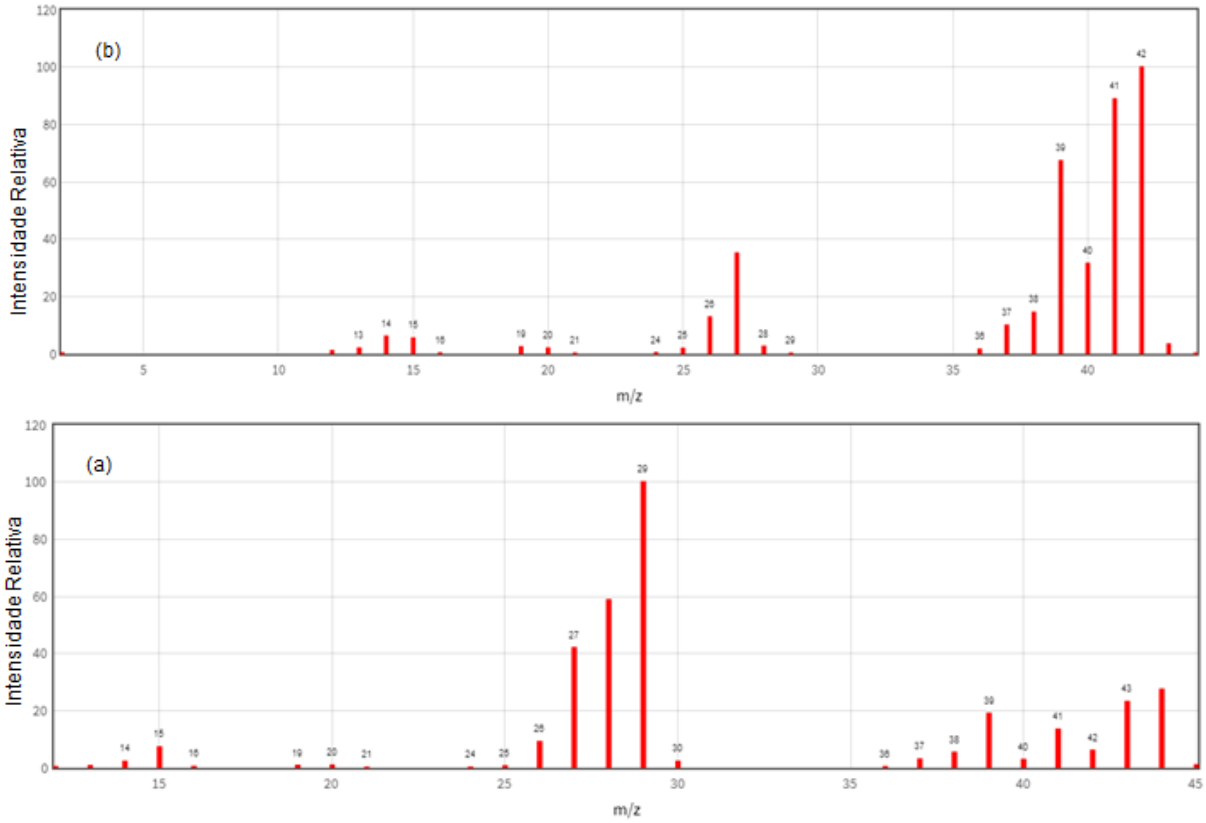
Assim, devido a essas propriedades, é possível identificar os componentes presentes na amostra conforme a característica individual de cada molécula.

Figura 16 – Espectros do 3SH por (a) Ionização por eletrons a 70 eV e (b) Ionização química por pentano



Fonte: Fonte: adaptado de adaptado de THIBON et al. (2015)

Figura 17 – Comparação dos espectros de ionização por elétrons do (a) propano e (b) ciclopropano



Fonte: Adaptados de NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, [s.d.]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Introdução

O trabalho experimental central consistiu na análise da adsorção de flúor por um leito de óxidos de Nd. Como já mencionado, o flúor emitido pelo efeito anódico pode estar na forma de perfluorocarbonos como o CF_4 ou na forma de HF. O trabalho se concentrou principalmente no estudo da adsorção de HF por leitos de óxidos de neodímio e de alumínio, e fez alguns poucos experimentos envolvendo a adsorção de CF_4 por leitos de óxido de neodímio. Um resumo dos estudos apresentados nesta dissertação está no Quadro 1, e o resumo dos materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizados é apresentado no Quadro 2.

Quadro 1 – Resumo dos estudos apresentados nesta Dissertação

Estudo	Entrada	Sistemas	Análise da saída
a) Adsorção de HF	HF arrastado por fluxo de argônio	Adsorção em leitos de óxidos	Medida de pH em água e análise química dos leitos
b) Adsorção de CF_4	Mistura gasosa com CF_4	Adsorção em leitos de óxidos	Espectrômetro de massa

Fonte: Própria

4.2 Matérias-primas gasosas e leitos de adsorção

4.2.1 Argônio

Proveniente da Linde Industrial Gases, possui pelo menos 99,99% de argônio.

4.2.2 Mistura gasosa de CF_4

A mistura gasosa contendo CF_4 também foi adquirida da Linde Industrial Gases. Sua composição nominal é apresentada na Tabela 4 e representa alguns dos gases usualmente provenientes da eletrólise em banhos de fluoretos com anodo de carbono.

Tabela 4 – Composição do gás padrão utilizado no experimento

Componente	Concentração (%mol)
Monóxido de Carbono (CO)	9,99 ± 0,05
Dióxido de Carbono (CO_2)	3,00 ± 0,01
Tetrafluormetano (CF_4)	4,99 ± 0,02
Argônio	Balanço

Fonte: Própria

Quadro 2 – Resumo dos materiais, equipamentos e técnicas experimentais utilizadas no presente trabalho

Tipo de item	Itens
Matérias-primas	• Mistura gasosa com CF_4 • HF
Arraste de HF	• Fluxo de argônio em recipiente com HF
Leitos para adsorção	• Óxido de neodímio • Óxido de alumínio calcinado • Óxido de alumínio SGA
Retenção de HF em água (para proteção e medida de pH)	• Garrafas de polipropileno com microborbulhador
Medição de pH nas garrafas de retenção de HF	• Peagâmetro
Análise molecular de gases	• Espectrômetro de massa
Controle e medidas de vazão	• Válvulas e rotâmetros
Caracterização dos óxidos dos leitos	• Área superficial específica (BET) • Microscópio eletrônico de varredura (MEV) • Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Fonte: Própria

4.2.3 HF

O HF é um ácido inorgânico, não inflamável, bastante corrosivo e de vapores tóxicos. O ponto de ebulição da substância pura é em torno de 20ºC, e apesar de ser altamente nocivo, não é considerado um ácido forte, visto que a força de um ácido é definida pela sua capacidade de ionização em água, medida pela concentração de íons hidrônios livres.

Apesar de se dissolver completamente em água, o hidrônio gerado se liga fortemente ao íon flúor. Como o equilíbrio tende para formação de $H_3O^+.F^-$, a geração de hidrônios livre é menor, e consequentemente a força do ácido, conforme reações:

$$H_2O + HF \rightarrow H_3O^+.F^- \qquad (15)$$

$$H_3O^+.F^- \rightarrow H_3O^+ + F^- \qquad (16)$$

A solução utilizada (Ácido fluorídrico 48% para análise – nº de catálogo 1003341000) é fornecida pelo grupo Merck, cuja especificação varia de 48-51%.

4.2.4 Leitos de óxidos

Como leito dos experimentos, utilizou-se óxido de neodímio, alumina calcinada e alumina SGA.

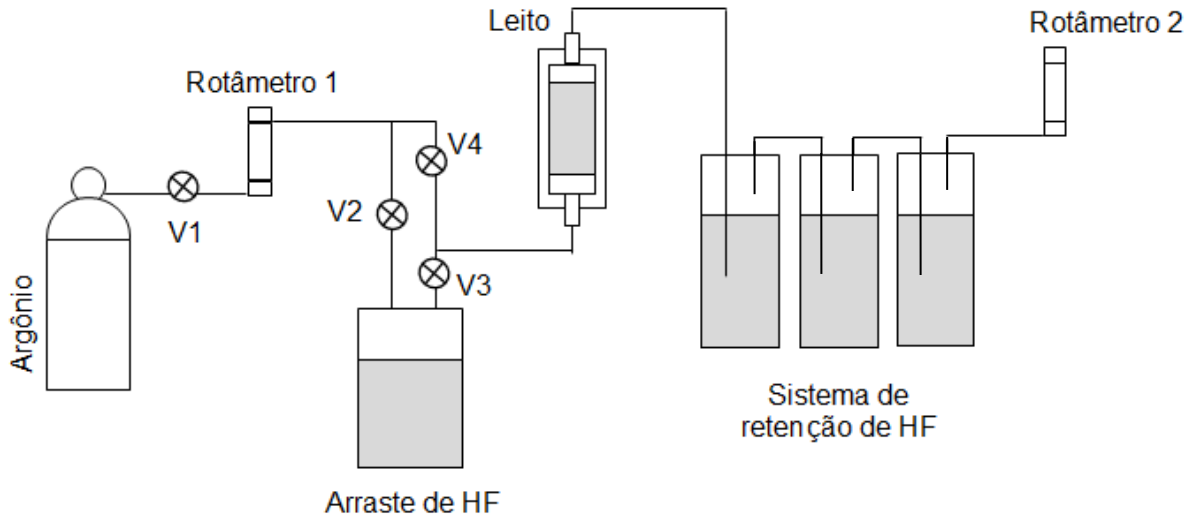
Os óxidos de neodímio utilizados nos leitos de adsorção foram adquiridos da HEFA Rare Earth Canada Co. Ltda, e apresentam pureza nominal de 99,9%. A alumina calcinada foi fornecida pela Almatis, e apresenta algumas impurezas como Na2O, MgO, CaO, Fe2O3 e SiO2. Por fim, a alumina SGA foi cedida pela Companhia Brasileira de Aluminio (CBA).

4.3 Arranjos experimentais e equipamentos

Como mencionado anteriormente, o estudo envolveu duas etapas: a) adsorção de HF por leitos de óxidos; e b) adsorção de CF_4 por leitos de óxidos.

A Figura 18 apresenta um esquema simplicado do arranjo experimental utilizado na etapa *a*. A vazão de argônio é controlada pelo rotâmetro 1 e segue para o sistema de arraste de HF, entrando pela V2 e indo para o leito por V3. Caso não se desejasse passar pelo sistema de arraste de HF, utilizava-se V4. Após passar pelo leito, se o HF não fosse adsorvido, este seria retido no sistema subsequente.

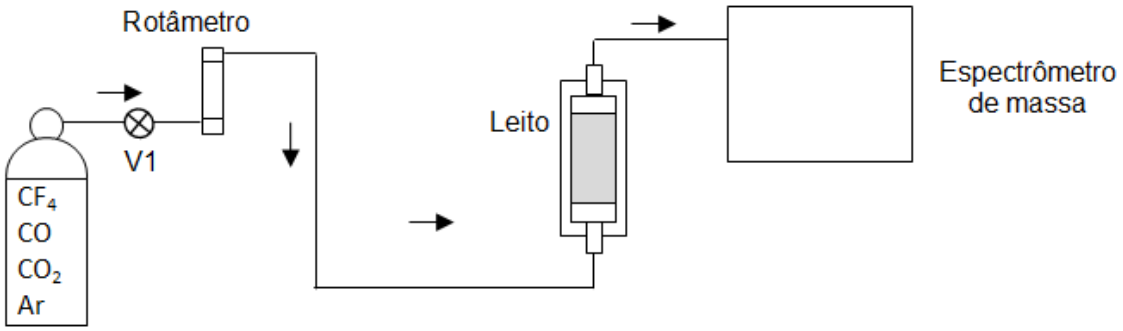
Figura 18 – Arranjo experimental da adsorção de HF (etapa a)



Fonte: Própria

A Figura 19 apresenta um esquema simplificado do arranjo experimental utilizado na etapa *b*.

Figura 19 – Arranjo experimental da adsorção de CF_4 (etapa b)



Fonte: Própria

Todos os aparatos e circuitos montados que foram utilizados durante o estudo são descritos a seguir.

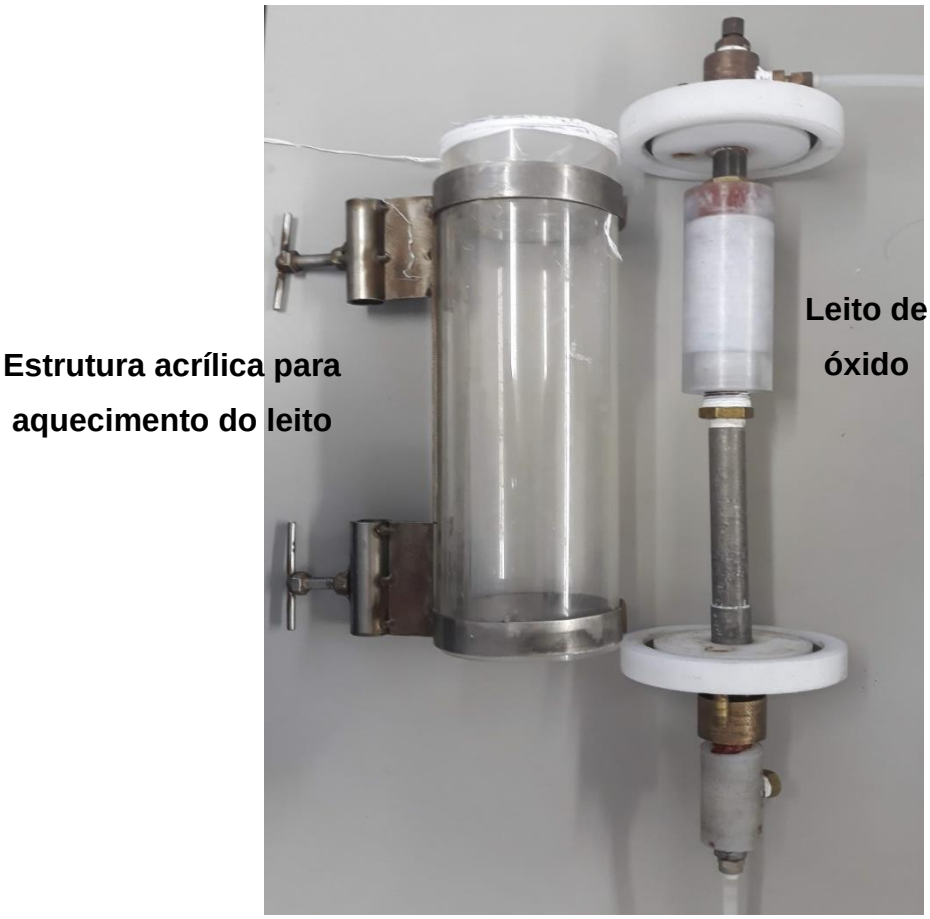
4.3.1 Leito de óxidos

O leito foi feito em tubo de acrílico e apresenta um volume interno com cerca de 35 cm^3. Em volta do leito há outra estrutura acrílica, que é utilizada para a circulação de água quente para aquecimento do leito. O leito desmontado pode ser visto na Figura 20.

A quantidade de óxido inserido no leito foi inferior a sua capacidade, sendo utilizado algodão para distribuir o fluxo e evitar a formação de caminhos preferenciais, bem como para reter os óxidos no leito, sem comprometer a passagem do fluxo gasoso. Era utilizado aproximadamente 0,30 g de algodão, dividido na base inferior e superior do leito.

Ao longo dos experimentos, foi necessário inspecionar frequentemente a conexão inferior do leito (Figura 21), pois, devido ao HF, o interior da conexão acumulava resíduos e obstruía o fluxo de gás (Figura 22).

Figura 20 – Leito desmontado



Fonte: Própria

Figura 21 – Detalhe da conexão inferior do leito

Fonte: Própria

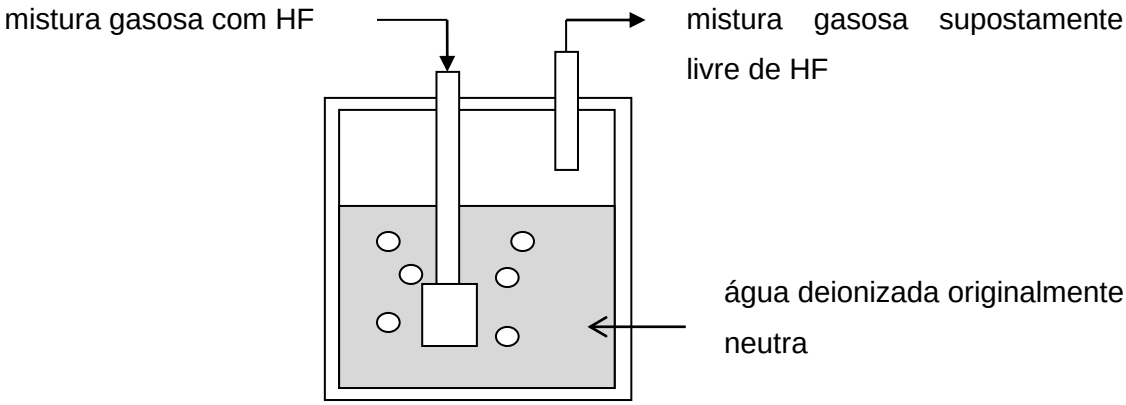
Figura 22 – Conexão obstruída e os resíduos retirados na limpeza

Fonte: Própria

4.3.2 Sistema de retenção de HF e medida de pH

Foram utilizadas garrafas de polietileno de alta densidade contendo água deionizada para a retenção do HF restante após a passagem do gás pelo leito de óxidos. Em cada garrafa são conectadas duas mangueiras de polietileno, para entrada e saída do gás. A mangueira de entrada (argônio e HF arrastado) fica imersa na água, conectada a um bloco poroso de madeira (marca Redsea), que permite a formação de microbolhas, aumentando assim a área de contato entre o gás e a água deionizada, sendo muito utilizada para oxigenação em aquários. O tubo de saída, por sua vez, fica acima do nível da água. Um esquema é mostrado na Figura 23.

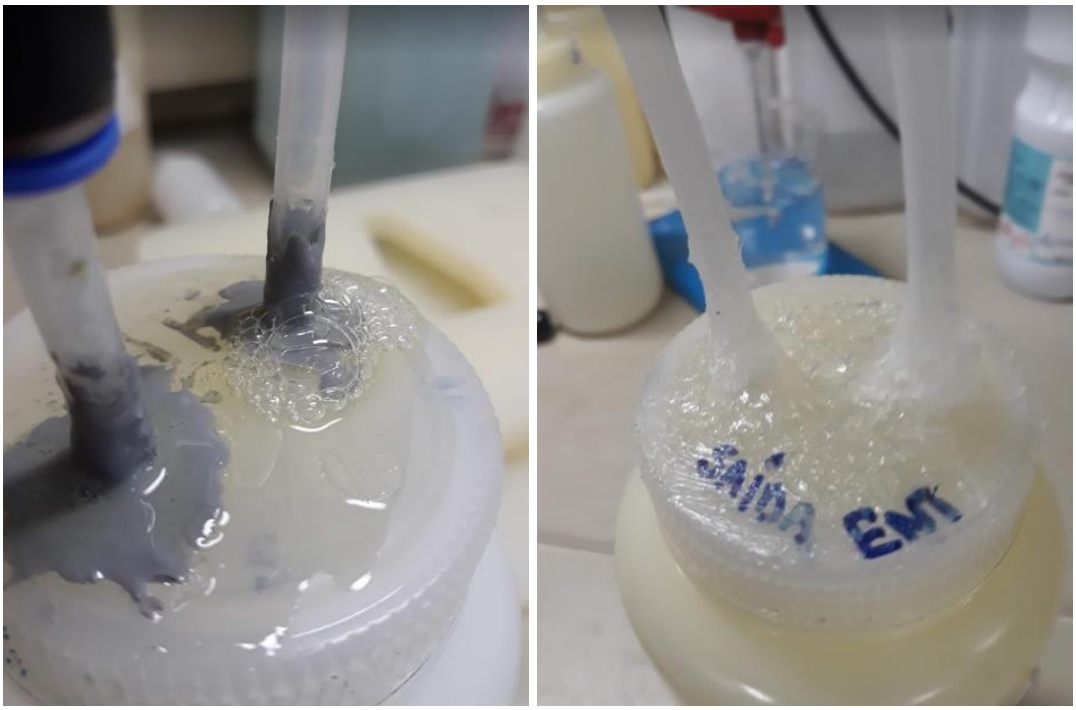
Figura 23 – Garrafa para retenção de HF e medida de pH



Fonte: Própria

As tampas das garrafas foram adaptadas para a passagem das mangueiras e a vedação foi inicialmente feita com cola plástica. Diversos tipos de colas e massas foram testados, mas estas junções não resistiam, pois não aderiam à superfície da tampa da garrafa, ou eram atacadas pelo HF, ou então sofriam trincas ao longo do uso e comprometiam a qualidade de vedação. A Figura 24 mostra duas tentativas de vedações. Por fim, a melhor solução encontrada foi a utilização de um anel de borracha com um rasgo para encaixe. O anel é encaixado na tampa da garrafa e as mangueiras são encaixadas em furos feitos no anel de borracha (como mostra esquema da Figura 25).

Figura 24 – Exemplos de vedações testadas



Fonte: Própria

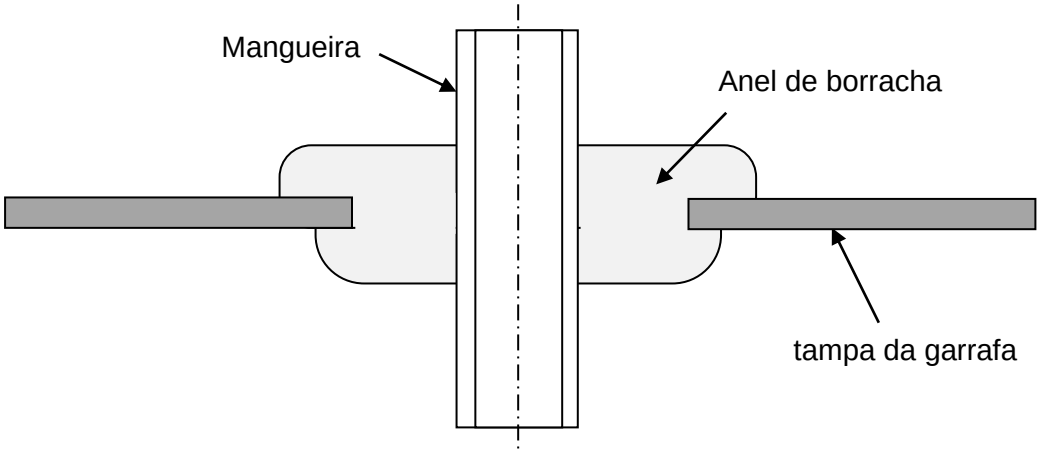
Apesar da substancial melhoria obtida com ultima vedação adotada, ao longo do uso o anel de borracha teve que ser substituído por outro com furos menores, pois as rachaduras formadas ao redor dos furos estavam comprometendo a vedação dos experimentos, como mostra a Figura 26

A quantidade de HF retida no sistema de água até um dado momento é estimada com base no pH da solução. Para que todo HF arrastado e não adsorvido fique retido no sistema de água, é feita uma ‘purga de argônio’, após o arraste de

HF. Após essa ‘purga’, interrompe-se o fluxo de gás, retira-se a tampa e introduz-se o eletrodo para a medida de pH.

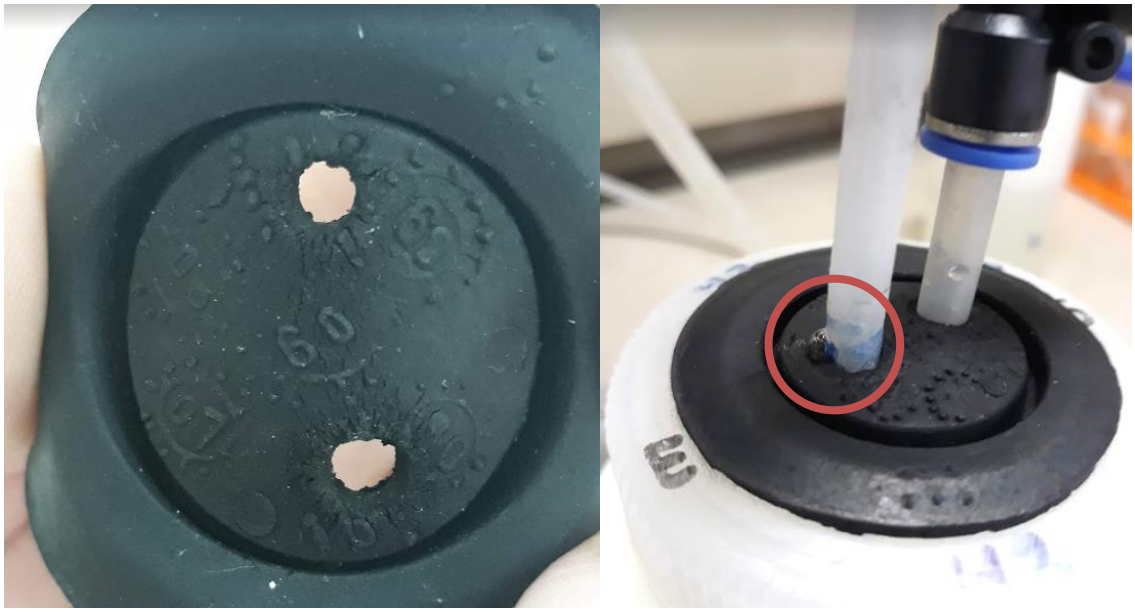
Para se garantir a completa retenção do HF da mistura gasosa, foram utilizadas três garrafas em série, como mostrado anteriormente na Figura 19. A retenção era considerada 100% efetiva quando o pH da terceira garrafa não se alterava significativamente ao longo do tempo. O cálculo da quantidade retida foi feito, então, com base na diminuição do pH das duas outras garrafas. Estes resultados serão mostrados na Seção 5.2.

Figura 25 – Detalhe da vedação da entrada dos tubos na tampa da garrafa



Fonte: Própria

Figura 26 – Rachadura e vazamento detectado durante experimento

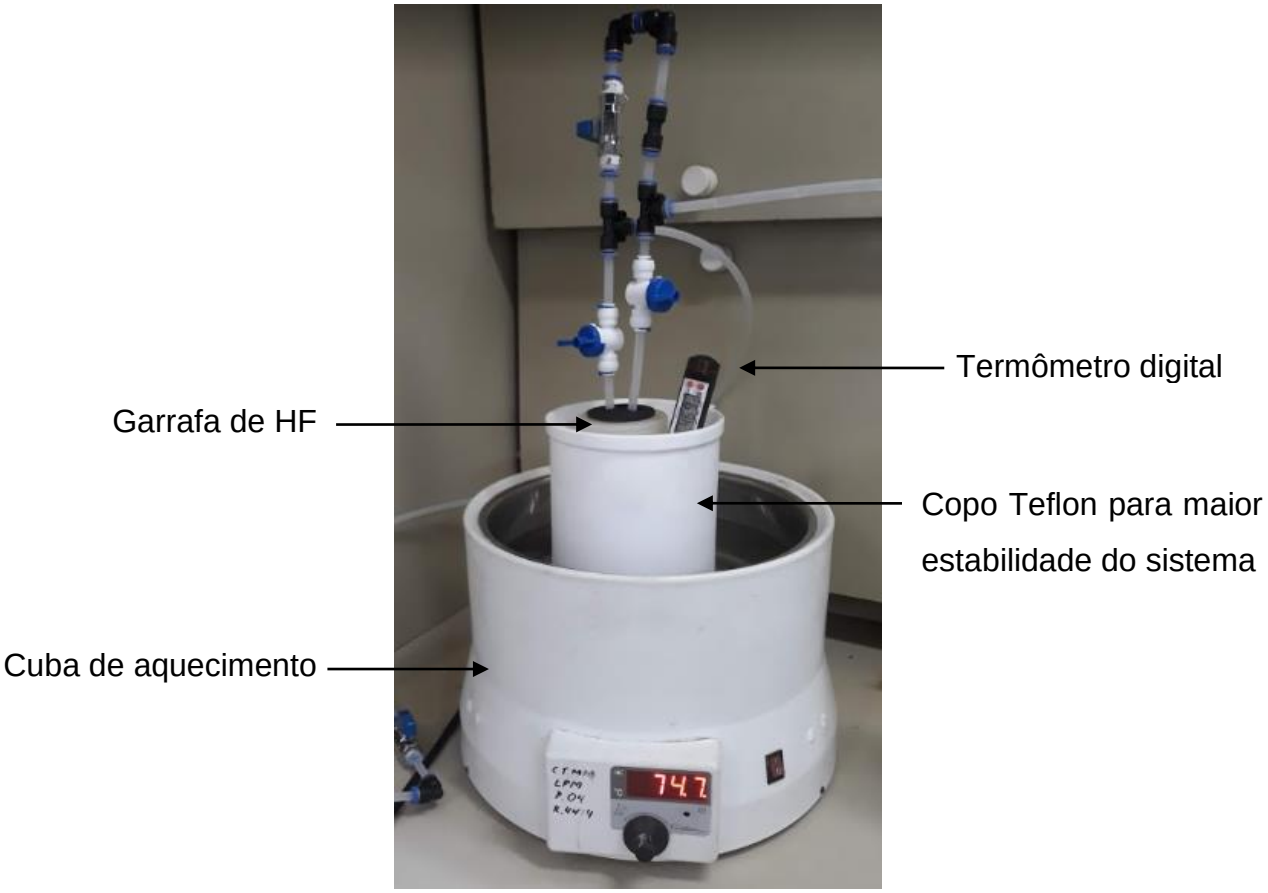


Fonte: Própria

4.3.3 Sistema de arraste de HF

O HF a ser alimentado é armazenado de forma similar às garrafas de água deionizada do sistema de retenção, sendo sua montagem e vedação explicadas no item 4.3.2. A diferença é que, por conter solução de HF, optou-se por não utilizar um borbulhador (bloco poroso) no tubo de entrada. Além disso, na maioria dos experimentos, a solução de HF era mantida em temperatura superior à ambiente, por meio de imersão em um banho de aquecimento (marca Fisatom, modelo 557). Ainda dentro do banho, a garrafa de HF foi colocada dentro de um copo de teflon com água, cuja temperatura foi acompanhada por um termômetro digital. Foi necessário utilizar esse copo de teflon para que a garrafa de HF não tombasse, devido ao peso do conjunto de válvulas presentes acima da tampa. O sistema de arraste de HF é mostrado na Figura 27.

Figura 27 – Sistema de arraste de HF



Fonte: Própria

4.3.4 Rotâmetros, válvulas e conexões

Um rotâmetro foi utilizado para monitoramento e controle de vazão (até 500mL/min), sendo instalado logo no início de qualquer circuito gasoso (rotâmetro 1). Nos experimentos definitivos, foi utilizado um segundo rotâmetro no final do circuito (rotâmetro 2), para verificar possíveis perdas e retenção de gases no circuito.

Foram utilizadas válvulas de esfera e conexões pneumáticas de engate rápido. Passíveis de vazamento, as conexões passavam por revisões a cada experimento, sendo substituídas quando apresentavam quebra, mal funcionamento do engate ou alteração em sua cor. As conexões presentes na região mais próxima ao ácido eram usualmente mais afetadas. Algumas conexões danificadas são mostradas na Figura 28.

Figura 28 – Exemplos de machos danificados e conexões

Fonte: Própria

4.3.5 Peagâmetros

Durante os experimentos foram utilizados o peagâmetro 3510 da Jenway e o PG1800 da Gehaka. Inicialmente, foram utilizados eletrodos universais combinados de corpo de vidro, mas devido à presença de HF, eles foram substituídos pelos eletrodos de plástico das Kasvi, ambos com referência Ag/AgCl.

Para garantir um bom estado dos eletrodos, no início de cada experimento era feita a calibração com solução tampão.

4.3.6 Espectrometria de massa

Foi utilizado o espectrômetro de massa modelo Omnistar GD da Pfeiffer, pertencente ao Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do IPT, com ionização por elétrons e analisador quadrupolo, e os dados foram analisados pelo software Quadera 4.62.

Para familiarização com o equipamento e verificação de seu desempenho[3], foram realizados testes iniciais com CO, CO_2, argônio e ar comprimido, utilizando os três tipos de medidas possíveis do equipamento:

• Scan: Realiza um escaneamento da presença de íons/fragmentos em uma determinada faixa de números de massas (m/z), apresentando uma visão geral de todos os gases presentes.

• MID *(Multiple Ion Detection)*: Acompanha alterações ao longo do tempo na corrente gerada pela razão m/z dos íons desejados.

• MCD *(Multiple Concentration Determination)*: Realiza as mesmas medidas que o MID, mas converte a corrente iônica em concentrações através de uma biblioteca/matriz de fatores. Essa biblioteca é definida a partir da calibração de gases específicos *(Gas Specif Calibration/GSC).*

Foi necessário especificar o número de massa (m/z) que represente cada composto de interesse, sendo eles o CO, CO_2, CF_4 e argônio. Foi feita uma análise

[3] Por ocasião destes ensaios, o laboratório não tinha ainda qualquer experiência na utilização deste equipamento.

Scan destes gases e o resultado foi comparado com a própria biblioteca de espectros disponível no software.

Os espectros e os principais picos disponibilizados pelo software estão em no Anexo I e na Tabela 5, respectivamente.

Tabela 5 – Principais números de massa (m/z) de espectros ionizados por elétrons.

Composto (Fórmula Química)	Principais números de massa (m/z)
Monóxido de carbono (CO)	28, 12, 29, 16, 14, 30
Dióxido de carbono (CO_2)	44, 28, 16,12, 45, 22, 46, 13, 29
Tetrafluormetano (CF_4)	69, 50, 19, 31, 25, 34, 70, 51
Argônio (Ar)	40, 20, 36, 18, 38, 19

Fonte: Software Quadera

As calibrações GSC foram feitas em um fluxo de gás contínuo e de misturas conhecidas, sendo intervaladas por uma análise MCD, para verificar a calibração GSC.

Para determinar os fatores de calibração do CO e CO_2 foram feitas misturas com argônio, cujas composições molares foram definidas por controle de vazão (flowmeters). Para calibração do fator do CF_4, foi utilizada a mistura gasosa descrita na Seção 4.2.2.

Além desses ensaios, também foi feita a calibração do background, que é causado por gases residuais presentes nas câmaras dos analisadores e, portanto, não pertencente à amostra.

4.4 Arranjo experimental e procedimentos

4.4.1. Adsorção de CF_4

Os experimentos de adsorção de CF_4 foram feitos analisando os gases por espectrometria de massa, conforme arranjo experimento mostrado no item 4.3. Para verificar se houve alteração do gás após o leito, também foi analisado o gás de entrada diretamente do cilindro. Diversas vazões foram adotadas e o leito permaneceu em temperatura ambiente.

4.4.2. Adsorção de HF

Os experimentos de adsorção de HF foram feitos através da leitura de pH dos sistemas de retenção de HF. A partir dessa leitura, é estimada a quantidade de HF no sistema de retenção de HF, ou seja, o HF que permeou o leito e não foi adsorvido. Os cálculos são mostrados na próxima seção, juntamente com os ensaios preliminares realizados.

4.4.2.1 Definição do arranjo experimental e dos procedimentos

A definição do arranjo experimental e dos procedimentos foi uma etapa muito longa deste trabalho. A elevada agressividade do HF levava à degradação rápida de conexões e vedações, levando à ocorrência de vazamentos por vezes difíceis de detectar, e que afetavam a reprodutibilidade dos experimentos preliminares. Inúmeros experimentos foram perdidos devido ao surgimento de vazamentos durante sua execução. O método de medida da retenção do HF pelo leito – ou seja, a medida do pH de uma solução que retinha o HF restante no fluxo – tornava lento o procedimento experimental, uma vez que era necessário interromper periodicamente o experimento para abrir a garrafa de saída e fazer a medida do pH.

Devido a estas interrupções, o tempo contabilizado nesse trabalho não é definido de forma absoluta, mas sim como o tempo total em que o experimento foi submetido ao fluxo gasoso contendo HF. Para cada medida de pH, foi necessário interromper o fluxo de gás, desmontar as conexões do sistema, realizar a medida e remontá-lo Se, por exemplo, fecharmos o sistema para medir o pH após o primeiro minuto de vazão e, após um tempo qualquer utilizado para a medida, iniciarmos novamente a circulação da mistura de gás HF por mais 4 minutos, o tempo considerado para a segunda medida de pH será de 5 minutos.

Os estudos preliminares envolveram inúmeros experimentos, com dois diferentes teores de HF na solução aquosa de alimentação (20 e 48%), dois diferentes modos de aquecimento desta solução (banho-maria com aquecimento externo sem termostato, e banho termostatizado com aquecimento interno), diferentes temperaturas desta solução (de tempertatura ambiente até cerca de 60°C) e diferentes detalhes de configuração. Alguns destes arranjos resultavam em baixa reprodutibilidade. Por exemplo, o aquecimento da solução com placa térmica levou a

resultados inconsistentes de diminuição de pH, talvez devido a uma distribuição heterogênea da temperatura dentro da solução de HF. Com o uso de banho termostatizado, estes resultados se tornaram mais coerentes. Descrevemos a seguir alguns destes resultados.

Inicialmente, foram realizados testes de arraste com 0,5L de HF 20%. A cada ensaio, a água foi trocada e o seu pH inicial foi medido. Optou-se por não ajustar o pH inicial para evitar a adição de outros elementos que pudessem de alguma forma afetar a dissociação do ácido e a sua quantificação. Como mencionado, as medições foram feitas em intervalos ao longo do tempo, sendo necessário abrir o frasco e interromper o fluxo de argônio a cada medida, realizando leituras pontuais.

Foram utilizadas quatro diferentes temperaturas da solução de HF, com aquecimento do banho-maria por meio de uma placa térmica (o esquema da Figura 27, com frasco de HF dentro de um banho termostatizador, foi adotado subsequentemente). Os dados dos ensaios, denominados EP1, EP2, EP3 e EP4, são apresentados na Tabela 6 e o gráfico pH x tempo é apresentado na Figura 29.

Tabela 6 – Dados das experiências de arraste de HF sem utilização de leito de óxidos

Ensaio	pH inicial	pH final	$\lvert\Delta pH\rvert$	Duração	Temperatura média (ºC)
EP1	5,4	3,2	2,2	25 min	30
EP2	5,4	4,8	0,6	22 min	43 ± 4
EP3	5,6	4,4	1,2	25 min	36 ± 4
EP4	5,6	4,7	0,9	15 min	38 ± 4

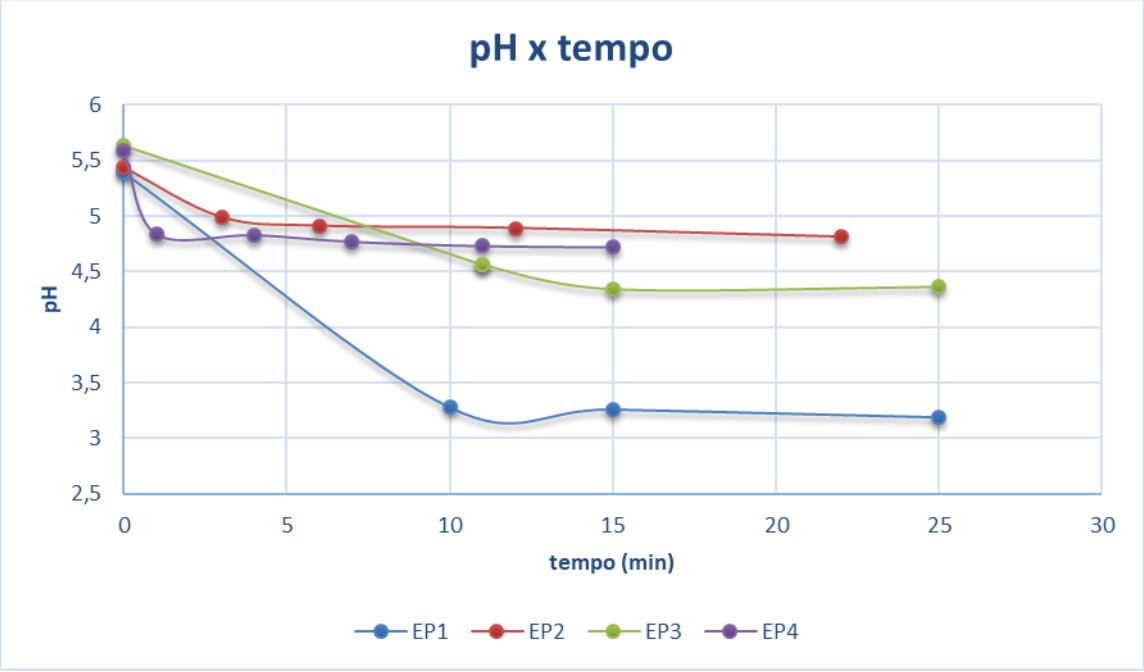
Fonte: Própria

No ensaio EP1, com a solução de HF em temperatura ambiente, observa-se no gráfico 4.15 que o pH inicial de 5,4 caiu para 3,3 após 10 minutos. A partir deste tempo, contudo, ele pouco se alterou. Ao final de 25 minutos, seu valor permaneceu em 3,2.

Como nos ensaios EP2-EP4 foi aplicada, supostamente, uma temperatura maior que em EP1, esperava-se uma maior variação de pH, visto que o aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor do HF e consequentemente de moléculas que devem ser levadas pelo gás de arraste, causando uma diminuição do pH na

água. Entretanto, observou-se uma menor redução do pH, sugerindo que talvez nosso controle de temperatura estivesse impreciso.

Figura 29 – Decréscimo do pH em função do tempo, nas quatro condições descritas na Tabela 6

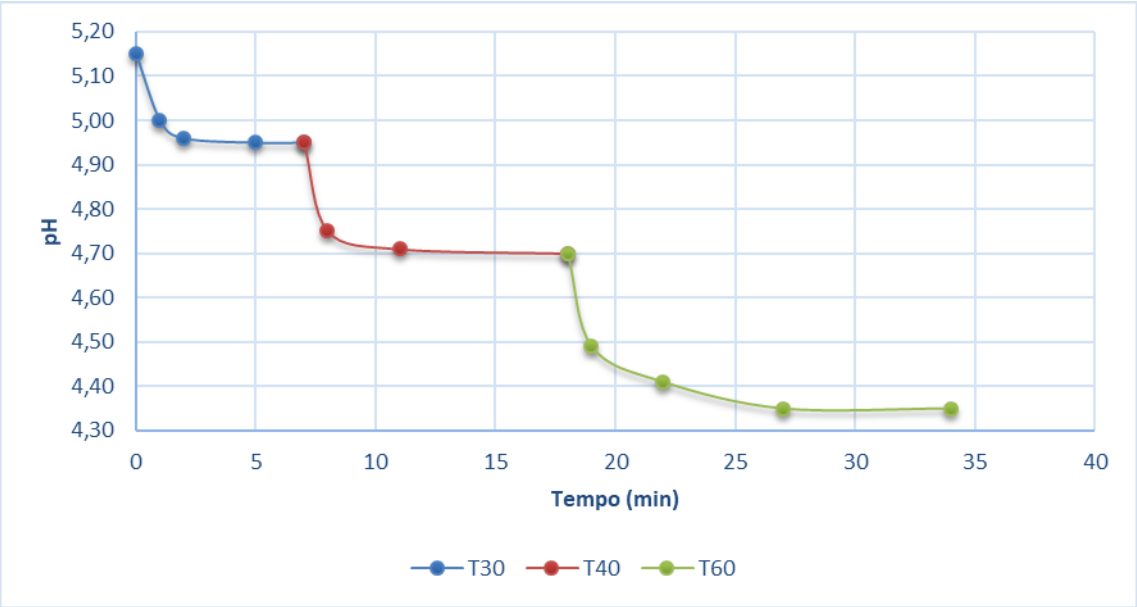


Fonte: Própria

Assim, para reavaliar o efeito da temperatura, substituiu-se a chapa de aquecimento por um banho termostatizador com aquecimento interno. Realizou-se novamente o ensaio, tomando-se cuidado para medirmos a temperatura sempre de uma mesma maneira.

O ácido a 20% foi aquecido em 30, 40 e 60ºC, e foi arrastado para um frasco de água. O pH desse frasco foi medido, observando-se agora, como esperado, que a diminuição do pH era mais significativa para temperaturas maiores em um mesmo intervalo de tempo. Utilizou-se argônio com vazão de 150 mL/min. Os resultados são apresentados na Figura 30. Como a água não foi substituída em cada mudança de temperatura, os resultados de diminuição de pH são acumulativos). O tempo gasto para mudar a temperatura não foi contabilizado.

Figura 30 – Decréscimo do pH em função do tempo, com mudança da temperatura da solução de HF durante o experimento



Fonte: Própria

A mudança de pH que ocorreu em cada intervalo de temperatura foi bem pequena ($\Delta pH \leq 0,35$) em relação ao que foi obtido nos EP1-EP4 no mesmo intervalo de tempo. Suspeitou-se que isso ocorreu devido a diminuição da concentração do ácido utilizado, já que este era o mesmo desde o primeiro ensaio. Então, para potencializar a quantidade de ácido arrastado e melhorar a detecção de qualquer alteração do pH, aumentou-se a concentração do ácido para 48%. Porém, o resultado não foi satisfatório com apenas essa alteração e outras medidas tiveram de ser tomadas, como a diminuição do volume de água para 0,8L, uso de um menor diâmetro para que a coluna de água fosse maior, permitindo um maior tempo de interação entre a bolha e a água. Além disso, foram feitas melhorias de vedação.

Aplicadas as mudanças, os novos ensaios foram realizados em 30ºC (EP10 e EP11) e a 60ºC (EP12 e P13). Os dados experimentais estão resumidos na Tabela 7 e a variação do pH pode ser analisada na Figura 31.

Esses resultados foram mais coerentes do que os obtidos anteriormente. Nos experimentos EP12 e EP13, cuja temperatura média do HF era superior (60ºC), obteve-se um decréscimo maior do que os realizados a 30ºC (EP10 e EP11). Como o formato das curvas sugeriam uma tendência de saturação da água, e consequente diminuição de sua capacidade de absorção de HF, outros dois frascos de água

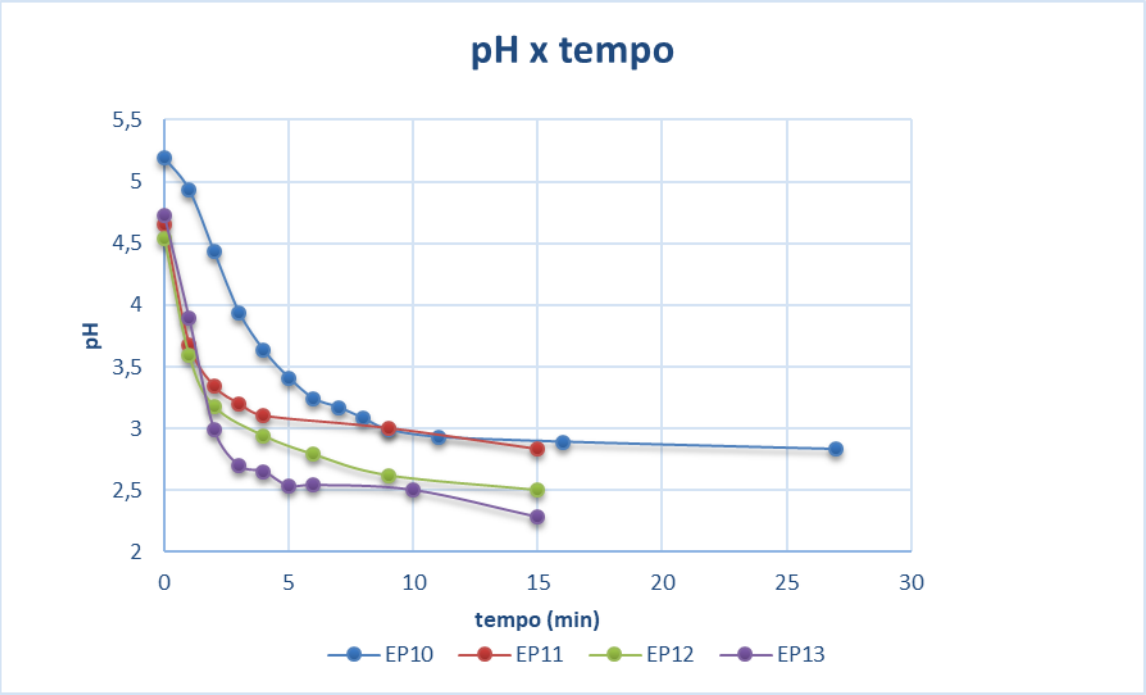
foram adicionados para captar todo o HF, como representado anteriormente na Figura 19.

Tabela 7 – Ensaios a 30ºC e 60ºC (EP10 – EP13)

Ensaio	pH inicial	pH final	|ΔpH|	Duração	Temperatura média (ºC)
EP10	5,20	2,83	2,36	27	29 ± 1
EP11	4,65	2,83	1,82	15	31 ± 2
EP12	4,55	2,5	2,04	15	63 ± 3
EP13	4,73	2,3	2,45	15	64 ± 0,5

Fonte: Própria

Figura 31 – Decréscimo do pH em função do tempo dos experimentos EP10-EP13 (Tabela 7)



Fonte: Própria

<u>Cálculo da quantia de HF retida no sistema</u>

Ao se medir o pH da solução, calcula-se diretamente a quantidade de íons hidrônios livres $[H_3O^+]$ em dado momento pela equação:

$$pH = -\log[H_3O^+] \qquad (17)$$

Lembrando que os hidrônios livres são compostos pelos hidrônios iniciais (provenientes da água) e pelos hidrônios ionizados do HF:

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{água} + [H_3O^+]_{ionizada} \qquad (18)$$

Para calcular a quantidade de HF retido, utiliza-se a constante de equilíbrio K. O ácido fluorídrico apresenta características distintas dos ácidos dos halogênios. Acredita-se que o HF ioniza completamente em água, porém não forma íons livres, devido à formação de um íon complexo, que se liga fortemente ao hidrônio conforme reação:

$$H_2O + HF \leftrightarrow (H_3O+.F^-) \qquad (19)$$

Assim, para formar íons livres, esse complexo deve se dissociar:

$$(H_3O^+.F^-) \leftrightarrow (H_3O)^+ + F^- \qquad (20)$$

Portanto, o HF é considerado um ácido fraco, pois ambas as reações tendem para a formação do íon complexo, sendo necessário utilizar a constante de ionização dada por:

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[F^-]}{[H_3O^+.F^-]} \qquad (21)$$

No equilíbrio, temos que:

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{água} + [H_3O^+]_{ionizada} \qquad (21)$$

Se $[H_3O^+]_{ionizada}$ >>>> $[H_3O^+]_{água}$, podemos desprezar $[H_3O^+]_{água}$ e tem-se:

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{ionizada} \qquad (22)$$

A concentração de flúor será igual à de hidrônios ionizados, pois 1 mol de HF gera 1 mol de íons flúor:

$$[F^-] = [H_3O^+]_{ionizada} \qquad (23)$$

Por fim, temos que a concentração do íon complexo é dada por:

$$[H_3O^+.F^-] = [H_3O^+]_{ñ\text{-}ionizada} = [HF]_{retido} - [H_3O^+]_{ionizada} \qquad (24)$$

Como HF se trata de um ácido fraco, podemos considerar que a concentração de hidrônios ionizados é muito inferior ao que foi dissolvido (retido), podendo ser calculada como:

$$[H_3O^+.F^-] = [H_3O^+]_{ñ\text{-}ionizada} = [HF]_{retido} = C \qquad (25)$$

Assim, substituindo as três concentrações em K_a, e rearranjando a equação, temos que:

$$C = [HF]_{retido} = \frac{[H_3O^+]^2}{K_a} \qquad (26)$$

Ainda podemos transformar tal equação aplicando (–log):

$$-\log [HF]_{retido} = -2.\log [H_3O^+] + \log(K_a) \qquad (27)$$

$$pC = 2.pH - pK_a \qquad (28)$$

$$C = 10^{-pC} \qquad (29)$$

Portanto, a concentração de HF retido na água é a incógnita C em mol/L. Nos cálculos foi utilizada o valor da literatura de K_a a 25ºC, que corresponde[4] a 3,5E-4.

<u>Ensaios iniciais com três garrafas</u>

Os frascos em série utilizados nos experimentos são denominados de H1, H2 e H3, sendo H1 o primeiro frasco após o leito, H2 o do meio, e H3 o último da sequência. O primeiro ensaio foi rodado por 15 minutos sem leito e os dados coletados e calculados estão na Tabela 8.

Observa-se uma queda contínua do pH de H1, enquanto o PH dos frascos H2 e H3 pouco se altera até aproximadamente os 12 minutos de ensaio. Neste momento, percebe-se que o pH de H2 e H3 começa a diminuir, indicando que a retenção de H1 não está mais sendo completa. Possivelmente, pelo fato de o pH de H2 estar menor já desde o início, a retenção de HF nessa garrafa também não foi muito efetiva, e, por isso, o pH de H3 começou a decrescer no mesmo instante de H2, conforme mostra a Figura 32.

Na Figura 33, é possível comparar a concentração calculada de HF retido no sistema de água das garrafas H1, H2 e H3 e perceber a diferença de H1 com as outras em sequência.

---

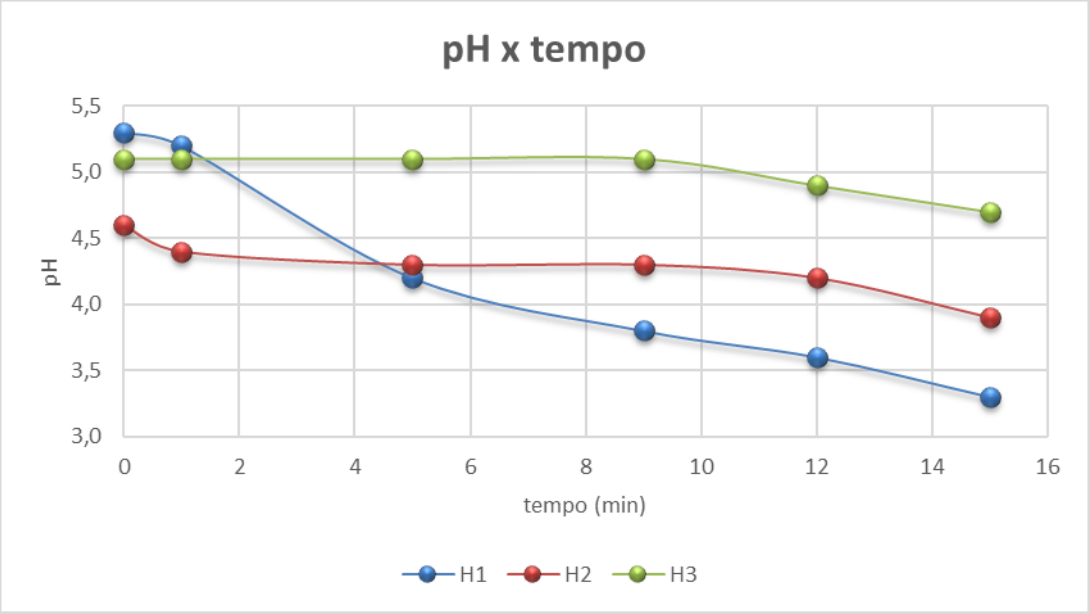
[4] O valor de Ka foi adotado conforme literatura disponível em: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8380315.htm

Tabela 8 – Ensaio inicial com a configuração de três garrafas, sem leito

tempo	H1		H2		H3	
	pH	C (mol/L)	pH	C (mol/L)	pH	C (mol/L)
0	5,3	7,18E-08	4,6	1,80E-06	5,1	1,80E-07
1	5,2	1,14E-07	4,4	4,53E-06	5,1	1,80E-07
5	4,2	1,14E-05	4,3	7,18E-06	5,1	1,80E-07
9	3,8	7,18E-05	4,3	7,18E-06	5,1	1,80E-07
12	3,6	1,80E-04	4,2	1,14E-05	4,9	4,53E-07
15	3,3	7,18E-04	3,9	4,53E-05	4,7	1,14E-06

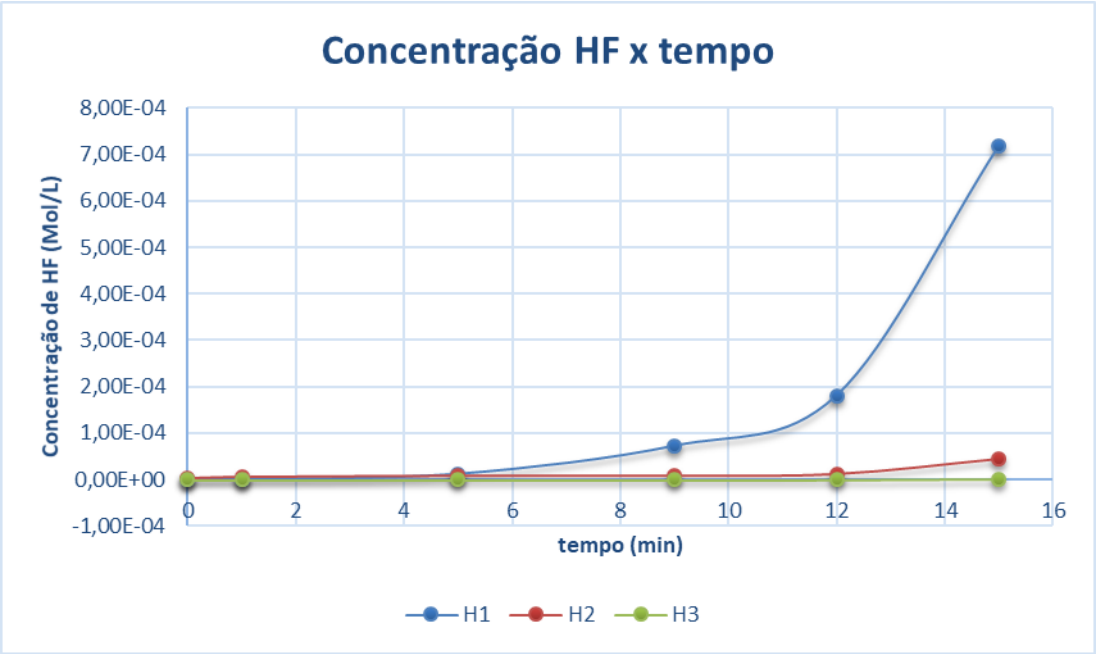
Fonte: Própria

Figura 32 – Comparação do pH ao longo do tempo em H1, H2 e H3



Fonte: Própria

Figura 33 – Comparação da concentração de HF ao longo do tempo em H1, H2 e H3.



Fonte: Própria

Experimentos com aquecimento prévio da água para eliminação de CO_2

O pH inicial da água na maioria dos ensaios realizados até então estava em torno de 5. Embora este seja um valor aceitável para água deionizada, tentou-se aumentar o pH inicial para se obter uma maior sensibilidade de medida e maior reprodutibilidade. Para isso, foi feito previamente um aquecimento da água, de forma a se expelir o CO_2 dissolvido, uma vez que sua presença diminui o pH da água, devido à reação de formação de ácido carbônico.

Mediu-se então, o pH de garrafas com água deionizada. Em seguida, elas foram aquecidas sem tampa, vedadas e resfriadas ao ar, sendo o pH medido novamente apenas no dia seguinte. Como o aumento de pH identificado foi pouco significativo, optou-se por não se realizar esse tratamento nos experimentos subsequentes.

Outras observações preliminares após a adoção de três garrafas

Ao repetirmos algumas vezes os testes de eliminação de CO_2, percebeu-se que em alguns frascos, ao invés de o pH aumentar, ele diminuiu consideravelmente, o que apontou para uma possível contaminação ácida nos frascos, que já haviam sido utilizados previamente para outros experimentos e possivelmente teriam sido utilizados com ácidos. Passamos, então, a utilizar apenas frascos novos.

Observou-se então uma nova questão: a vazão gasosa observada na saída dos borbulhadores era claramente menor no segundo frasco do que no primeiro, e ainda menor no terceiro frasco, como ilustrado pela Figura 34, mesmo após um tempo razoavelmente longo de fluxo (por exemplo, 15 minutos). Três hipóteses foram aventadas:

a) Parte do argônio era solubilizado na água.
b) O HF não estava sendo apenas arrastado no estado líquido, mas sim estava no estado gasoso, e assim sua absorção no primeiro frasco diminuía o fluxo gasoso total para o frasco subsequente, e novamente para o último frasco.
c) Estávamos muito longe ainda de um regime permanente nos blocos borbulhadores dos frascos H2 e H3.

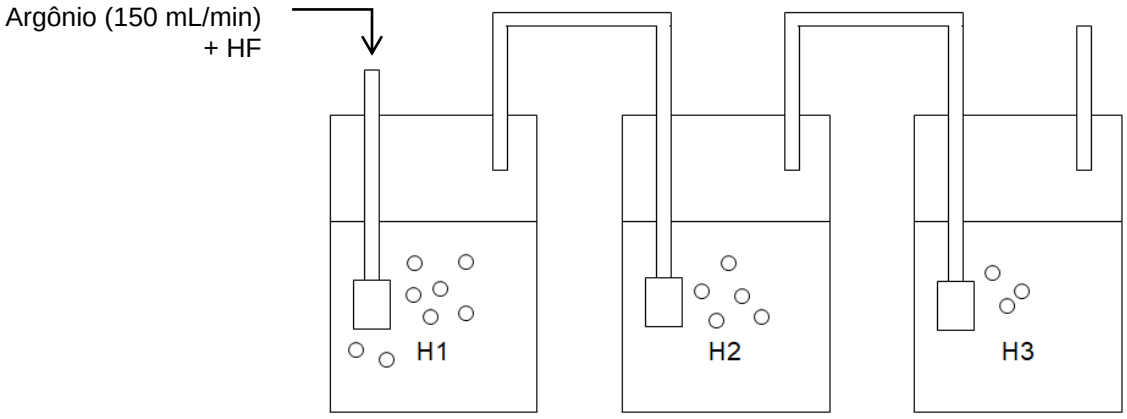
A hipótese de solubilização do argônio na água é incompatível com o limite de solubilidade deste gás. Para a vazão utilizada (150mL/min), cada garrafa ficaria saturada de argônio em cerca de 11s nas CNTP, uma vez que o volume de água era de 800mL e a solubilidade de argônio na água é de 61mg/L, de acordo com ficha de dados de segurança do fornecedor.

A segunda hipótese é mais plausível. Se além de argônio houver HF em forma gasosa, o HF, como gás, seria uma contribuição razoavelmente grande à vazão volumétrica de entrada na primeira garrafa. Ao entrar na água, este HF seria parcialmente retido, resultando na redução da vazão volumétrica.

A hipótese de não-atingimento de regime permanente é também plausível.

Finalmente, as diferenças de vazão poderiam ser também atribuídas a vazamentosde gás nosfrascos e conexões.

Figura 34 – Esquema ilustrativo da diferença de vazão nas três garrafas



Fonte: Própria

Pelos resultados obtidos, decidiu-se por realizar os experimentos definitivos com sistema de HF (48%) aquecido a 60ºC, para maior arraste de HF. Optou-se por aquecer o leito a 80ºC, temperatura similar à utilizada no *Dry-Scrubber,* e vazão de argônio a 500 mL/min. Este valor mais alto da vazão foi adotado com o intuito de diminuir o efeito relativo de eventuais pequenos vazamentos e da possível solubilização do argônio nas garrafas de retenção.

Definindo a massa do leito de óxido

Outro estudo preliminar foi realizado para se determinar uma massa adequada de óxido para o leito. Idealmente, essa quantidade deve ser suficientemente grande para que a massa adsorvida de flúor pudesse ser significativa, mas suficientemente pequena para não se tornar um obstáculo ao fluxo da mistura gasosa, permitindo eventualmente uma fluidização deste leito.

Os testes foram feitos com óxido de neodímio, colocando um rotâmetro na entrada do leito e outro na saída. Ao se passar argônio, compararam-se os valores lidos nos rotâmetros para identificar se havia alguma restrição ao fluxo de gás. Foi notado que, quando o leito obstrui excessivamente o fluxo, ocorre um transiente longo até a diminuição da vazão na entrada, ou seja, durante um certo tempo observa-se vazão no rotâmetro de entrada, e uma resposta lenta ou inexistente de vazão na saída. Quando existe uma obstrução não tão intensa, observa-se claramente uma lenta vazão na saída mesmo após o fechamento da entrada, até chegarmos a um equilíbrio de pressão entre os dois lados do leito.

Observou-se que com leito de 40g havia interrupção quase total do fluxo. Ao diminuir para 30g, é notável que o fluxo de saída é inferior ao de entrada durante um tempo razoavelmente longo e, como já mencionado, o rotâmetro de saída é zerado vagarosamente ao cessar a entrada de gás. Finalmente, com 25g, a vazão de entrada é a mesma indicada pelo rotâmetro de saída desde o início do fluxo, adotando-se então esta massa como valor limite. Nos experimentos definitivos, utilizou-se uma massa ligeiramente menor, em torno de 20g de óxido.

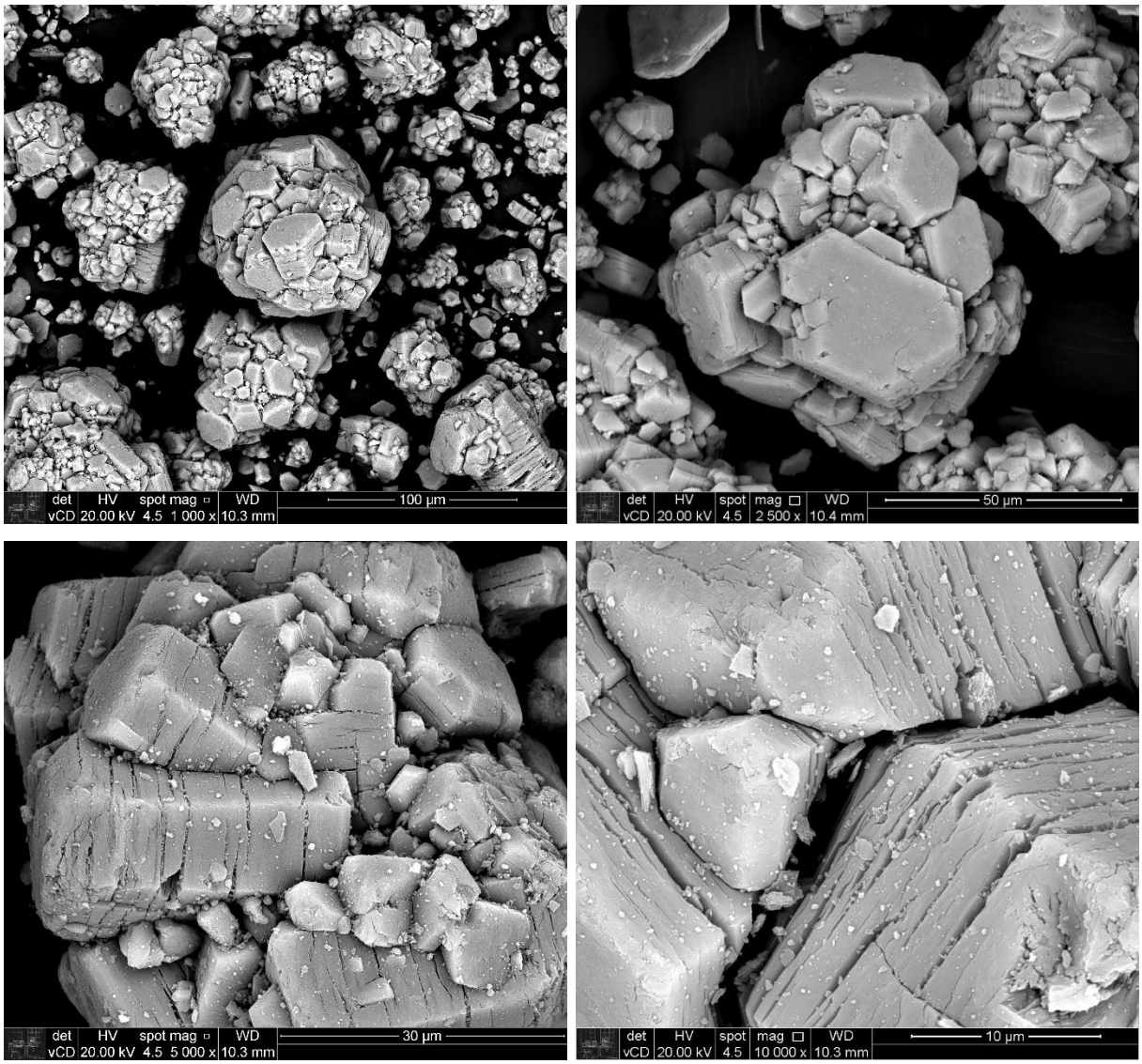
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos óxidos

Resultados obtidos por MEV e EDS

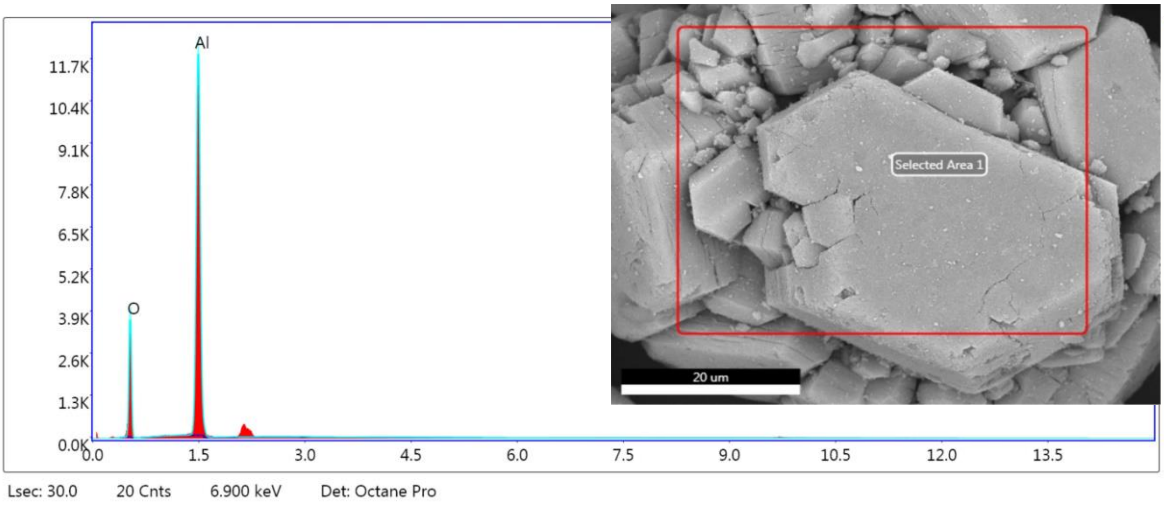
As observações em microscópio eletrônico de varredura (MEV), com análise química por EDS, foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP. As micrografias da alumina SGA com aumento de 1.000x e 5.000x são mostradas na Figura 35. A área analisada e o resultado da EDS estão na Figura 36: somente Al e O são detectados.

Figura 35 –Micrografias da Alumina SGA em modo elétrons retroespalhados e detalhe das ranhuras



Fonte: Própria

Figura 36 – Espectro de EDS da área selecionada - Alumina SGA como recebida



Fonte: Própria

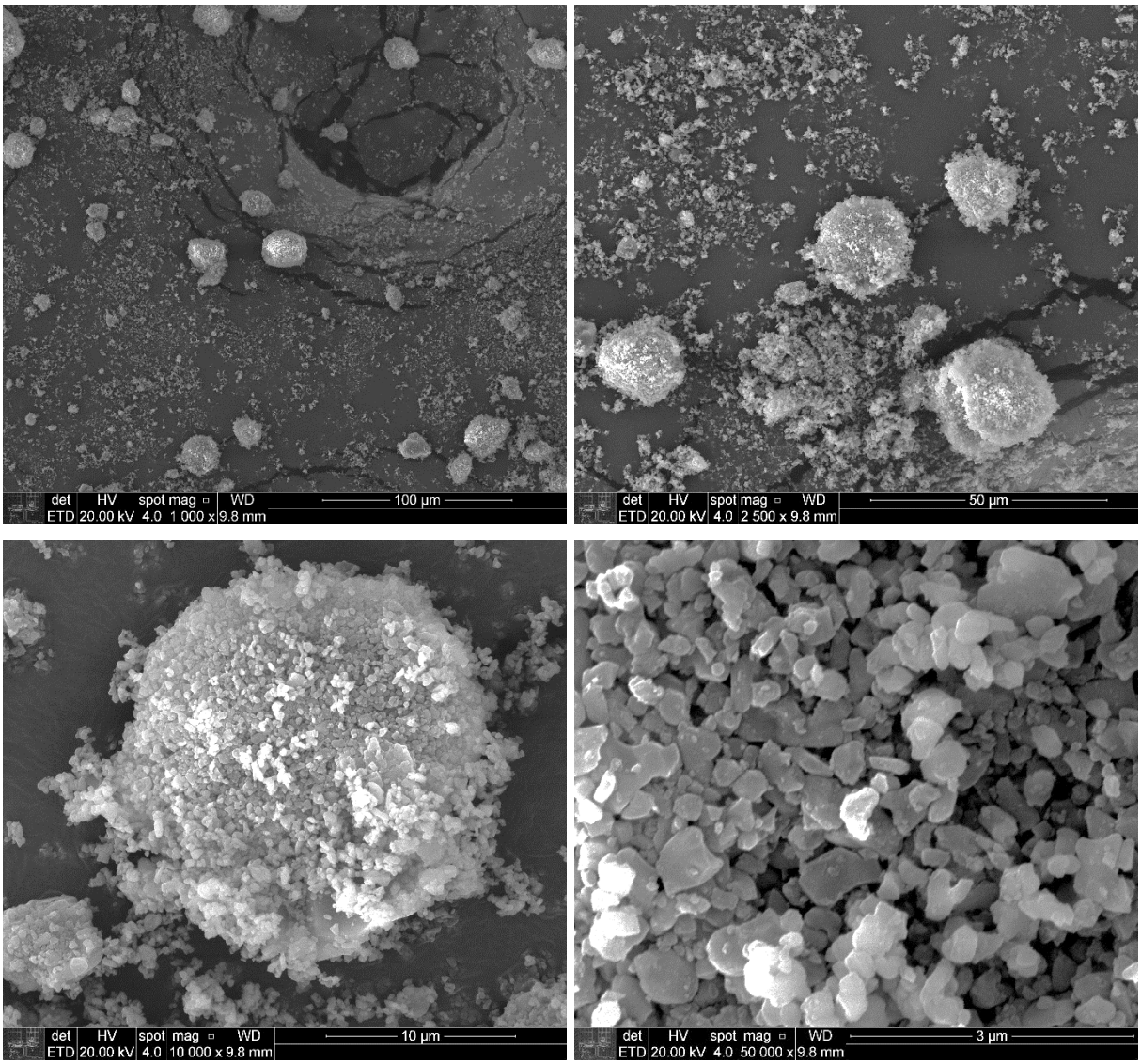
A alumina Almatis, por sua vez, apresenta uma morfologia bem distinta da alumina SGA, formando aglomerados de partículas de pequena dimensão. As micrografias com aumento de 1.000x, 2.500x, 10.000x e 50.000x podem ser vistas na Figura 37. A área analisada e o resultado da EDS estão na Figura 38. Como esperado, não se observa pico de flúor.

As fotomicrografias do óxido de neodímio podem ser vistas na Figura 39. Foram observadas pequenas partículas com ranhuras, similares às da alumina SGA, mas que são encontradas em menores proporções. Tal estrutura pode ser vista com maiores detalhes na Figura 40. O espectro da análise de EDS está mostrado na Figura 41.

Resultados obtidos por difração de raios laser e por BET

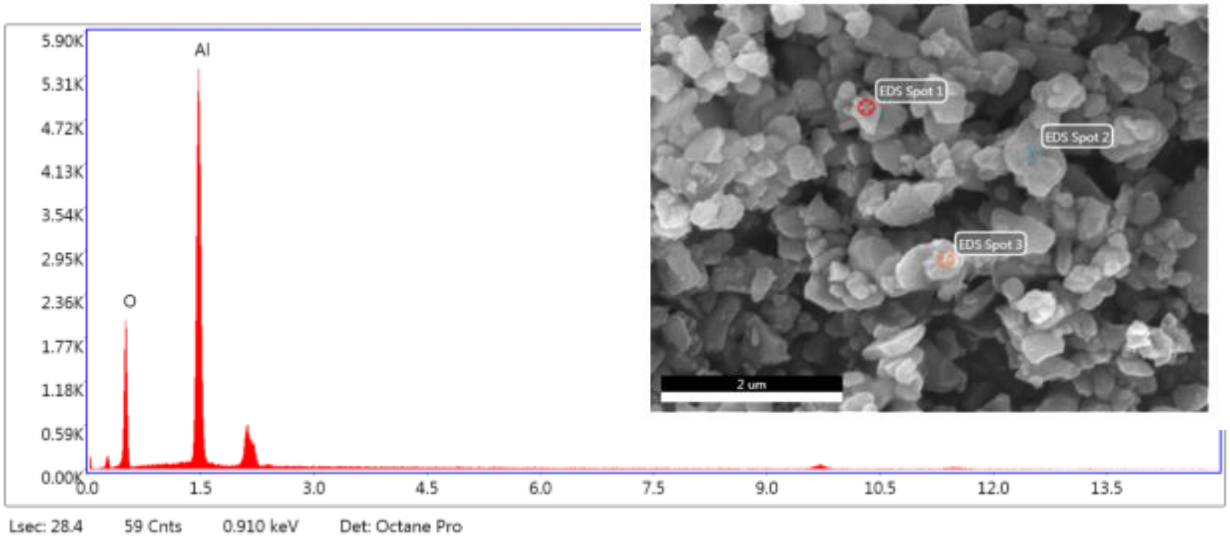
A análise da distribuição granulométrica por difração de raios laser foi realizada no Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais do IPT, que indicou tamanho médio das partículas D(v,0,5) de 6,51 µm para o óxido de neodímio e 0,7 µm para alumina calcinada, proveniente da Almatis. A Alumina SGA não foi analisada, mas, como observamos nas imagens de MEV, é perceptível que seus grãos são maiores do que os dos óxidos de neodímio e da alumina calcinada.

Figura 37 – Micrografias da alumina Almatis com aumentos de 1000x, 2500x, 10000x e 50000x



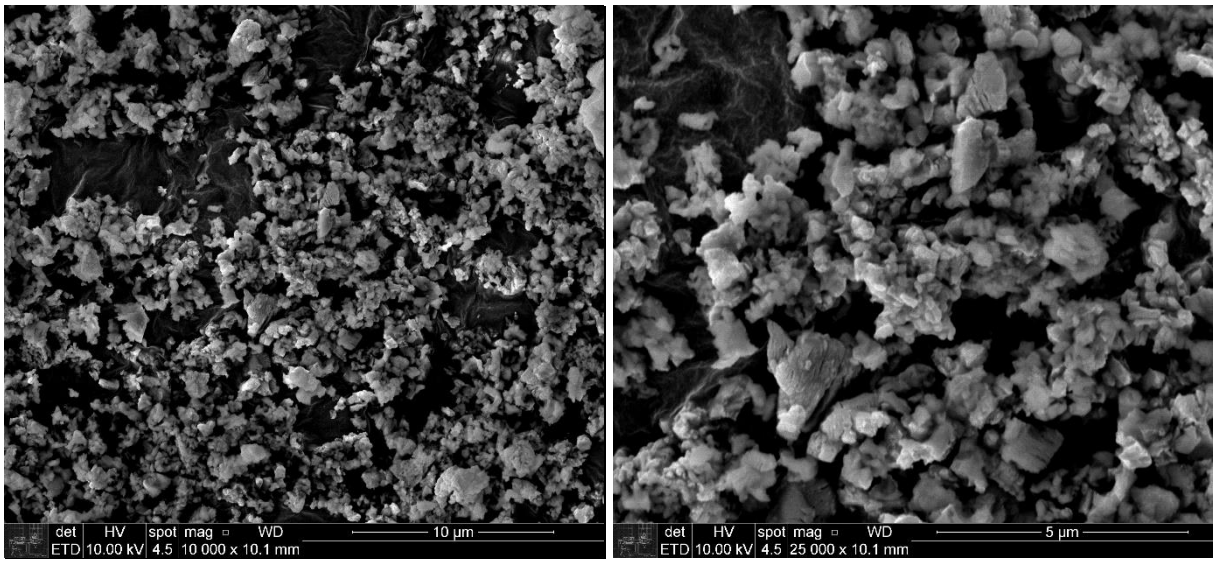
Fonte: Própria

Figura 38 – Espectro de EDS da análise do ponto 1 - Alumina Almatis como recebida



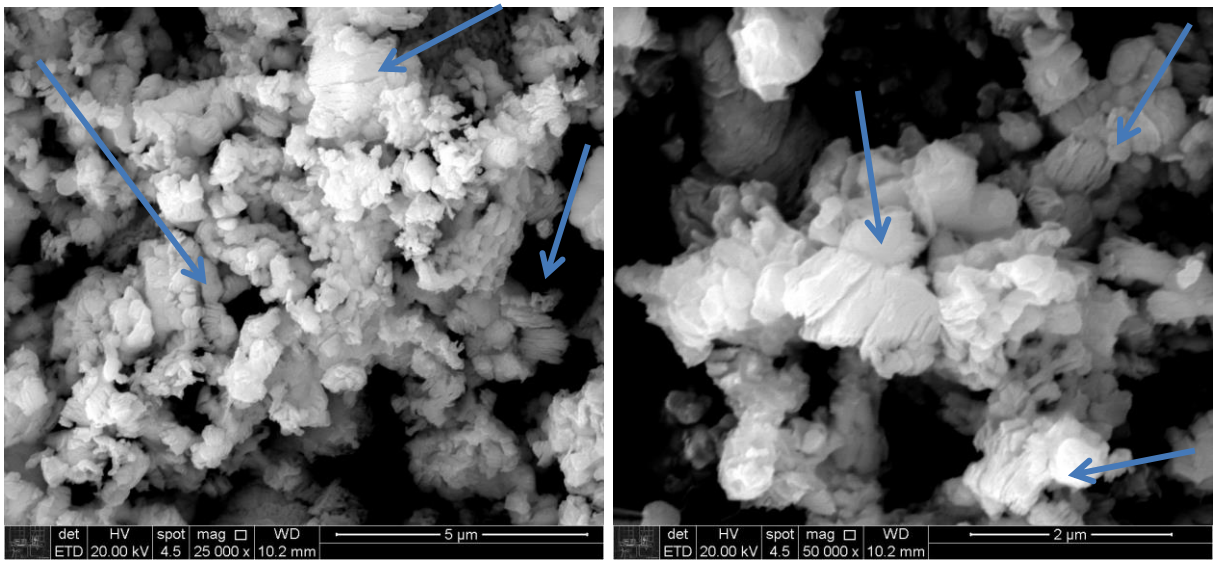
Fonte: Própria

Figura 39 – Micrografias do óxido de neodímio com aumentos de 10.000x e 25.000x.



Fonte: Própria

Figura 40 – Detalhes das partículas com ranhuras (25.000x e 50.000x)

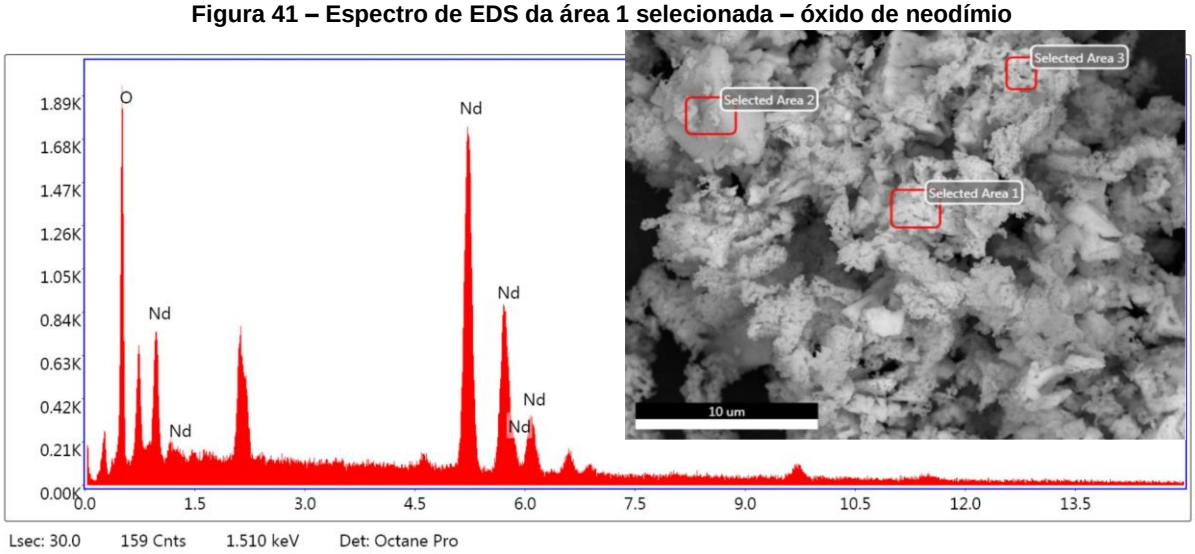


Fonte: Própria

A área superficial específica foi medida no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP pela técnica de BET com medidas de 5 pontos. As amostras foram preparadas no VacPrep 061 e analisado no Gemini III 2375 Surface Area Analyzer, ambas da marca Micromeritics.

As áreas superficiais específicas obtida do óxido de Nd, da alumina calcinada e da alumina SGA foram respectivamente 9.9, 8.3 e 72.8 m^2/g. Uma amostra de alumina SGA fluoretada, ou seja, já submetida ao processo de *Dry-Scrubbing* também foi analisada e obteve o valor de 73.1 m^2/g, praticamente o mesmo resultado que a alumina SGA não-fluoretada. A diferença de área superficial específica encontrada entre a alumina SGA e os outros óxidos pode provavelmente ser atribuída às ranhuras dos cristais, indicadas nas micrografias de MEV.

Figura 41 – Espectro de EDS da área 1 selecionada – óxido de neodímio



Fonte: Própria

5.2 Adsorção de HF

5.2.1 Ensaio em branco (sem leito)

A Figura 42 apresenta um resultado representativo (que denominamos como “E1”) dos ensaios em branco. São apresentados os valores de pH em função do tempo para as três garrafas (H1, H2 e H3). Para a garrafa H1, observa-se uma queda inicial muito rápida do pH até um valor em torno de 4,0, seguida de um decréscimo contínuo mais lento até um valor em torno de 2,4, aos 35 minutos. Em seguida, o pH permanece praticamente constante. Para a garrafa H2, após um decréscimo rápido inicial, observa-se um pH praticamente constante até um tempo entre 30 e 35 minutos, seguido de um leve decréscimo. A garrafa H3 também apresenta um decréscimo rápido inicial, mas em seguida o pH permanece praticamente constante até o final do experimento.

Podemos atribuir o grande decréscimo inicial do pH nas três garrafas ao fato de que o início do ensaio ocorre logo após um período de aquecimento do frasco fechado de HF. Assim, a pressão do frasco deve ser muito mais elevada neste início do que no decorrer subsequente do experimento, em que o HF é evaporado e arrastado pelo argônio. Com este fluxo inicial de HF tão elevado, o HF não teria sido totalmente dissolvido nas garrafas H1 e H2, causando assim uma queda inicial de pH nas garrafas H2 e H3. Por este motivo, nossa interpretação dos resultados, tanto para os ensaios em branco como para os ensaios com leito, desconsiderou este

decréscimo inicial e se focou principamente na variação do pH após este período inicial.

O decréscimo contínuo do pH na garrafa H1, até cerca de 35 minutos, era um comportamento esperado, pois corresponde ao acúmulo, na solução, de HF que estava contido no fluxo gasoso. O fato de o pH se manter constante nas duas garrafas subsequentes, neste período, indica que a garrafa H1 foi capaz de absorver todo o HF borbulhado. Por outro lado, a quase estabilização do pH a partir de 35 minutos sugere que tenha sido atingida a saturação da solução. A concomitante diminuição do pH da garrafa H2, embora sutil, corrobora a interpretação de que a garrafa H1 praticamente deixou de absorver o HF a partir deste momento.

A Figura 42 apresenta também uma curva correspondente à massa absorvida de HF ao longo do tempo. Este valor foi calculado com base na relação entre concentração e pH para ácidos fracos, deduzida anteriormente na Seção 4.4.2.1 e reapresentada aqui:

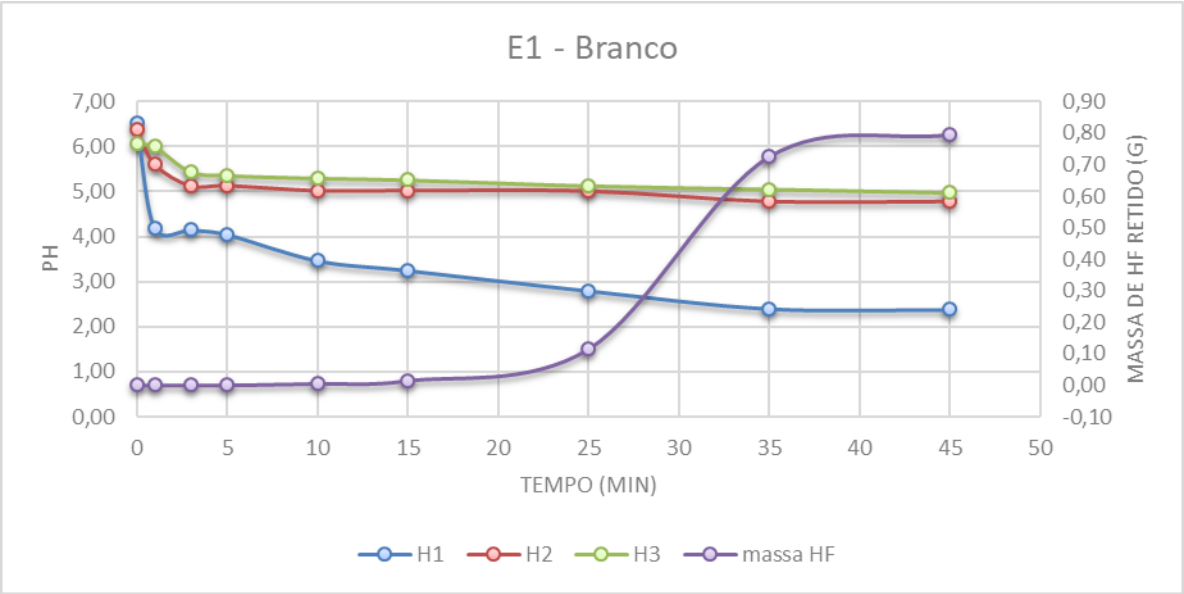
$$pC = 2.pH - pK_a \qquad (28)$$

$$C = 10^{-pC} \qquad (29)$$

5.2.2 Ensaios com leitos de óxidos de alumínio e de neodímio

Como mencionado na Seção 4, foram utilizados óxidos de alumínio (SGA e calcinada - Almatis) e de neodímio como leito de adsorção. Os óxidos foram secos a 120ºC por aproximadamente 15h em forno mufla, sendo os experimentos realizados em seguida. Os leitos no experimento E6 e E7 não passaram por secagem. No caso do leito E8, a secagem foi efetuada, mas o óxido foi armazenado e utilizado somente três dias depois. A maior perda de massa após o tratamento de secagem foi a da alumina SGA, que ficou em torno de 0,6%. Já a alumina Almatis e o óxido de neodímio perderam por volta de 0,2% em massa. Um resumo dos leitos dos experimentos está no Quadro 3.

Figura 42 – Gráfico de pH das três garrafas do E1 e massa de HF retida no sistema



Fonte: Própria

Quadro 3 – Resumo dos leitos de óxidos

Experimento	Óxido do Leito	Observações
E1	Branco (sem leito)	
E2	Alumina Almatis	Com secagem
E3	Óxido de neodímio	Com secagem
E4	Alumina SGA	Com secagem
E5	Óxido de neodímio	Com secagem
E6	Óxido de neodímio	Sem secagem
E7	Óxido de neodímio	Sem secagem
E8	Óxido de neodímio	Com intervalo de três dias após secagem

Fonte: Própria

Todos os dados da variação de pH nas garrafas H1, H2 e H3 estão disponibilizados nas Tabelas 9 a 11, respectivamente.

Tabela 9 – pH em H1

t (min)	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
0	6,52	6,2	5,37	5,24	4,92	5,27	5,11	5,41
1	4,20	5,97	4,40	5,02	4,92	5,10	4,84	5,39
3	4,15	5,91	4,12	4,95	4,88	5,05	4,74	5,00
5	4,05	5,47	4,06	4,97	4,91	5,03	4,86	5,08
10	3,47	5,12	3,96	4,92	4,85	5,02	4,81	5,19
15	3,25	5,15	3,92	4,95	4,89	4,99	4,69	4,99
25	2,80	4,81	3,84	4,92	4,86	4,58	4,73	3,45
35	2,40	3,16	3,83	4,89	4,90	3,80	4,72	2,40
45	2,38	3,05	3,83	4,78	4,97	3,29	4,50	1,95
ΔpH total	**4,14**	**3,17**	**1,54**	**0,46**	**-0,05**	**1,98**	**0,61**	**3,46**

Fonte: Própria

Tabela 10 – pH em H2

t (min)	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
0	6,4	6,2	5,14	5,18	4,79	4,85	4,97	5,47
1	5,6	5,6	4,78	5,02	4,79	4,82	4,91	5,54
3	5,1	5,1	4,73	4,97	4,86	4,82	4,79	5,15
5	5,1	5,1	4,71	4,91	4,88	4,83	4,85	5,30
10	5,0	5,0	4,75	4,82	4,90	4,87	4,84	5,20
15	5,0	5,0	4,66	4,88	4,98	4,84	4,87	5,36
25	5,0	5,0	4,60	4,85	4,90	4,82	4,89	5,16
35	4,8	4,8	4,64	4,88	4,84	4,74	4,90	5,25
45	4,8	4,8	4,61	4,80	4,90	4,74	4,89	4,92
ΔpH total	**1,61**	**1,46**	**0,53**	**0,38**	**-0,11**	**0,11**	**0,08**	**0,55**

Fonte: Própria

Tabela 11 – pH em H3

t (min)	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
0	6,06	5,79	5,22	5,07	4,85	4,85	5,02	5,57
1	6,00	5,40	4,84	4,91	4,81	4,82	4,96	5,57
3	5,44	5,42	4,83	4,91	4,90	4,82	4,95	5,15
5	5,36	5,38	4,83	4,92	4,85	4,83	4,97	5,15
10	5,30	5,02	4,78	4,80	4,84	4,87	4,81	4,95
15	5,26	5,16	4,78	4,80	4,87	4,84	4,89	5,25
25	5,13	5,05	4,73	4,83	4,92	4,82	4,79	5,19
35	5,06	5,00	4,73	4,81	5,03	4,74	4,85	5,21
45	4,98	4,93	4,71	4,75	4,99	4,74	4,86	5,10
ΔpH total	**1,08**	**0,86**	**0,51**	**0,32**	**-0,15**	**0,11**	**0,16**	**0,47**

Fonte: Própria

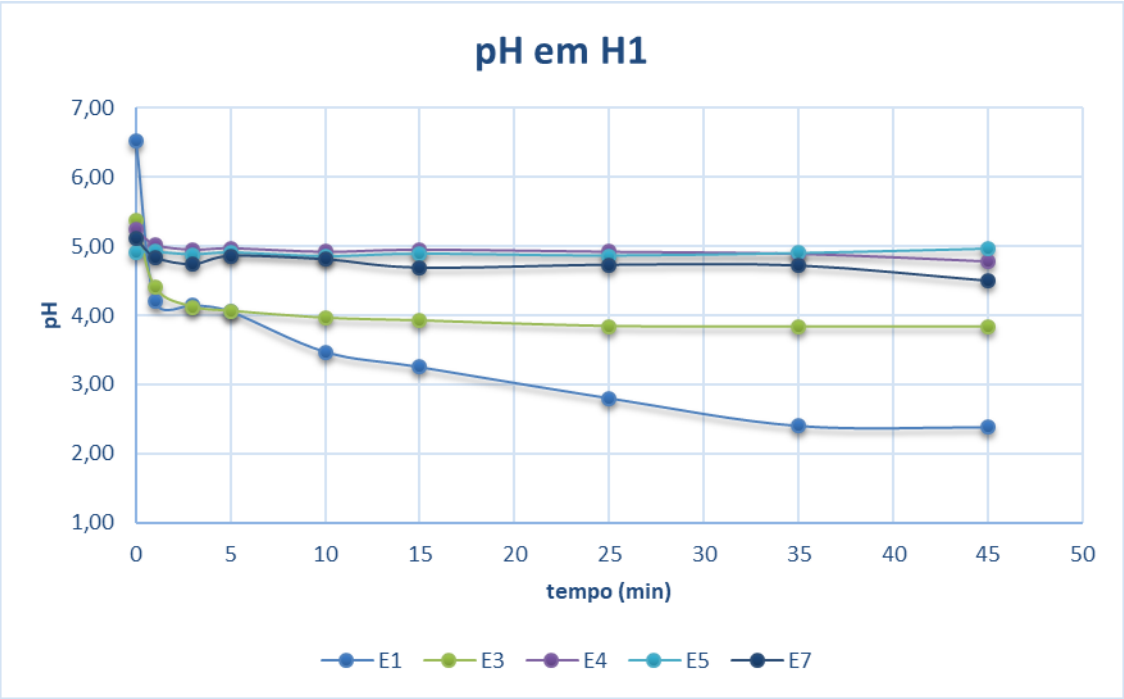
As estimativas das concentrações finais das garrafas H1 estão na Tabela 12. Observa-se que nos experimentos E2, E6 e E8 as concentrações finais dos experimentos foram consideravelmente mais elevadas que as demais, diferenciando-as das observadas nos experimentos E3, E4, E5 e E6. A Figura 43 apresenta os valores de pH da garrafa H1 em função do tempo para os ensaios deste último grupo e reapresenta, para comparação, os valores para o ensaio em branco, E1.

Tabela 12 – Concentração calculada do pH final das garrafas H1

	pH	pC	C	mg/L
E1	2,38	1,304	4,97E-02	993
E2	3,05	2,644	2,27E-03	45,4
E3	3,83	4,204	6,25E-05	1,25
E4	4,78	6,104	7,87E-07	0,016
E5	4,97	6,484	3,28E-07	0,007
E6	3,29	3,124	7,52E-04	15,0
E7	4,5	5,544	2,86E-06	0,057
E8	1,95	0,444	3,60E-01	7194

Fonte: Própria

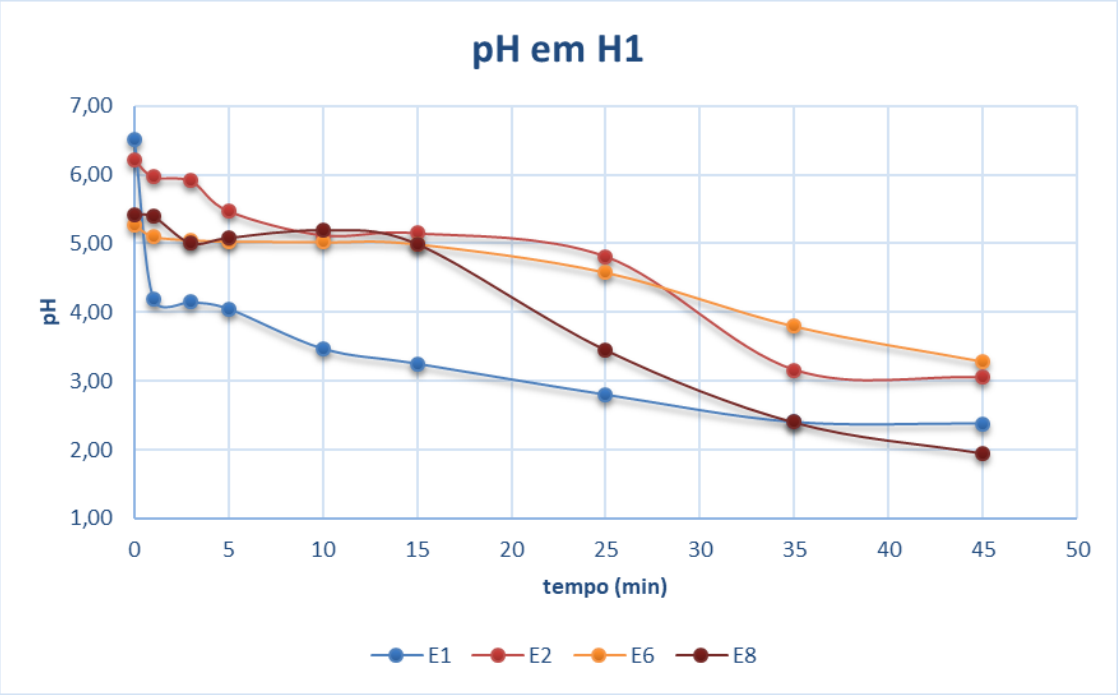
Figura 43 – Gráfico pH (H1) x tempo. Experimentos E1, E3, E4, E5 e E7



Fonte: Própria

A Figura 44, por sua vez, apresenta os valores de pH da garrafa H1 em função do tempo para os ensaios do primeiro grupo (E2, E6 e E8). Ela também inclui, para comparação, os valores para o ensaio em branco, E1.

Figura 44 – Gráfico pH (H1) x tempo. Experimentos E2, E6 e E8.



Fonte: Própria

Em todos os ensaios da Figura 43, observa-se uma queda inicial rápida do pH, tal como ocorrera no ensaio em branco (E1). Atribuímos este comportamento, novamente, à elevada vazão inicial de HF, que seria muito superior à capacidade de adsorção destes leitos. Após esta etapa inicial, observa-se que o pH permanece praticamente inalterado até o final do experimento, indicando que todo o HF foi retido pelos leitos.

Nos ensaios da Figura 44, diferentemente, o pH não se manteve constante até o final dos experimentos. Após um certo periodo razoavelmente constante, observou-se uma queda progressiva do pH. Este comportamento deve estar associado a uma saturação destes leitos. Dois destes leitos são de óxido de neodímio e, portanto, estes resultados poderiam indicar uma falta de reprodutibilidade em relação aos resultados apresentados na Figura 43. Entretanto, é importante destacar que o leito E6 não foi submetido a secagem, e o E8, embora tenha passado por secagem, foi utilizado somente três dias depois. Estes leitos não submetidos a secagem logo antes dos experimentos (o que inclui o leito E7, mostrado na Figura 43, e que não apresentou saturação), devem ter apresentado um teor de umidade que dependeu das umidades relativas do ar nos dias dos experimentos. Não registramos estes valores, mas podemos supor que eram diferentes nos três casos. Assim, conseguimos entender o motivo destes comportamentos diferenciados.

O terceiro leito que apresentou saturação, E2, é o de alumina Almatis. A diferença de comportamento em relação à alumina SGA pode ser explicada pela grande diferença de morfologia e granulometria entre elas, como mostrado na Seção 5.1.

É importante destacar que os leitos E2, E6 e E8, apesar de terem apresentado um comportamento final diferente dos demais, não seriam necessariamente menos eficientes para a retenção de HF que os leitos E3, E4, E5 e E7. Eles também apresentaram um patamar horizontal (Figura 44), que indica retenção total de HF pelo leito ao longo deste período. Na indústria de alumínio, usualmente o leito de alumina no *Dry Scrubber* é substituído muito antes de atingir a saturação. É possível que no caso da obtenção de neodímio, a mesma prática seja

interessante. Neste caso, o comportamento dos leitos E6 e E8 seria possivelmente adequado, o que dispensaria a necessidade de secagem do óxido de neodímio no processo industrial.

Estimativa da quantidade retida de HF pelos leitos

Uma vez que o pH não se alterou durante o período pós-início e pré-saturação do leito, podemos estimar aproximadamente a quantidade de HF retida pelos leitos nestes períodos, com base nos resultados do experimento em branco (E1). Estes resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Estimativa da massa adsorvida de HF pelos leitos durante o período com pH constante

		Momento inicial (min)	Momento final (min)	Massa retida no intervalo (mg)
Sem saturação	E3	3	45	794
	E4	3	45	794
	E5	3	45	794
	E7	3	45	794
Com saturação	E2	5	20	64
	E6	2	15	15
	E8	3	15	14

Fonte: Própria

Garrafas H2 e H3

Os resultados apresentados nas Figura 43 e Figura 44 corresponderam apenas aos valores de pH medidos na garrafa H1. Ou seja, foi ignorada a retenção adicional de HF nas garrafas H2 e H3. Já havíamos comentado, ao discutir os ensaios em branco (Seção 5.2.1), que o decréscimo principal de pH nestas garrafas correspondia à forte vazão inicial de HF em todos os experimentos, e que, portanto,

não teria relação com a capacidade de adsorção dos diferentes leitos. Ainda assim, vamos avaliar estes valores.

Nas garrafas H2 e H3, ao longo de todo os experimentos, o menor pH obtido foi de 4,61 (H2 da E3), valor considerado muito alto, visto que pelos cálculos, a concentração de ácido retido seria de aproximadamente 1,72E-06 mol/L, com concentração de 0,03mg/L. Assim, consideramos que não houve um fluxo de HF significativamente mensurável para essas garrafas, ficando o mesmo retido totalmente em H1 e/ou no leito de óxido.

Verificação dos cálculos por meio de titulação

Para comparar com os resultados calculados, as soluções das garrafas dos experimentos E1 e E2 foram tituladas. As garrafas H2 e H3 de ambos experimentos obtiveram valor inferior a 10mg/L, não sendo possível quantificar por esse método.

A comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos está na Tabela 14.

Tabela 14 – Comparação dos resultados obtidos por titulação e pela medida de pH, em garrafas H1

Métodos	E1	E2
Titulação (g/L)	0,69 ± 0,03	0,22 ± 0,01
Cálculo (g/L)	0,79	0,04

Fonte: Própria

Observa-se uma razoável coerência entre o resultado obtido por meio dos cálculos de concentração e o resultado obtido por titulação no caso da solução da garrafa H1 do experimento E1 (branco). Para a solução H1 do experimento E2, com menor concentração de HF, houve maior divergência entre os resultados.

5.2.2 EDS (em MEV) dos leitos após os experimentos

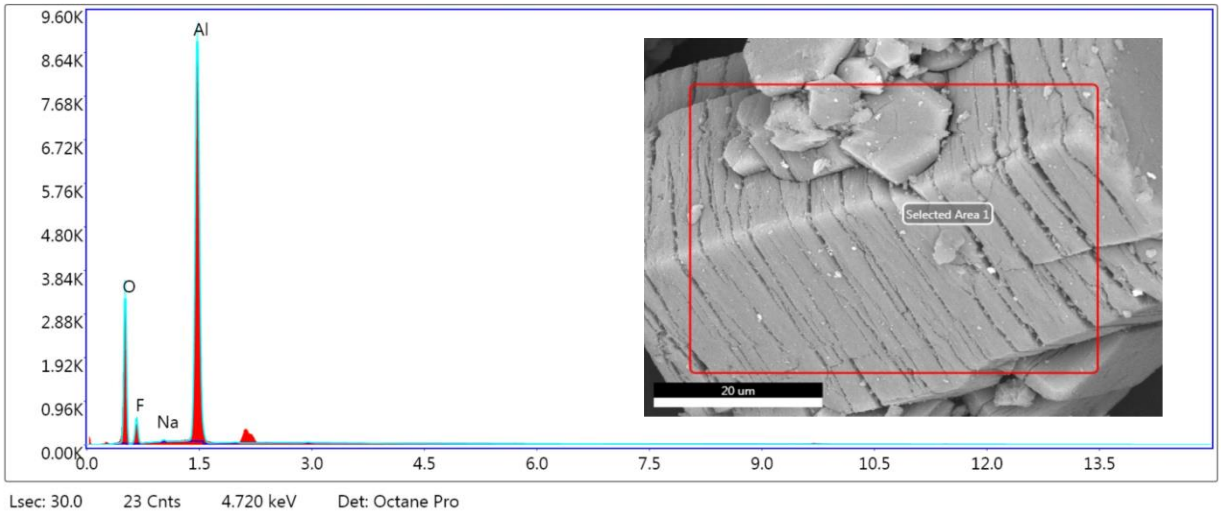
Os leitos foram novamente observados em MEV e analisados por EDS depois de serem submetidos à mistura gasosa de argônio e HF arrastado. Não foi encontrada nenhuma diferença morfológica nos óxidos após o processo. A microanálise química de EDS mostrou claramente a presença de fluór em todas as amostras pós-leito (E2-E8). Como o flúor está adsorvido na superfície dos óxidos, ou seja, como a composição química do sistema não é homogênea, os resultados de EDS deveriam ser considerados como puramente qualitativos. Entretanto, como as partículas de óxido são pequenas, da ordem de grandeza das áreas de geração dos raios X característicos, as distorções nos teores calculados numéricos são um pouco amortecidas, e podemos ao menos citá-los, como faremos a seguir.

Aluminas SGA

A alumina que foi submetida a adsorção de HF (E4) foi analisada e o espectro pode ser observado na Figura 45. A porcentagem de flúor indicada pelo software do EDS ficou em torno de 10% atômico. Esse valor observado não é praticado industrialmente, pois isso acarretaria na diminuição da eficiência do tratamento de efluentes, sendo o valor frequentemente encontrado nas aluminas desse processo em torno de 2%F em massa.

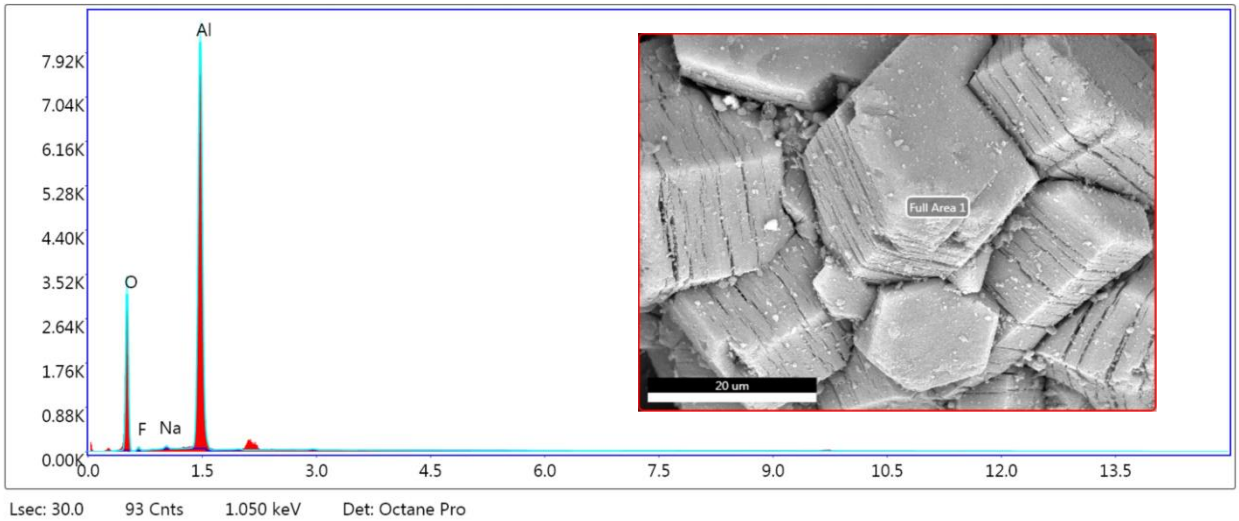
Uma amostra de alumina SGA fluoreta foi cedida pela CBA e também submetida a EDS. A porcentagem de flúor indicada pelo software do EDS ficou em torno de 2%, mas este teor deve ser mais impreciso que os demais, devido aos grãos grosseiros deste material (como o flúor está na superfície, seu valor deve ser um pouco superestimado). Seu espectro pode ser encontrado na Figura 46.

Figura 45 – Espectro da Alumina SGA (E4) e a área analisada



Fonte: Própria

Figura 46 – Espectro da Alumina SGA fluoretada (CBA) e a área analisada

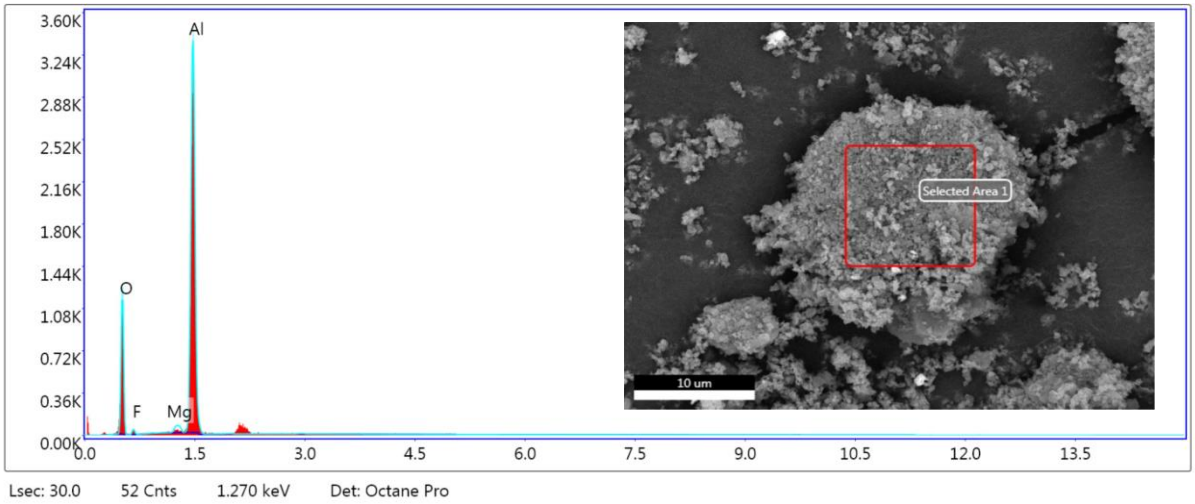


Fonte: Própria

<u>Alumina Almatis</u>

O resultado da análise de EDS pode ser visto na Figura 47. A quantidade de flúor indicada pelo software do EDS ficou em torno de 1,5%, ou seja, bem menor do que o valor indicado para a alumina SGA. Este fato é coerente com os resultados de retenção: na Tabela 13, o valor estimado de retenção foi cerca de quatro vezes maior para a alumina CGA.

Figura 47 – Espectro da Alumina Almatis e a área analisada

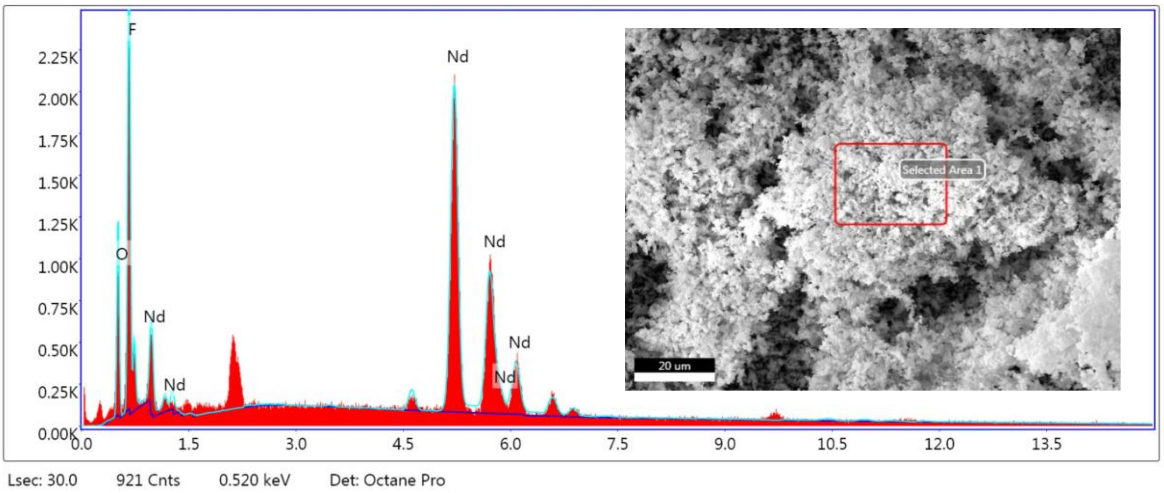


Fonte: Própria

<u>Óxido de Neodímio</u>

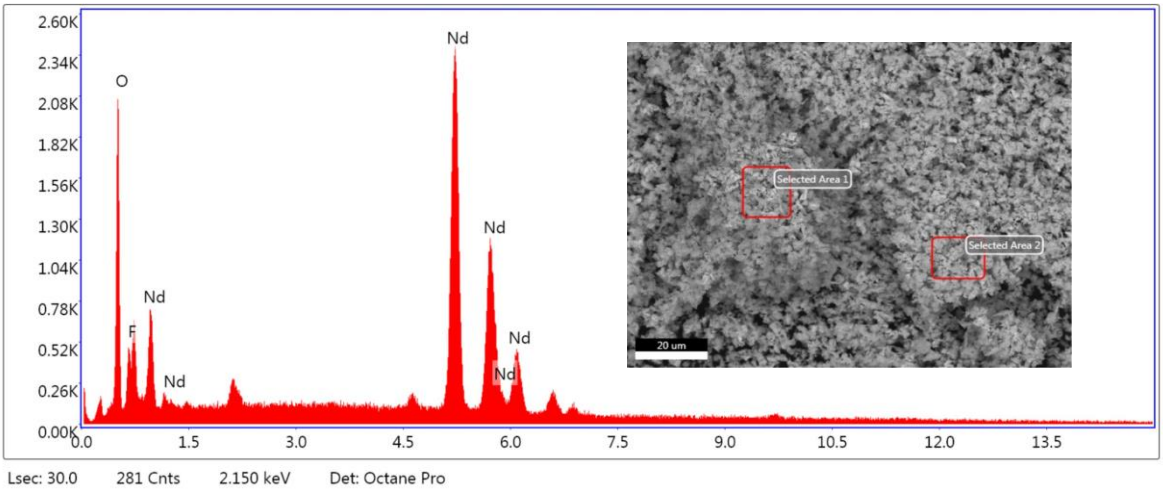
Em todos os leitos de óxido de neodímio foram observados picos nítidos de flúor, como já mencionado. Em média, a quantidade de flúor indicada pelo software do EDS nestas amostras foi de 15%at, sem considerar os resultados para o leito E8, cujos valores obtidos foram cerca de três vezes maiores. A diferença no tamanho dos picos pode ser vista na Figura 48 (E8) e na Figura 49 (E6).

Figura 48 – Espectro do leito E8



Fonte: Própria

Figura 49 – Espectro do leito E6 da área 1



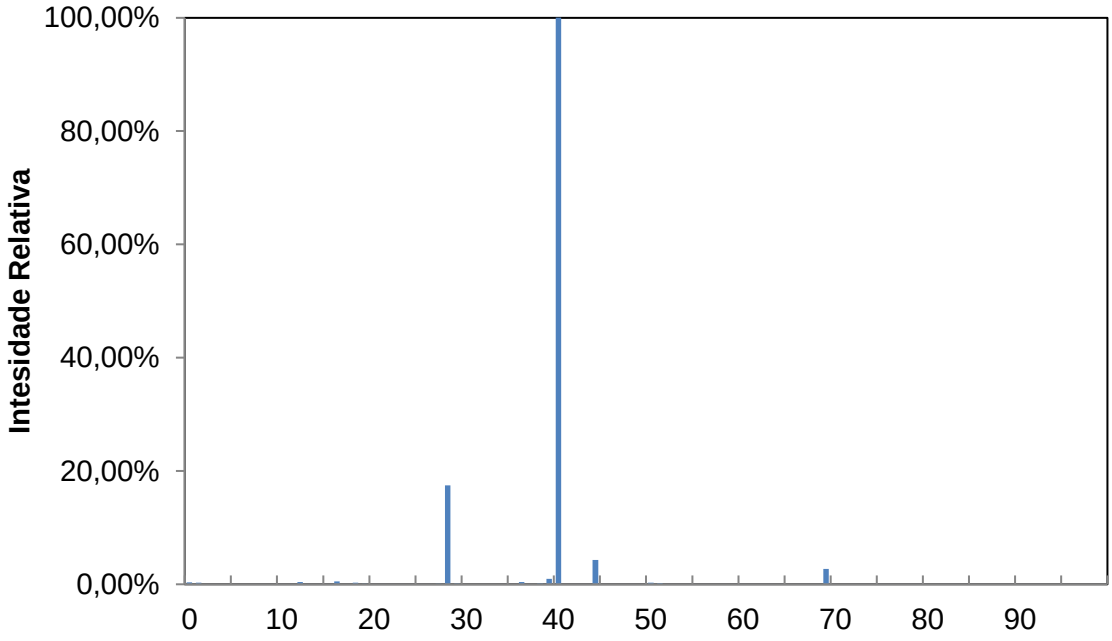
Fonte: Própria

5.3 Experimentos adicionais: adsorção de CF_4

5.1.1 Scan dos gases por Espectrometria de massa

Foram feitas nove medidas de Scan do gás padrão com o detector SEM (Secondary Electron Multiplier), que apresenta maior potencial de ampliação. A média de cada número de massa (m/z) foi representada na Figura 50.

Figura 50 – Espectro da medida de Scan realizada no gás padrão (cilindro)

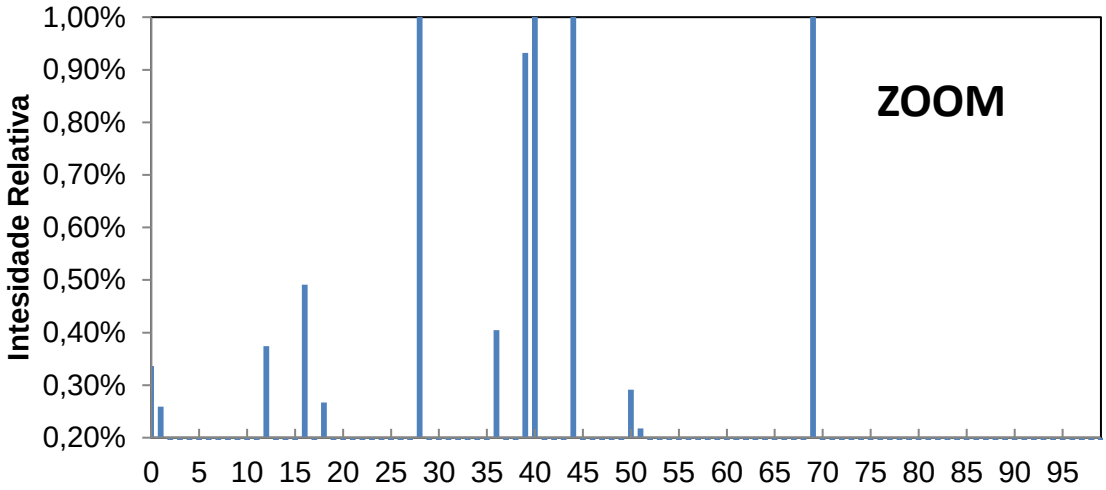


Fonte: Própria

Observam-se claramente picos em 40, 28, 44 e 69, em ordem decrescente de intensidade. Comparando com os espectros da biblioteca do software, determinou-se que estes picos representam os compostos de argônio, CO, CO_2 e CF_4 respectivamente.

Nesse tipo de medida Scan, o *background* não é subtraído automaticamente pelo programa.Realizando-se testes para determinação de *background* para MID/MCD, observou-se que os maiores valores estavam na ordem de 1E-10. Assim, ampliando-se o espectro (Figura 51), observam-se picos em 39, 16, 36, 12, 50, 18, 1 e 51 em ordem decrescente. Os picos de 16 e 12 provavelmente são provenientes do CO e CO_2, o 36 e 18 do argônio, o 50 e 51 do CF_4. O pico 39 não foi identificado como fragmento de íon de nenhum dos compostos presentes, mas sabe-se da literatura que um íon comum de razão 39 é o $C_3H_3^+$.

Figura 51 – Zoom aplicado no espectro do gás padrão



Fonte: Própria

Alguns cátions supostamente formados são indicados na Tabela 15.

O Scan realizado após a passagem no leito de óxido neodímio mostrou resultados similares ao do gás padrão. Foi cogitada a ocorrência da adsorção física de CF_4, devido à detecção de altas concentrações de flúor no leito de óxido de didímio, o qual foi permeado pelo gás frio de saída da célula eletrolítica. Além disso, nenhuma fase nova foi identificada por difração de raios-x. A adsorção física pode depender de vários fatores, como temperatura, pH do meio, características do adsorvente (como área superficial específica, porosidade e a natureza). Geralmente,

essa adsorção é rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.

Assim, o resultado é um indício de que o CF_4 não é adsorvido pelo óxido de neodímio. Na Tabela 16 estão resumidos os valores obtidos da análise do gás (antes do leito) e após passagem no leito.

Tabela 15 – Suposição de alguns cátions identificados na espectrometria de massa

m/z	Supostos cátions
40	$^{40}Ar^{+}$
28	$^{12}C^{16}O^{+}$
44	$^{12}C^{16}O_2^{+}$
69	$^{12}C^{19}F_3^{+}$
16	$^{16}O^{+}$
36	$^{36}Ar^{+}$
12	$^{12}C^{+}$
50	$^{12}C^{19}F_2^{+}$
18	$^{36}Ar^{+2}$

Fonte: Própria

Tabela 16 – Porcentagens relativa dos principais picos identificados no gás pós-leito de óxido de neodímio.

Picos	Composto	Antes do leito	Após o leito
		% Relativa	% Relativa
0	Argônio	100,00%	100,00%
28	CO	17,45%	17,60%
44	CO_2	4,27%	4,24%
69	CF_4	2,70%	2,53%

Fonte: Própria

6. CONCLUSÕES

Foi possível verificar a retenção de HF por leitos de óxido de neodímio e leitos de alumina, a 80°C, medindo-se o pH de soluções aquosas que retiveram o HF restante após passagem pelos leitos.

Observou-se um crescimento aproximadamente exponencial da retenção de HF nas garrafas de saída nos ensaios ao longo do tempo, o que sugere que o fluxo de HF no sistema não era constante e sim crescente com o tempo.

Em todos os experimentos, observou-se uma rápida queda inicial do pH, que foi atribuída a um fluxo muito elevado de HF nos instantes iniciais de cada ensaio, e que era praticamente independente das diferenças de capacidade de retenção de cada leito.

Para alguns leitos, não se observou qualquer variação do pH desde esta queda inicial até o final de cada experimento, indicando retenção total do HF neste período, para a vazão utilizada.

Para dois leitos de óxido de neodímio não submetidos a secagem logo antes do ensaio, observou-se possível saturação do leito antes do término do experimento. Para um terceiro leito também não submetido a esta secagem, não se observou este fato, o que sugere que possíveis diferenças nos teores de umidade afetam sensivelmente o processo de adsorção.

Diferenças sensíveis de comportamento foram também observados entre leitos de alumina calcinada destinada à indústria cerâmica e leitos de alumina destinada à produção eletrolítica de alumínio, que apresentam diferenças morfológicas e de granulometria.

Foram observados picos K de flúor muito nítidos nos espectros EDS dos leitos pós-experimentos em microscópio eletrônico de varredura.

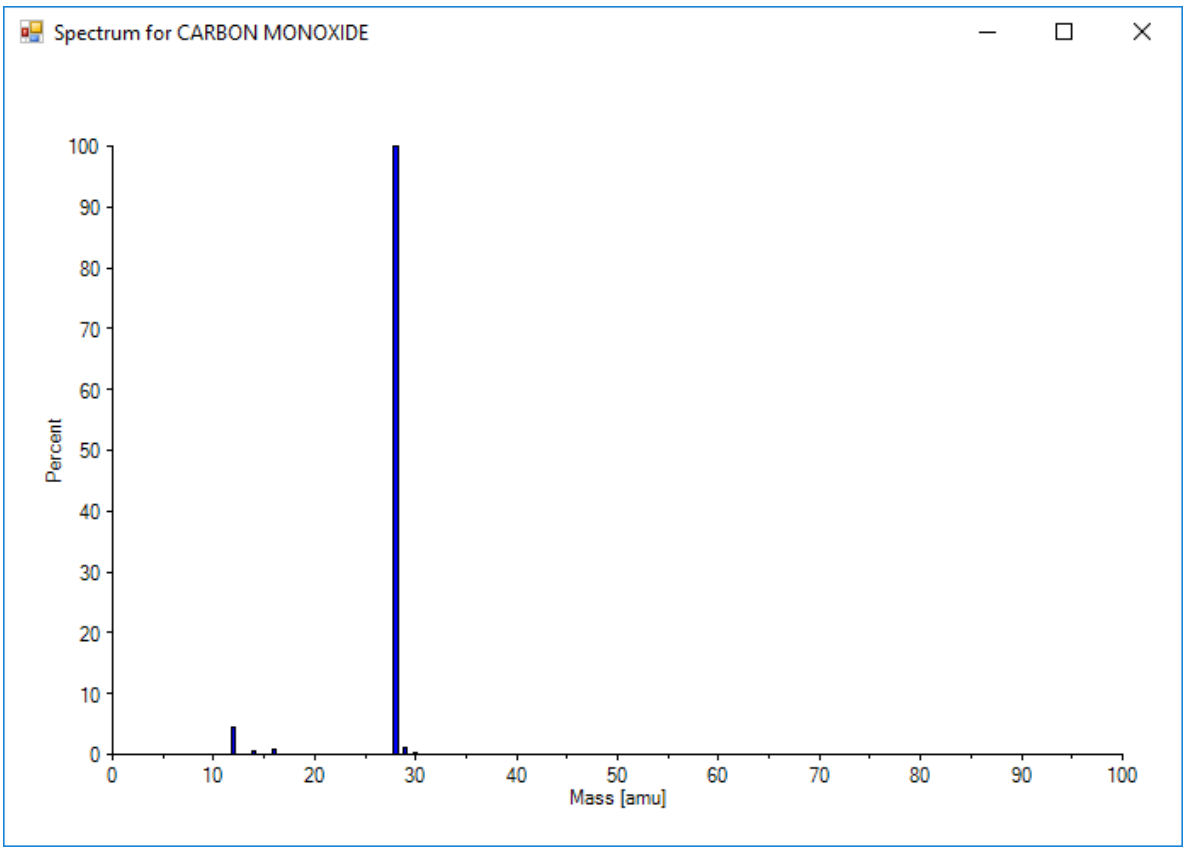
Foi possível verificar que não houve retenção de CF_4, em uma mistura gasosa com CO e CO_2, por um leito de óxido de neodímio em temperatura ambiente, ao se analisar os gases de saída por espectrometria de massa.

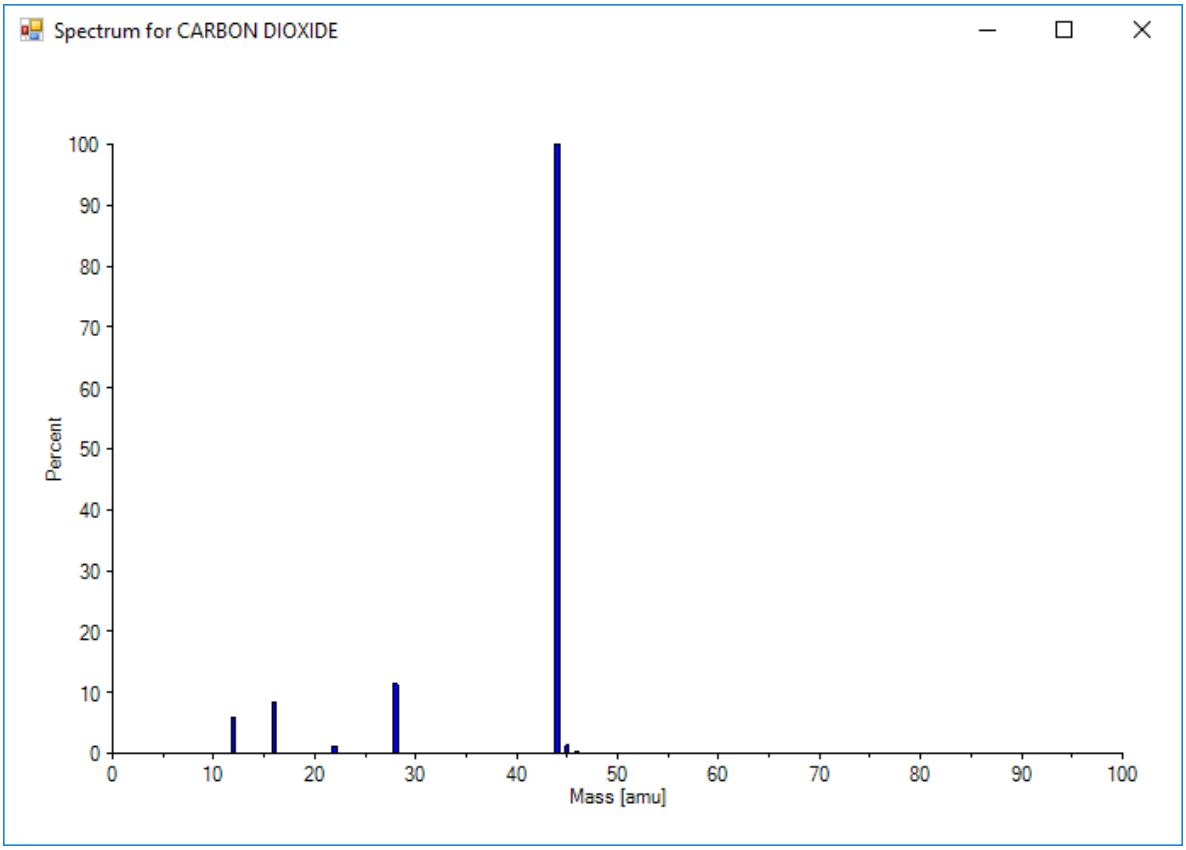
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aperfeiçoamento do controle do fluxo de entrada do HF, por exemplo com o uso de uma bomba de infusão, para se garantir um valor constante e conhecido ao longo dos ensaios.
- Utlização de eletrodos de íons seletivos para análise do teor de flúor nas garrafas de retenção de HF após o leito, em lugar dos eletrodos de pH.
- Estudo da hidrólise de CF_4 e retenção do HF resultante pelo leito de óxido.
- Estudo da retenção de HF por leitos de óxido de Pr ou de Nd/Pr.
- Estudo da composição dos efluentes em uma célula eletroquímica de redução de óxidos de Nd ou de Nd/Pr, e estudo de retenção de flúor destes efluentes em leitos destes óxidos.

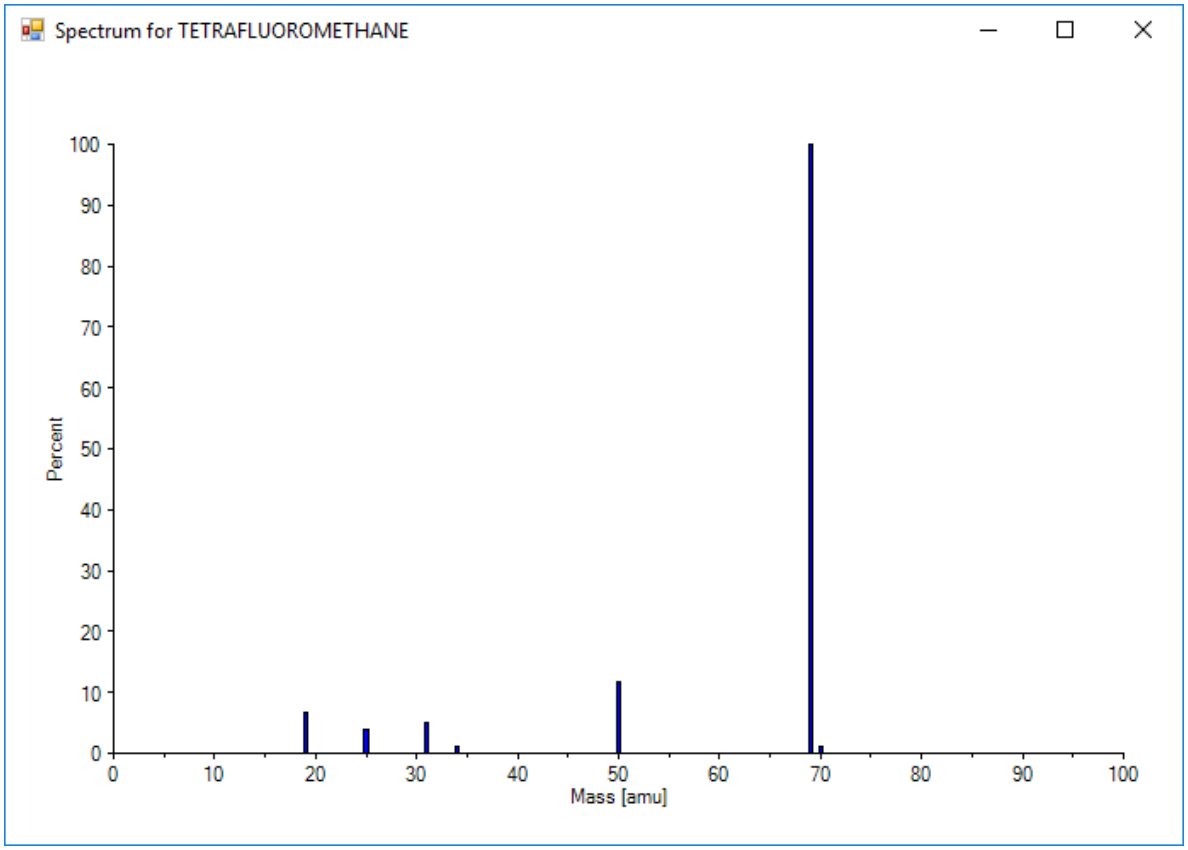
ANEXO I – ESPECTROS DE GASES POR ESPECTROSCOPIA DE MASSA

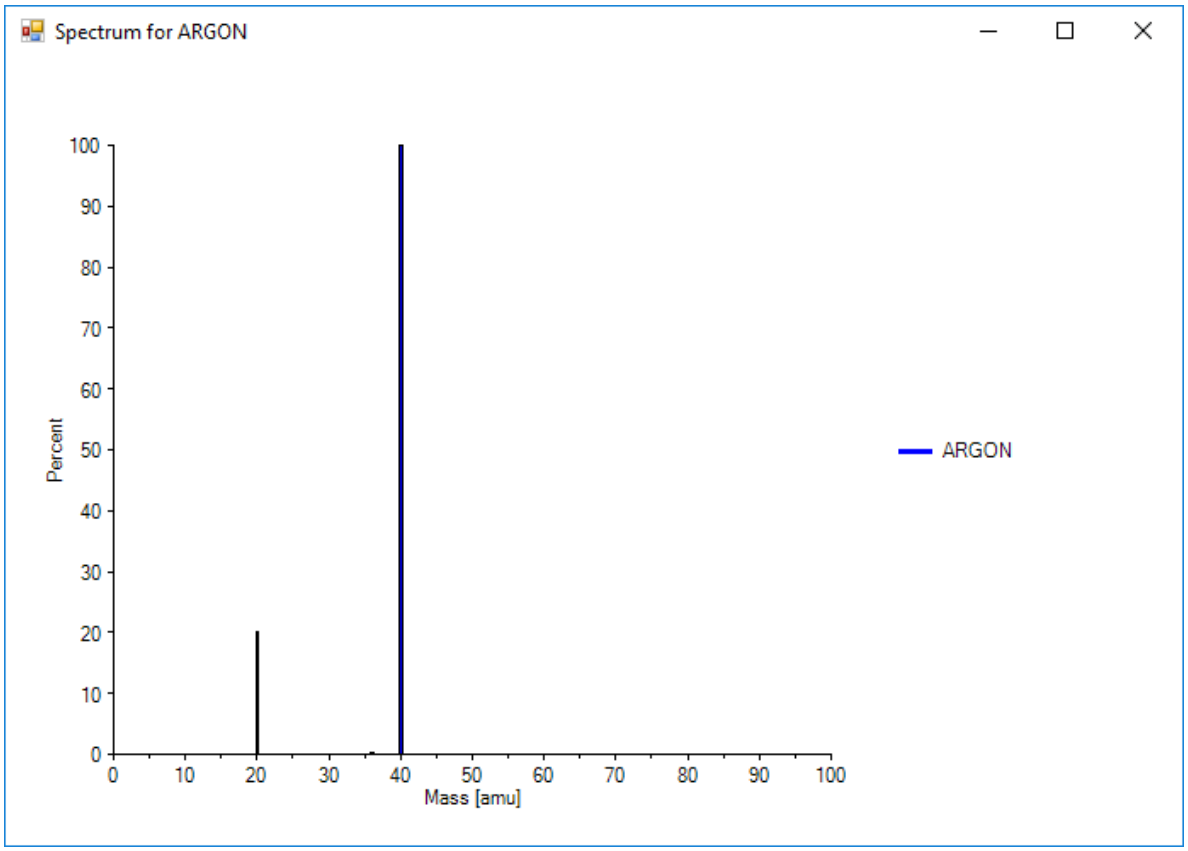
Espectros por Ionização por elétrons (impacto) disponível no software Quadera.





ANEXO I – CONTINUAÇÃO





8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÅSHEIM, H. **PFC Evolution in the Aluminium Production Process PFC Evolution in the Aluminium**. [s.l.] Norwegian University of Science and Technology, 2017.

BRASIL; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; (SECRETARIA GEOLOGIA MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL). **Plano Nacional de Mineração 2030**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732821/Book_PNM_2030_2.pdf/f7cc76c1-2d3b-4490-9d45-d725801c3522>.

CHIH-KUEI, C. et al. Catalytic Decomposition of CF4 Over Iron Promoted Mesoporous Catalysts. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 4, p. 3202–3208, 2014.

CHOI, S.; PARK, D. W.; WATANABE, T. Thermal plasma decomposition of fluorinated greenhouse gases. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 44, n. 5, p. 21–32, 2012.

DENIGRES FILHO, R. W. N. **Síntese e evolução térmica de boenitas com diversas morfologias**. (tese) Escola Politécnica da USP. 2016

DION, L. et al. Using Artificial Neural Network to Predict Low Voltage Anode Effect PFCs at the Duct End of an Electrolysis Cell. **Light Metals 2016**, p. 545–550, 2016.

DION, L. et al. Quantification of perfluorocarbons emissions during high voltage anode effects using non-linear approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 164, p. 357–366, 2017.

EL-BAHY, Z. M.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Hydrolysis of CF 4 over alumina-based binary metal oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, p. 81–91, 2003.

Espectrometria de Massa. Disponível em: <www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/05/8-Espectrometria-de-massa.pdf>.

EURARE. **Development of a sustainable exploitation scheme for Europe's REE ore deposits**. Disponível em:

<http://promine.gtk.fi/documents_news/promine_final_conference/8_50_PASPALIARIS_EURARE_project_promine.pdf>.

GAMBOGI, J.; (US GEOLOGICAL SURVEY). **RARE EARTHS**. Disponível em: < https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-raree.pdf.pdf>.

GIBBS, M. J. et al. PFC Emissions from Primary Aluminium Production. **Good Practice Guidance and Uncertainity Management in National Greenhouse Gas Inventories**, p. 197–216, 2002.

GILLESPIE, A.R.; HYLAND, M.M.; METSON, J.B. Irreversible HF Adsorption in the Dry-Scrubbing Process. **JOM**, 1999

GILLESPIE, A.R.; HYLAND, M.M.; METSON, J.B. The Surface Chemistry of Secondary Alumina from the Dry Scrubbing Process, 2000. In: Bearne G., Dupuis M., Tarcy G. (eds) **Essential Readings in Light Metals. Springer, Cham.** p. 956-961, 2016

GUNAWARDENA, G.; CHEMICAL LIBRETEXTS. **McLafferty Rearrangement**. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Mass_Spectrometry/McLafferty_Rearrangement>.

GUPTA, C. K. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. [s.l: s.n.]. v. 37

HAN, J.-L. et al. Catalytic decomposition of CF4 over copper promoted mesoporous catalysts. **Sustainable Environment Research**, v. 23, n. 5, p. 307–314, 2013.

HAN, J. Y. et al. Sorption enhanced catalytic CF4 hydrolysis with a three-stage catalyst-adsorbent reactor. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, p. 1–8, 2017.

HAN, S.-H. et al. Large Scale Treatment of Perfluorocompounds Using a Thermal Plasma Scrubber. **Clean Technology**, v. 17, n. 3, p. 250–258, 2011.

HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 5th. ed. [s.l.] W H Freeman & Co,

1998.

HAVERKAMP, R. G.; METSON, J. B.; HYLAND, M. M.; WELCH, B. J. Adsorption of Hydrogen Fluoride on Alumina. **Surface and interface analysis**, v. 19, p. 139-144, 1992.

HENDERSON, P. B.; GOLDEN, T. C. **Separation of C2F6 from CF4 by adsorption on activated carbon**, 2003. Disponível em: <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US6669760.pdf>

HIGSON, S. **Analytical chemistry**. U.S.A.: Oxford University Press, 2004.

HULL, C. **GHG Lifetimes and GWPs Hydrofluorocarbons Perfluorinated compounds**. Disponível em: <http://climatechangeconnection.org/wp-content/uploads/2014/08/GWP_AR4.pdf>.

HYLAND M. M.; PATTERSON E.; WELCH B. Alumina Structural Hydroxyl as a Continuous Source of HF, 2004**.** In: Bearne G., Dupuis M., Tarcy G. (eds) **Essential Readings in Light Metals. Springer, Cham.**, 2016.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE. **Report on the Aluminium Industry's Global Perfluorocarbon Gases Emissions**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2017/07/26/2016_anode_effect_survey_result_2017.pdf>.

IPCC. **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. [s.l: s.n.].

JEON, J. Y. et al. Hydrolytic decomposition of PFCs over AlPO4–Al2O3 catalyst. **Chemical Communications**, v. 9, n. 11, p. 1244–5, 2003.

LEE, B. et al. Process simulation and economic analysis of reactor systems for perfluorinated compounds abatement without HF effluent. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 10, n. 4, p. 526–533, 2016.

LEE, B. et al. Preliminary techno-economic analysis of a multi-bed series reactor as a simultaneous CF4abatement and utilization process. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 7, n. 3, p. 542–549, 2017.

LEE, M. C.; CHOI, W. Development of thermochemical destruction method of perfluorocarbons (PFCs). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 107–114, 2004.

LI, Y.-E. et al. **Process and system for separation and recovery of perfluorocompound gases**, 1996.

LIU, S. et al. Anode processes for Nd electrowinning from LiF-NdF3-Nd2O3melt. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 82–86, 2014.

MARKS, J. et al. Factors Affecting Pfc Emissions From. **Essential Readings in Light Metals**, p. 1–8, 2001.

MCINTOSH, G.J.; AGBENYEGAH, G.E.K.; HYLAND, M.M.; METSON, J. B. The Pivotal Role of Alumina Pore Structure in HF Capture and Fluoride Return in Aluminum Reduction, **JOM**, v. 68, p. 2463–2471, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11837-016-2004-0>

METSON, J. B.; HYLAND, M. M.; GROUTSO, T. Alumina phase distribution, structural hydroxyl and performance ofsmelter grade aluminas in the reduction cell. **TMS Light Metals**, 2005.

MÜHLE, J. et al. Perfluorocarbons in the global atmosphere: Tetrafluoromethane, hexafluoroethane, and octafluoropropane. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, n. 11, p. 5145–5164, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção - Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. UFC, 2014. Disponível em:
<http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Livro de Química na Web**. Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>.

OLIVATI, F. N. **Concentração de íon flúor em folhas de eucalipto localizadas ao redor de uma indústria de alumínio.** UNICAMP, 2015. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/289270>

ONODA, H. et al. Formation and catalytic characterization of various rare earth phosphates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 6, p. 1754–1760, 2002.

PAN, Y. et al. CF4 decomposition over solid ternary mixture NaF-Si-MO (MO = La2O3, CeO2, Pr6O11, Nd2O3, Y2O3). **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 2, p. 109–112, 2012.

PAULIN, I; DONIK, R; JENKO, M. Mechanisms of HF bonding in dry scrubber in aluminium electrolysis. **Materials and technology**, v. 43, n. 4, p.189-193, 2009.

RAICHUR, A. M.; JYOTI BASU, M. Adsorption of fluoride onto mixed rare earth oxides. **Separation and Purification Technology**, v. 24, n. 1–2, p. 121–127, 2001.

REUSCH, W. **Mass Spectrometry**. Disponível em: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/massspec/massspec1.htm>.

SONG, J. Y. et al. The catalytic decomposition of CF4 over Ce/Al2O 3 modified by a cerium sulfate precursor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 370, p. 50–55, 2013.

SUN, J.; PARK, D. CF 4 Decomposition by Thermal Plasma Processing. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. September 2002, p. 476–481, 2003.

TAKITA, Y. et al. Catalytic decomposition of perfluorocarbons. **Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)**, v. 1, p. 4501–4504, 1999.

THIBON, C. et al. Comparison of electron and chemical ionization modes for the quantification of thiols and oxidative compounds in white wines by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1415, p. 123–133, 2015.

TOTAH, N. I.; SYRACUSE UNIVERSITY. **Mass Spectrometry: Fragmentation**. Disponível em: <http://chemistry.syr.edu/totah/che575/support/3a1/3-3.MS.pdf>.

TSAI, W. T.; CHEN, H. P.; HSIEN, W. Y. A review of uses, environmental hazards and recovery/recycle technologies of perfluorocarbons (PFCs) emissions from the semiconductor manufacturing processes. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 15, n. 2, p. 65–75, 2002.

U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em: <https://www.epa.gov/environmental-topics>

VOGEL, H. et al. Reducing Greenhouse Gas Emission from the Neodymium Oxide Electrolysis. Part I: Analysis of the Anodic Gas Formation. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 1, p. 99–107, 14 mar. 2017.

VOGEL, H.; FRIEDRICH, B. Reducing Greenhouse Gas Emission from the Neodymium Oxide Electrolysis. Part II: Basics of a Process Control Avoiding PFC Emission. **International Journal of Nonferrous Metallurgy**, v. 6, n. 3, p. 27–46, 2017.

WONG, D. S. et al. PFC Emissions from Detected Versus Nondetected Anode Effects in the Aluminum Industry. **JOM**, v. 67, n. 2, p. 342–353, 2015.

WORLD SEMICONDUCTOR COUNCIL. **WSC Joint Statements 2011.** DIsponível em: <http://www.semiconductorcouncil.org/wp-content/uploads/2016/07/WSC_2011_Joint_Statement.pdf>

WORLD SEMICONDUCTOR COUNCIL. **WSC Joint Statements 2018.** Disponível em: < http://www.semiconductorcouncil.org/wp-content/uploads/2019/06/WSC-Joint-Statement-May-2019-Xiamen-Final12.pdf >

WORLD TRADE ORGANIZATION. **China — Measures Related to the Exportation of Rare Earths, Tungsten and Molybdenum**. Disponível em: <https://www.wto.org/english/tratop_e/dispu_e/cases_e/ds431_e.htm>.

WORTH, W. **Further Evaluation of Two Plasma Technologies for PFC Emissions Reduction Walter Worth Program Manager , ESH**. 2000

WORTON, D. R. et al. **Protocol for Measurement of CF4 and C2F6 from Primary Aluminum Production**. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es061710t>.

XU, X. et al. CF 4 decomposition without water over a solid ternary mixture consisting of NaF, silicon and one metal oxide. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 543–546, 2011.

XU, X. F. et al. The modification and stability of ??-Al2O3 based catalysts for hydrolytic decomposition of CF4. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 266, n. 1–2, p. 131–138, 2007.

ZHANG, L.; WANG, X.; GONG, B. Perfluorocarbon emissions from electrolytic reduction of rare earth metals in fluoride/oxide system. **Atmospheric Pollution Research**, p. 1–5, 2017.

ZHOU, B.; LI, Z.; CHEN, C. Global Potential of Rare Earth Resources and Rare Earth Demand from Clean Technologies. **Minerals**, v. 7, n. 11, p. 203, 2017.

ZHU, H.; SADOWAY, D. R. Electrode kinetics of perfluorocarbon (PFC) generation. **Light Metals 1999**, n. January 1999, p. 241–246, 1999.