INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA A
SEPARAÇÃO DE SAMÁRIO E EURÓPIO A PARTIR DE MISTURA
DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS POR REDUÇÃO
ELETROQUÍMICA/PRECIPITAÇÃO**

VERA CHEPCANOFF

Tese apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do Grau de Doutor em
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear –
Materiais

Orientadora: Dra. Christina Aparecida Leão
Guedes de Oliveira Forbicini

SÃO PAULO, 2006

Edição revisada pelo autor

Aos meus pais, por toda uma vida.

Por meus filhos Tatiana, Patrícia e Rafael.

AGRADECIMENTOS

Ao INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES.

Ao CONSELHO NACIONAL DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO

À Dr^a. CHRISTINA APARECIDA LEÃO GUEDES DE OLIVEIRA FORBICINI

À Dr^a. NEUSA ALONSO-FALLEIROS

AO Dr. CARLOS ALBERTO DA SILVA QUEIROZ

Ao Dr. ALMIR OLIVEIRA NETO

Ao Dr. JORGE MOREIRA VAZ

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram
para a realização deste trabalho

(in memorium)
Thomas Nicholas e Benjamin Yelayev

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA A SEPARAÇÃO DE
SAMÁRIO E EURÓPIO A PARTIR DE MISTURA DE ÓXIDOS DE TERRAS
RARAS POR REDUÇÃO ELETROQUÍMICA/PRECIPITAÇÃO**

Vera Chepcanoff

RESUMO

A utilização das terras raras (TR) em larga escala teve início com a patente de Welsbach em 1903, que é ainda aplicada na fabricação de pedras de isqueiros. Hoje as TR estão presentes nas mais diferentes áreas, como na produção de superligas, vidros especiais, pigmentos, cerâmicas, ímãs permanentes, lasers, eletroeletrônicos, catalisadores, ressonância magnética nuclear, etc., movimentando, na última década, um mercado de US\$ 2 bilhões por ano. Devido às suas propriedades muito semelhantes, os elementos das TR são difíceis de serem separados, requerendo, normalmente, processos complexos, o que os torna de elevado preço de comercialização. Elementos como o európio (Eu) e o samário (Sm), cujos teores nos materiais que contém TR são baixos (cerca de 0,05% e 2%, respectivamente, na monazita), são caros e os campos de aplicação destes materiais justificam a busca por outros processos de separação, que sejam no mínimo mais simples e/ou mais eficientes. O estado trivalente é característico para todas as TR, mas alguns elementos podem apresentar outros estados de oxidação, como o Ce, Eu, Sm e Yb. No caso do Eu e do Sm, foco de estudo neste trabalho, o estado divalente é facilmente obtido por redução eletroquímica nos potenciais $-0,65\text{V}$ e $-1,55\text{V}$ (vs. SCE), respectivamente. Este fato torna possível a separação destes elementos das demais terras raras e entre eles mesmos. Portanto, fazendo uso desta característica, propôs-se um processo de separação individual do Eu e do Sm em meio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ por eletro-redução/precipitação, onde o Sm é separado primeiramente como sulfato e o Eu, que permanece em solução, é precipitado após a diminuição da temperatura e do potencial aplicado. O processo desenvolvido a partir de uma solução sintética de Eu e Sm foi aplicado a uma mistura de óxidos de TR semi-pesadas produzida no IPEN-CNEN/SP, obtendo-se a separação do Sm. Este produto foi analisado por espectrofotometria, indicando elevado grau de pureza.

DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR THE SEPARATION OF EUROPIUM AND SAMARIUM FROM A MIXTURE OF RARE EARTH OXIDES BY ELECTROREDUCTION/PRECIPITATION

Vera Chepcanoff

ABSTRACT

The rare earths (RE) were first used in 1903, when Welsbach developed a lighter that is still used today. Nowadays, the RE are employed in many different fields, as in the production of super-alloys, as catalysts for petroleum industry, in the manufacture of non-ferrous alloys, color television tubes, x-ray screens, special glasses, ceramics, computer industries, nuclear medicine, lasers, pigments, etc., moving, in the last decade, a market of US\$ 2 billions per year. Due to their similar properties, the RE elements are very difficult to separate, requiring complex processes, what make the products very expensive. Elements like Eu and Sm, which contents in the minerals are low (0.05% and 2.0%, respectively, in monazite) are extremely expensive, but their field of application justifies the research for looking for other processes, more simple and/or more effective. Trivalent state is a characteristic of all RE, but some of them presents oxidation state +2, like Ce, Eu, Sm and Yb. In the case of Eu and Sm, the focus of the present work, the divalent state is achieved by electro-reduction in the potentials -0.65 and -1.55 (SCE), respectively. This makes possible the separation of these elements from the other rare earths and from each other. Thus, making use of this characteristic, a process for the individual separation of Eu and Sm in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution by electro-reduction/precipitation is proposed, where Sm is first separated from the solution as sulfate, and Eu, that remains in the solution, is precipitated after the decrease of temperature and potential applied. The process developed from a synthetic Eu and Sm solution was applied to a mixture of semi-heavy RE oxide, produced at IPEN-CNEN/SP, obtaining the separation of Sm. This product was analyzed by spectrophotometry, showing high purity.

SUMÁRIO

	<i>página</i>
1 Introdução	14
2 Objetivo	19
3 Levantamento bibliográfico.....	21
3.1 As Terras Raras	21
3.2 Classificação dos elementos	26
3.2.1 Minerais de uso industrial.....	30
3.2.2 Reservas mundiais.....	32
3.2.3 Mercado internacional	33
3.2.4 Expectativas para o Brasil	35
3.2.5 Processos de separação e purificação das TR	36
3.2.6 Európio	38
3.2.7 Samário	39
3.3 Cromatografia.....	40
3.3.1 Troca iônica	40
3.3.2 Cromatografia de extração	42

3.3.3	Trocadores inorgânicos - ZrP	43
3.4	Eletroquímica	44
3.4.1	Métodos eletroquímicos de separação de TR	49
3.4.2	Eletrodo de leito empacotado	53
3.4.3	Eletrodo de leito empacotado de troca iônica	54
3.4.4	Eluição eletroquímica	55
4	METODOLOGIA	57
4.1	Materiais e equipamentos	57
4.2	Métodos analíticos	61
4.2.1	Polarografia	61
4.2.2	Espectrofotometria	64
4.3	Procedimento experimental em célula eletrolítica	65
5	RESULTADOS	68
5.1	Preparação da grafite como condutor	68
5.2	Determinação da área média de superfície do eletrodo K-g	70
5.3	Dissolução de Eu_2O_3	71
5.4	Determinação do potencial de redução de Eu^{3+} a Eu^{2+}	71

5.5	Retenção do Eu^{3+} em resinas e em trocador inorgânico	73
5.5.1	Preparação da resina impregnada com solvente	73
5.5.2	Retenção de Eu^{3+} em resinas de troca iônica	74
5.5.3	Retenção do Eu^{3+} em trocador inorgânico fosfato de zircônio	78
5.6	Reação de redução em meio sulfato	80
5.6.1	Redução/precipitação de európio	85
5.6.2	Redução/precipitação de samário	87
5.6.3	Separação de Eu^{3+} e Sm^{3+} de solução sintética por redução/precipitação	87
5.6.4	Separação de Eu e Sm de uma mistura de cloretos de terras raras	88
6.	CONCLUSÕES	104
7.	TRABALHOS FUTUROS	107
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Reservas e produção mundial de TR (2001).....	23
TABELA 2 – Reservas e produção mundial de TR (2005).....	24
TABELA 3 - Elementos de terras-raras. ⁸	27
TABELA 4 - Observação visual das cores das TR ⁴	29
TABELA 6. Composição da mistura de óxidos de TR utilizada nos experimentos	59
TABELA 7 – Composição das soluções utilizadas para a determinação dos espectros padrão dos elementos de TR.	81
TABELA 8.- Reação de redução do Eu^{3+} em solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a $-2,0\text{V}$ e $0,2\text{A}$	89
TABELA 9 – Evolução da reação de redução/precipitação do Sm	100

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema representativo da estrutura lamelar do hidrogenofosfato de zircônio cristalino. A camada idealizada na estrutura do α -Zr(HPO ₄) ₂ relaciona a célula pseudo-hexagonal (linha tracejada) à célula monoclinica (linha sólida).....	44
FIGURA 2 – Espectro de absorção da amostra de cloretos de terras raras.	60
FIGURA 3 – Polarograma exploratório da reação de redução Eu ³⁺ a Eu ²⁺ , com velocidade de varredura de 20 mV ⁻¹	63
FIGURA 4 – Polarograma de redução de Eu ³⁺ a Eu ²⁺	64
FIGURA 6 – Célula eletrolítica para eletrodo de leito empacotado.....	67
FIGURA 7 – “Pellets” K-g preparados com grafite, KRATON® e tolueno.....	68
FIGURA 8 – Esquema da montagem utilizada nos experimentos com “pellets” K-g	69
FIGURA 9.- Redução e oxidação de Cu ²⁺ 0,2 mol.L ⁻¹ em ácido nítrico 0,1 mol.L ⁻¹ ; K-g/Pt; Pt, de -1,0 a + 1,0V(vs Ag/AgCl) e velocidade de varredura de 10 m.Vs ⁻¹	70
FIGURA 10 – Voltamograma de solução de EuCl ₃ , com contra-eletrodo de Pt e eletrodo de trabalho de K-g/Pt, de -0,6 a -0,15 V (vs Ag/AgCl) e velocidade de varredura de 10 m.Vs ⁻¹	72
FIGURA 11 –Voltamograma de solução de Eu ³⁺ a partir de mistura de cloretos de terras raras, com contra-eletrodo de Pt, eletrodo de trabalho K-g/Pt, variando	

o potencial de $-0,7$ a $0,15$ V (vs Ag/AgCl) e velocidade de varredura de 10 m.Vs ⁻¹	73
FIGURA 12 – Polarograma da solução de Eu^{3+} contatada com resina impregnada com TBP	75
FIGURA 13 – Polarograma da solução de Eu^{3+} contatada com resina Duolite C433	76
FIGURA 14 – Polarograma da solução de Eu^{3+} contatada com resina Duolite C436.	77
FIGURA 15 – Polarograma da solução de Eu^{3+} contatada com resina Duolite C467.	77
FIGURA 16 – Polarograma do Eu^{3+} em solução de cloretos mistos de TR	78
FIGURA 17 – Polarograma de Eu^{3+} depois de 5 min de contatação com ZrP	79
FIGURA 18 – Polarograma de Eu^{3+} depois de 15 min de contatação com ZrP	79
FIGURA 19 – Espectro de absorção do SmCl_3	82
FIGURA 20 – Detalhe do espectro de absorção do EuCl_3	82
FIGURA 25 - Montagem utilizada na redução/precipitação do európio.	86
FIGURA 27 –Espectro da solução após separação do Sm	88
FIGURA 28 – Reação de redução de Sm^{3+} e precipitação do sulfato de samário	90
FIGURA 29 – Fim da reação de redução/precipitação do samário	91

FIGURA 30 – Precipitado obtido na reação, após lavagem e secagem em temperatura ambiente.....	92
FIGURA 31 – Espectros de absorção da amostra (1) e de Sm padrão em meio clorídrico	92
FIGURA 32 – Espectros de absorção da amostra 1 e do Eu padrão em meio clorídrico	93
FIGURA 33 – Espectros de absorção da amostra 1 e do Gd padrão em meio clorídrico	93
FIGURA 34 – Espectros de absorção das amostras 1 e 2, em meio clorídrico	94
FIGURA 35 - Espectros de absorção das amostras 1, 2 e do Eu padrão em meio clorídrico	95
FIGURA 36 -Espectros de absorção das amostras 1, 2 e do Sm padrão em meio clorídrico	95
FIGURA 37 a – Relatório da análise por fluorescência de raio-X.	97
FIGURA 37 b – Relatório da análise por fluorescência de raio-X	98
FIGURA 38 – Espectro do precipitado de Sm obtido na reação de eletro-redução/precipitação.....	101
FIGURA 40 – TGA do sulfato de samário recuperado	103
FIGURA 41 – Esquema do processo de separação de samário e európio por eletro-redução/precipitação a partir de óxidos mistos de TR	106

1 Introdução

Terras raras designa um grupo de 17 elementos com propriedades químicas semelhantes: escândio, ítrio e os 15 elementos seguintes chamados de lantanídeos: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprosio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio. São encontrados na natureza geralmente na forma de óxidos e a aparência terrosa destes óxidos deu origem à expressão terras raras (TR), com exceção do promécio que é produto de fissão (artificial). Na realidade a ocorrência destes elementos na natureza não é rara, pois, se comparados a outros elementos, representam um quarto dos metais encontrados na crosta terrestre. Como ilustração, na crosta terrestre túlio apresenta uma concentração de 0,5 ppm, lutécio de 0,8 ppm, prata de 0,07 ppm e bismuto 0,008 ppm.¹

As terras raras são encontradas agrupadas a alguns minerais devido à semelhança de suas propriedades químicas. Os principais minerais que as contêm são a monazita (fosfato de TR), bastnaesita (fluorcarbonato de TR) e xenotima (fosfato de TR). As maiores reservas de terras raras situam-se na China, Estados Unidos, Austrália, África do Sul, Índia, Tailândia, Malásia, Indonésia, Coreia do Sul e Brasil. Estados Unidos, França, Japão, Alemanha e China dominam a tecnologia da separação dos elementos de terras raras (ETR). No contexto mundial as reservas brasileiras são pequenas, representando menos de 1% do total porém, da monazita ((Ce, Y)PO₄) são derivadas 52% das TR usadas no mundo e os principais produtores deste mineral são China, Índia, Austrália, Malásia e Brasil (até 1995).²

Os lantanídeos têm aplicações bastante diversificadas, em função de suas propriedades, decorrentes das configurações eletrônicas peculiares (o preenchimento gradual do orbital 4f modifica as propriedades físico-químicas). Por sua grande importância científica e tecnológica, esse grupo de elementos é considerado estratégico pelas grandes potências mundiais.

O uso de terras raras em larga escala teve início com a patente de Welsbach em 1903 de uma mistura pirofórica de 70 % de *mischmetal* (liga metálica de TR com 98 % de pureza) e 30% de ferro. A industrialização das TR teve início com a fabricação de camisas de lampião e o *mischmetal* utilizado, até hoje, como pedra de isqueiros.

Hoje, as TR estão presentes na produção de superligas, nos vidros especiais (lentes ópticas, fibras óticas, etc.), pigmentos, cerâmicas avançadas, ímãs permanentes, lasers especiais, TV a cores, lâmpadas fluorescentes, refrigeradores, catalisadores, polimerização de olefinas, produção de titânio, espectroscopia, tratamento de câncer (Sm), ressonância magnética nuclear, levitação magnética (trem bala), biorrotulação (Eu e Tb), barras de controle de reatores nucleares, etc.³ Na última década movimentavam um mercado de aproximadamente US\$ 2 bilhões por ano.

A dificuldade na separação e seu baixo teor na composição das TR faz com que o európio seja um de seus elementos mais caros, embora seja usado em muitos produtos comuns de consumo. Tanto na monazita, na bastnaesita quanto nas argilas portadoras de TR adsorvidas sob forma iônica em sua superfície (sul da China), a fração de Eu fica entre 0 e 2%. O Eu é usado como ativador de fósforo para produzir a cor vermelha nas telas e monitores, como componente de materiais para a fabricação de equipamentos de laser, como absorvedor de nêutrons no controle de reatores nucleares (isótopos 151 e 153) e na composição de ligas metálicas.

O samário tem uma concentração média na crosta terrestre de 6 mg por quilo, quase cinco vezes maior que o európio. É usado como catalisador para certas reações orgânicas (destilação do etanol, por exemplo), em ligas pirofóricas para a fabricação de pedras de isqueiros, em reatores nucleares como absorvedor de nêutrons, como componente na fabricação de equipamentos de iluminação e projeção da indústria cinematográfica, na liga com cobalto para a produção de ímãs permanentes. Os compostos inter-metálicos $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e SmCo_5

têm a maior resistência conhecida à desmagnetização e são principalmente necessários quando são usadas altas temperaturas ou em equipamentos eletrônicos onde tamanho e espaço são fatores limitantes, como em relógios eletrônicos, equipamentos aeroespaciais, tecnologia de microondas, fones de ouvido, entre outros usos. O ^{153}Sm , associado a um agente fosfonado, é um radiofármaco produzido pelo IPEN e usado para atenuar sensivelmente a dor crônica em casos de câncer ósseo, tratamento já coberto pelo Sistema Único de Saúde (SUS).

O estado trivalente é característico para todas as TR, formando óxidos do tipo R_2O_3 , parecidos com os óxidos dos elementos alcalinos terrosos, como CaO e BaO , absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos, respectivamente. Os hidróxidos, $\text{R}(\text{OH})_3$, são compostos definidos, com estrutura hexagonal e não apenas óxidos hidrosos. São muito semelhantes quanto ao tamanho e propriedades químicas, o que torna a separação de seus elementos um processo muito difícil⁴.

Os métodos clássicos de separação, com base nas pequenas diferenças em suas propriedades químicas e físicas, são: cristalização fracionada, precipitação fracionada, oxidação/redução química seletiva, processos térmicos, extração por solvente e troca iônica, todos com adição de reagentes químicos e gerando um grande volume de efluentes.⁴

Nas últimas décadas o aumento da população humana e o progresso tecnológico tiveram como resultado sérios problemas de poluição e degradação ambiental. A ciência e a tecnologia ambiental surgiram a partir da necessidade de controle da poluição, tratando os resíduos antes de serem lançados no meio ambiente e reduzindo, ou mesmo evitando, a geração destes.

Dentro desta ciência ambiental, resíduo ou refugo é definido como qualquer substância ou material que emana de um processo e que não é usado em outro. Os resíduos perigosos podem ser classificados de acordo com suas

fontes ou características: inflamabilidade, toxicidade, corrosividade, reatividade química ou atividade biológica.⁵

No caso das espécies inorgânicas, destacam-se os metais, os semi-metais e alguns ânions. As principais fontes de espécies inorgânicas são os refugos industriais de processos como eletrodeposição, processamento de combustível nuclear, fotografia, baterias, produção e recuperação de catalisadores e outros procedimentos como a extração, produção, tratamento, decapagem, limpeza, acabamento, recuperação e refinamento de metais.

Atualmente, a eletroquímica encontra grande aplicação nos processos de síntese e de separação de materiais, como um agente redox, evitando, assim, a introdução de diferentes reagentes químicos e recuperando seletivamente os materiais de interesse. A vantagem inerente é sua compatibilidade com o meio ambiente, especialmente por que seu principal reagente, o elétron, pode ser considerado como um “reagente limpo” quando comparado com a técnica química convencional que utiliza amálgamas de zinco e mercúrio, extremamente tóxicos, como agentes redutores na separação de európio e samário de outros ETR. Esta técnica engloba o tratamento dos efluentes, dos rejeitos e o desenvolvimento de novos processos ou produtos com efeitos menos nocivos, normalmente denominados processos integrados de proteção ambiental, que inclui a reciclagem de materiais de valor e substituição dos processos geradores de rejeitos por uma tecnologia eletroquímica limpa, com pouca ou nenhuma geração de rejeito.

Sabe-se que o método eletroquímico para a redução do Eu e do Sm (em potenciais diferentes e ambiente desaerado, no caso do Sm) pode ser usado efetivamente para a sua separação das demais terras raras. A redução em catodo sólido de grafite foi estudada por Atanasyan & Seryogin.^{6,7}

Entretanto, a remoção eletrolítica e a recuperação dos íons metálicos de soluções diluídas requerem outras etapas e processos químicos que

adicionam ao sistema reagentes mais complexos, encarecendo o projeto e gerando um rejeito final mais difícil de ser tratado.

2 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um novo processo para a separação dos elementos das terras raras, európio e samário a partir de uma mistura de óxidos contendo também ítrio, térbio, gadolínio e neodímio, baseando-se nos estados de oxidação +3 e +2 do Eu e Sm, por redução catódica. A amostra estudada é uma mistura de óxidos de terras raras resultante de um processo desenvolvido no IPEN de separação do lantânio a partir de carbonatos mistos de TR provenientes da monazita brasileira, adquirida da antiga NUCLEMON, São Paulo.

Pretende-se, ainda, obter um processo com número reduzido de etapas, o que contribuiria na redução de custos, já que na utilização de métodos eletrolíticos os custos são maiores devido ao consumo de energia.

Alguns processos são inicialmente propostos:

- ❑ Leito empacotado eletroquímico com resina de troca iônica
- ❑ Leito empacotado com resina impregnada com solvente
- ❑ Leito empacotado eletroquímico com trocador inorgânico
- ❑ Eletrodo metálico e precipitação seletiva

É de grande importância o domínio de tecnologia de separação e recuperação dos elementos das TR, uma vez que o Brasil apresenta grandes

recursos, podendo ocupar no futuro uma posição importante na produção mundial.

Além disso, o interesse neste processo é ainda maior para o IPEN-CNEN/SP, que poderia se beneficiar com esta tecnologia e produzir Eu e Sm para as diferentes áreas que os utilizam em suas pesquisas.

3 Levantamento bibliográfico

3.1 As Terras Raras

A primeira grande fonte mundial desses elementos foi encontrada no Brasil. A exploração das areias monazíticas, localizadas nas praias de Cumuruxatiba-Bahia, começou em 1886, para atender à demanda por produção de mantas incandescentes de lampiões a gás. O país foi o maior produtor mundial da indústria mineira de terras raras até 1915, quando passou a alternar essa posição com a Índia durante 45 anos. Ainda assim, o país deixou de lado a produção dos concentrados de terras raras em 1995, quando produziu 110 toneladas de óxidos. Em 2004, a empresa Indústrias Nucleares do Brasil (INB) produziu 731 toneladas de terras raras, contidas em areias monazíticas, com baixos teores, para estoque e eventual exportação. Isso não significa que os estudos científicos e tecnológicos sobre o tema estejam abandonados. A INB volta a defender a concentração de esforços e investimentos na prospecção das terras-raras, o que pode significar um avanço tecnológico inestimável para o Brasil. Esse trabalho de prospecção está sendo desenvolvido pelo Centro de Gestão de Estudos Estratégicos (CGEE), que realiza estudos mais aprofundados para verificar a possibilidade de reinserção do Brasil no mercado internacional de terras raras. Os especialistas priorizam entre outras, uma reserva significativa em Catalão (GO), a cerca de 150 km de Brasília. A jazida recebeu o nome de Córrego do Garimpo e tem reservas potenciais de 30 milhões de toneladas de minério de monazita com teor médio de 7,56% de óxidos de terras raras (OTR). Outra reserva de destaque no Brasil é a Mina do Pitinga, em Presidente Figueiredo (AM). Trata-se de uma das maiores reservas de xenotima do mundo, com 20.000 toneladas de óxidos de terras raras. A xenotima está sendo estocada como subproduto da produção de cassiterita na região.⁸

Segundo estudos do Centro de Tecnologia Mineral, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CETEM/CNPq), as reservas brasileiras de terras raras têm a seguinte classificação:

- em produção: aluviões auríferos marinhos no Rio de Janeiro e Bahia;
- com viabilidade econômica para extração: aluviões auríferos fluviais de Pitinga/AM (como subproduto de estanho, zircônio e tântalo-nióbio) e do Rio Sapucaí/MG (como subproduto de zircônio, titânio e ouro); solos lateríticos de Tapira/MG (subproduto de titânio) e aluviões marinhos na Bahia, Ceará e Piauí (monazita como subproduto da ilmenita, zirconita e rutilo);
- sem definição sobre extração econômica, sendo as terras raras como produto principal: Córrego do Garimpo, Catalão/GO, Morro do Ferro, Poços de Caldas/MG, “Área Zero”, Araxá/MG e Mato Preto/PR;
- outras ocorrências, tendo terras raras como subprodutos, ainda não pesquisadas.

A INB detém, aproximadamente, 39.000 t em reservas medidas e indicadas. Essas reservas, aprovadas pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), estão distribuídas nos Estados do Rio de Janeiro (24.570 t), Espírito Santo (4.136 t) e Bahia (10.186 t). As reservas medidas e indicadas da empresa SAMITRI (S.A. Mineração da Trindade) somam cerca de 40.000 t, assim distribuídas: Minas Gerais (Projeto Sapucaí, São Gonçalo do Sapucaí, 24.396 t), Espírito Santo (Projeto Sudeste, Linhares, 11.372 t) e Bahia (Projeto Sudeste, Belmonte, 3.481 t). A empresa Mineração Terras Raras informou ao DNPM um volume de reservas de TR da ordem de 6.000.000 t, com teor médio de 0,5% de R_2O_3 , indicando o montante de 30.000 t de metal contido em reserva indicada.⁸

No contexto mundial, as reservas brasileiras representam menos de 1% do total. A China possui 57,7% das reservas mundiais de terras raras e tem como sua principal fonte a bastnaesita, que ocorre como subproduto do minério de

ferro, em minas localizadas na Mongólia. Em seguida, aparecem a Rússia com 18,7% e os Estados Unidos da América com 12,4% (2005), cuja principal reserva de terras raras, também proveniente de bastnaesita, está localizada na Califórnia. As reservas oficiais, mundialmente conhecidas, cerca de 113 milhões de toneladas, continuam sendo insuficientes para a demanda do mercado global.

A variação da reserva e da produção mundial de terras raras pode ser acompanhada na TAB.1 (2000-2001) e TAB.2 (2003-2004):

TABELA 1 – Reservas e produção mundial de TR (2001)

Discriminação	Reservas (10³ t)		Produção (t)		
	2001 ^(p)	%	2000 ^(p)	2001 ^(r)	%
Brasil	109	0,1	-	-	-
África do Sul	400	0,4	-	-	-
Austrália	5.800	5,1	-	-	-
Canadá	1.000	0,9	-	-	-
China	48.000	42,6	73.000	75.000	88,0
Estados Unidos	14.000	12,4	5.000	5.000	5,8
Índia	1.300	1,1	2.700	2.700	3,2
Malásia	35	0,00	450	450	0,5
Rússia	21.000	18,7	2.000	2.000	2,4
Sri Lanka	13	0,00	120	120	0,1
Outros Países	21.000	18,7	-	-	-
TOTAL	112.657	100,0	83.270	85.270	100,0

Fonte: DNPM/DIRIN, INB-Indústrias Nucleares do Brasil SA, SAMITRI-SA Mineração da Trindade, Mineração Terras Raras Ltda. e Mineral Commodity Summaries - 2001.

Nota:

(1) principalmente reservas medidas e indicadas (depósitos monazíticos) aprovadas pelo DNPM/MME.

(-) dado nulo (...) dado não disponível (0,00) menor que a unidade de referência

(r) revisado (p) dados preliminares

TABELA 2 – Reservas e produção mundial de TR (2005).

Discriminação	Reservas (10³ t)		Produção (t)		
	2004 ^(p)	%	2003 ^(r)	2004 ^(p)	%
Brasil	44(1)	0,06	-	731	0,7
Tailândia	...	0,00	2.200	2000	2,0
Austrália	5.800	3,8	-	-	-
China	89.000	57,7	92.000	95.000	92,5
Estados Unidos	14.000	9,1	5.000	-	-
Índia	14.000	0,8	2.700	2.700	2,6
Malásia	1.300	0,04	250	250	0,3
Rússia	21.000	13,6	2000	2.000	1,9
Outros Países	23.000	14,9	-	-	-
TOTAL	154.179	100,0	104.150	102.681	100,0

Fonte: DNPM/DIDEM, INB-Indústrias Nucleares do Brasil SA, Mineração Terras Raras Ltda,Cia. Vale do Rio Doce e Mineral Commodity Summaries - 2005.

Nota:

(1) principalmente reservas medidas e indicadas (depósitos monazíticos), com metal contido, aprovadas pelo DNPM/MME.

(-) dado nulo (...) dado não disponível (0,00) menor que a unidade de referência

(r) revisado (p) dados preliminares

A Unidade de Tratamento Físico de Minérios em Buena, da INB, localizada no município de São Francisco de Itabapoana/RJ, tem capacidade de produção primária de 5.000 t/mes de concentrado de minerais pesados. A unidade de tratamento secundário da Usina produziu, em 2001, 6.129 t de ilmenita, 9.090 t de zirconita e 591 t de rutilo. Não houve beneficiamento de monazita (mineral de terras raras mais tório). Providenciado para estoque, foi obtido o subproduto ílmeno-monazítico, para posterior processamento e produção de monazita, para atender a demanda da Unidade de Tratamento Químico da Monazita em Caldas/MG. Essa unidade encontra-se pronta para entrar em operação, assim que for liberada pelos órgãos ambientais. Sua capacidade nominal será de 1.560 toneladas/ano de solução de cloreto de lantânio e 360 toneladas/ano de hidróxido de cério. Ainda em Buena, encontra-se paralisada a

unidade piloto de extração por solvente que, de 1993 a 1996, produziu óxido de terras raras em elevados graus de pureza para comprovar a eficácia de sua tecnologia. Atualmente, o IEN dá prosseguimento às pesquisas já iniciadas.²

O Brasil importou em 2001, principalmente, compostos químicos (óxidos cérico e de praseodímio, cloretos e outros compostos) e manufaturados (ligas de cério, ferro-cério e outros metais de terras raras), que demandaram cerca de US\$ 10.3 milhões e, em 2004, US\$ FOB 6,582 milhões. Os principais países fornecedores de manufaturados são China (56%), EUA (37%), Bulgária (3%), México (2%) e Bélgica (1%). Os compostos químicos foram importados, principalmente, da China (88%), França (7%), EUA (2%), Áustria (1%) e Reino Unido (1%).²

A participação brasileira no mercado internacional foi registrada com 353 t de manufaturados de terras raras (principalmente ferrocério e outras ligas pirofosfóricas), resultando num montante de US\$ 828 mil, em 2001 e de US\$ FOB 745 mil em 2004. É necessária autorização da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) para exportação de terras raras e monazita, por conterem material radioativo (tório e urânio, principalmente). Com a liderança do mercado internacional, a China exporta cerca de 70% da sua produção anual de terras raras.

Os produtos chineses continuam em franca expansão no mercado mundial. Internamente, aquele país consome cerca de 15.000 t (óxido contido de terras raras), tendo como principais consumidores os setores de metalurgia, petróleo, química e cerâmica.²

A concorrência chinesa, que tem trabalhado com baixos preços no que se refere a compostos de terras raras, continua inibindo a fabricação nacional de diversos produtos. Conseqüentemente, o consumo interno vem sendo suprido pelas importações. Empresas que utilizavam a matéria-prima da INB (sucessora da NUCLEMON) - Cia. Industrial Fluminense (CIF), Corona e Colibri pararam a produção de derivados de terras raras.

Segundo informações fornecidas pela INB², está prevista a elaboração de estudo de viabilidade para verificação da conveniência da implantação de uma unidade industrial para a produção de óxidos individuais de terras raras em elevados graus de pureza, cuja tecnologia foi desenvolvida em conjunto com o Instituto de Engenharia Nuclear (IEN).

Segundo pesquisadores do CETEM/CNPq⁸, o mercado de terras raras continua ávido e atuante. Indicadores revelam que as melhores alternativas encontram-se em fontes secundárias, como o estanho e nióbio. Segundo o Grupo de Pesquisa Terras Raras daquele centro tecnológico, as terras raras têm na atualidade grande importância em função das múltiplas, variadas e crescentes aplicações da indústria de alta tecnologia: eletroeletrônica, óptica, cerâmica, nuclear, petroquímica e automobilística. O grande impulso verificado na utilização desses elementos em materiais de alta tecnologia e sua crescente aplicação devem-se ao desenvolvimento da tecnologia de extração por solventes, que viabilizou a produção em escala comercial.

3.2 Classificação dos elementos

Os elementos de terras raras pertencem ao grupo III-B da tabela periódica, envolvendo os elementos químicos de número atômico situado entre 57 e 71. O termo “terras raras” é utilizado, erroneamente, somente porque as terras raras e seus óxidos apresentam aspecto terroso e por terem sido considerados raros na natureza. Os elementos de terras raras, apesar do nome, encontram-se amplamente distribuídos na crosta terrestre, porém em pequenas concentrações. As terras raras são classificadas em dois grupos: o primeiro denominado elementos leves das terras raras ou grupo do cério, e o segundo referindo-se aos elementos pesados das terras-raras ou grupo do ítrio. Ao primeiro grupo pertencem os elementos químicos com número atômico situado entre 57 e 63. O segundo é constituído pelos elementos com número atômico entre 64 e 71. Essa classificação foi estabelecida em razão das diferenças em suas propriedades químicas. O grupo dos elementos leves é formado por lantânio, cério,

praseodímio, neodímio, promécio, samário e európio. No grupo dos elementos pesados, encontram-se: gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio. O ítrio e o escândio, de números atômicos 39 e 21, respectivamente, também são considerados dentro do grupo dos elementos pesados das terras raras, dado que possuem propriedades químicas semelhantes às dos outros elementos do grupo e também por ocorrer na natureza associado às terras raras. Na TAB.3 são apresentados os 17 elementos que compõem as terras raras, sua simbologia e seu número atômico.

TABELA 3 - Elementos de terras-raras.⁸

Elementos de TR Leves	Símbolo	Nº Atômico	Elementos de TR Pesados	Símbolo	Nº Atômico
Lantânio	La	57	Gadolínio	Gd	64
Cério	Ce	58	Térbio	Tb	65
Praseodímio	Pr	59	Disprósio	Dy	66
Neodímio	Nd	60	Hólmio	Ho	67
Promécio	Pm	61	Érbio	Er	68
Samário	Sm	62	Túlio	Tm	69
Európio	Eu	63	Itérbio	Yb	70
			Lutécio	Lu	71
			Ítrio	Y	39
			Escândio	Sc	21

A química das TR é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Como consequência de sua configuração eletrônica, as propriedades físicas e químicas dos ETR são muito semelhantes. Todos os átomos neutros possuem a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável no nível 4f, com exceção do La. Porém, nos íons trivalentes é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$) e a configuração eletrônica destes pode ser representada por: $[Xe]4f^n5d^{(0-1)}6s^2$, onde pode-se ver que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p, 5d e $6s^{(3-7)}$.

Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as TR são altamente eletropositivas e seus compostos trivalentes são essencialmente iônicos, pois os orbitais 4f estão na parte interna do átomo, têm extensão radial limitada e não participam efetivamente das ligações¹. Todos os lantanídeos (Ln), Y e Sc, formam cátions trivalentes (R^{3+}), mais estáveis termodinamicamente. Este estado de oxidação depende da configuração eletrônica e do balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. Alguns lantanídeos podem apresentar os estados +2 e +4 (R^{+2} e R^{+4}), mas, estes íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes⁴.

Sc, Y e La formam somente íons R^{3+} , pois a retirada de três elétrons conduz à configuração de gás nobre. Semelhantemente Gd e Lu formam apenas cátions R^{3+} .

Os íons R^{2+} e R^{4+} mais estáveis são formados pelos elementos que podem apresentar as configurações $4f^0$ (como é o caso do Ce^{4+}), $4f^7$ (Tb^{4+} e Eu^{2+}) e $4f^{14}$ (Yb^{2+}). O samário também tem um estado divalente, no qual a configuração é $4f^6$.

Um destaque importante no comportamento espectroscópico das terras raras é a existência dos fenômenos de luminescência ou fluorescência de certos íons, especialmente Eu e Y, quando usados como ativadores em óxidos, silicatos e outros “fósforos”. Fósforos dopados com Eu^{3+} são usados em tubos de TV. Alguns ânions de complexos orgânicos das TR apresentam a mesma atividade de laser, como é o caso do íon $/Eu\text{-betadiketona}_4/^-$.⁴

Vários dos lantanídeos apresentam-se como íons coloridos e o aparecimento da cor é devido às transições f-f. Interessante é observar que a seqüência das cores se repete em duas séries, La a Gd e Lu a Gd e, como consequência das transições f-f, virtualmente as cores são independentes do ambiente dos íons. A TAB.4 abaixo mostra a relação de cores:

TABELA 4 - Observação visual das cores das TR ⁴

ÍONS	COR	ÍONS	COR
La ³⁺	Incolor	Gd ³⁺	Incolor
Ce ³⁺	Incolor	Tb ³⁺	Levemente róseo
Ce ⁴⁺	Vermelho, laranja	Dy ³⁺	Amarelo
Pr ³⁺	Verde	Ho ³⁺	Amarelo
Nd ³⁺	Avermelhado	Er ³⁺	Avermelhado
Sm ³⁺	Avermelhado	Tm ³⁺	Verde
Sm ²⁺	Avermelhado	Yb ³⁺	Incolor
Eu ³⁺	Levemente róseo	Lu ³⁺	Incolor
Eu ²⁺	Amarelo róseo	Y ³⁺	incolor

Os elementos das TR apresentam o fenômeno “contração lantanídica”, a qual consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento de número atômico. Assim, La tem o maior e Lu tem o menor raio iônico. Este efeito se reflete nas propriedades dos átomos e íons de acordo com as conhecidas leis químicas e é tipificado por um decréscimo gradual na atividade dos metais, um decréscimo na basicidade dos íons trivalentes, o que torna possível a separação dos elementos por métodos de fracionamento, e um aumento na estabilidade dos complexos. Elementos adjacentes da série podem diferir tão pouco em suas propriedades químicas, que eles virtualmente não permitem uma distinção pelos meios químicos comuns; contudo, as diferenças em propriedades de um extremo ao outro da série (La-Lu) é quase substancial.

Os lantanídeos são classificados como ácidos duros pelos conceitos de Pearson (íons metálicos que incluem os alcalinos, alcalinos terrosos, íons metálicos de alto grau de oxidação, espécies de baixa eletronegatividade e tamanho pequeno) e por isso coordenam-se preferencialmente com bases duras, (espécies que doam elétrons, possuem alta eletronegatividade e baixa polarizabilidade), especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores (SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻). As TR mais leves são

quantitativamente precipitadas por oxalato de amônio em solução levemente ácida; contudo, os elementos mais pesados mostram tendência cada vez maior de complexos solúveis¹. Na redução via sal fundido e no eletrodo gotejante de Hg as TR, exceto Yb, Sm e Eu, são reduzidas diretamente ao metal. As três exceções mostram os estados divalentes. O método polarográfico é o mais satisfatório para a determinação de baixas concentrações de Eu e a espectrofotometria é bem definida para a análise do Sm, a 402 nm de comprimento de onda.

3.2.1 Minerais de uso industrial

Os elementos de terras raras podem ser encontrados como constituintes das rochas carbonatíticas, granitos, pegmatitos e em rochas silicatadas, em concentrações que variam de 10 a 300 µg/g. Podem também ser encontradas formando mais de 250 diferentes espécies minerais. Desse total, 55 minerais são mais ou menos comuns, enquanto que a maioria das espécies é muito escassa. Entre os minerais de terras-raras que apresentam interesse econômico podem ser mencionados: monazita, bastnaesita, xenotima, gadolinita, allanita, loparita, euxenita e apatita⁸.

Aproximadamente 95% dos OTR são obtidos a partir de três minerais: *monazita*, *bastnaesita* e *xenotima*. Os dois primeiros são os principais portadores dos elementos leves das terras raras e a xenotima é a principal fonte de ítrio e de outros elementos que compõem a fração pesada das terras raras. Na atualidade, principalmente esses três minerais são aproveitados para a produção de elementos de terras raras. Na TAB. 5 apresenta-se a composição percentual em terras raras e tório de cada um deles.

Tabela 5 - Composição percentual das TR e Th nos principais minerais ⁸

elemento	monazita	basnaesita	xenotímio
La	23	32	-
Ce	46	50	-
Pr	5	4	-
Nd	19	13	-
Pm	-	-	-
Sm	3	0,5	1,2
Eu	0,1	0,1	0,01
Gd	1,7	0,15	3,6
Tb	0,16	-	1,0
Dy	0,5	0,12	7,5
Ho	0,009	-	2,0
Er	0,13	-	6,2
Tm	0,01	-	1,27
Yb	0,06	0,015	6,0
Lu	0,006	-	0,63
Y	2	0,1	60
Sc	-	-	-
Th	9	0,1	0,5

A seguir, são apresentadas algumas informações sobre os três principais minerais portadores de terras raras ⁸:

○ **Monazita (R-PO₄)**

A monazita é um ortofosfato de terras-raras, onde predominam os elementos leves. A fórmula estrutural da monazita é R-PO₄, sendo R o grupo dos elementos de terras raras Ce, La, Nd e Sm associados ao radical fosfato. A monazita apresenta teores variáveis: 40-50% de cério, 20-36% de lantânio, 8-16%

de neodímio, 3-5% de praseodímio, 0,5-3% de samário e 0,1-3% de ítrio. O lantânio, cério, neodímio e praseodímio constituem aproximadamente 90% dos elementos de terras-raras presentes na monazita (TAB.5). Outros elementos, como o tório e o urânio, também se encontram no mineral, tornando-o radioativo. O conteúdo de tório é muito variável, podendo oscilar entre 0,1 e 30%. A quantidade de urânio pode atingir até 1,5%.

- ***Bastnaesita (R-FCO₃)***

A bastnaesita, fluorocarbonato de terras raras, contém majoritariamente os elementos da fração leve das terras-raras. A sua fórmula química é $(\text{Ce,La})(\text{F,OH})\text{CO}_3$. Esse mineral apresenta teores variáveis de elementos de terras-raras: 40-54% de cério, 25-40% de lantânio, 8-16% de neodímio e 3-5% de praseodímio. A bastnaesita apresenta uma distribuição desses elementos similar à monazita; porém, o conteúdo de tório é menor, normalmente inferior a 0,1%. É uma das mais importantes fontes de terras-raras, tanto pelas suas reservas como pelos seus teores.

- ***Xenotima (YPO₄)***

A xenotima é um fosfato de ítrio e outros elementos da fração pesada das terras raras, apresentando teores variáveis desses elementos, 40-69% de ítrio, 4-19% de itérbio, 4-14% de érbio, 5-14% de disprósio e 1-8% de gadolínio. É a mais importante fonte de ítrio, apresentando em média um teor de 60% (TAB.5). A xenotima ocorre associada usualmente à monazita, porém, em quantidades menores que essa. Entre suas mais importantes propriedades físicas, pode-se mencionar que é mais fortemente magnético que a monazita, fato que permite sua separação por métodos magnéticos.

3.2.2 Reservas mundiais

Estima-se que as reservas totais de minérios de terras raras (medidas e indicadas) sejam de 112,6 milhões de toneladas. Desse total, a China possui mais

do 40%, sendo que a maior parte encontra-se no depósito de Baiyun Ebo (bastnaesita). A Rússia é apontada como o país que possui a segunda maior reserva (18%), composta em sua maioria por loparita e apatita. Os EUA ocupam o terceiro lugar, com 12,4%, sendo que as maiores reservas de bastnaesita encontram-se em Mountain Pass, Califórnia. Seguem-se depois Austrália (5,1%), Índia (1,2%), Canadá (<1%), África do Sul, Brasil, Malásia, Sri-Lanka, Tailândia, Zaire e outros países². Os elementos de terras raras são amplamente utilizados na obtenção de produtos de alta tecnologia, indústrias metalúrgicas, cerâmicas, vidros, iluminação, eletrônica, química, fabricação de supermagnetos, dispositivos nucleares, indústria automotiva, entre outras.

Para suas diversas aplicações, somente uma pequena parte das indústrias é grande consumidora de terras raras. A grande maioria consome pequenas quantidades. O maior consumo (99%) é para terras raras não separadas, e somente 1% do total é usado como elementos individuais. A distribuição percentual dos setores industriais que consomem terras raras é: catalisadores para petróleo (36%), metalurgia (31%), vidro/cerâmica (30%) e outros usos (3%).

3.2.3 Mercado internacional

No âmbito internacional^{2,9}, a produção de terras raras e seus derivados tem despertado enorme interesse comercial em diversas empresas do setor, fato concretizado através do investimento de capitais para a colocação em operação de várias usinas de extração por solvente, embora as tendências demonstrem uma diminuição dos preços, provocada pelo aumento da produção. Por causa dos baixos preços praticados por parte da China, a maior produtora de terras raras e possuidora dos maiores depósitos do mundo, os principais produtores se uniram com esse país para manter o controle dos preços. Os países produtores formaram uma espécie de cartel, logrando a equiparação dos preços no mercado internacional. Contudo, observa-se que, dentro desse contexto, a demanda de alguns compostos de terras raras tem crescido nos últimos anos. O consumo de

cério, por exemplo, tem aumentado. Por causa disso, algumas usinas, como a MolyCorp, têm expandido suas instalações e duplicado sua produção de cério puro, triplicado sua produção de neodímio e duplicado a produção de óxido de ítrio puro e ítrio metálico. A Rhône-Poulenc instalou uma terceira usina, na Austrália, para obtenção de elementos de terras raras de elevada pureza. A expectativa é de que nos próximos anos exista um crescente aumento mundial, na demanda de terras raras, paralelamente ao surgimento de novas aplicações em altas tecnologias. Essa tendência está de fato sendo concretizada em diversos setores industriais. A General Motors Co. construiu uma usina em Indiana (EUA), que vem operando desde 1985, para a fabricação de magnetos do tipo Nd-Fe-B, utilizados em motores de automóveis. Assim, também o cério, na forma de óxido, está sendo utilizado como catalisador antipolvente. Estudos estão sendo realizados para a indústria de catalisadores, no sentido de obter um óxido de cério com características especiais, tal como elevada área superficial.

Um mercado que continua crescendo é o de magnetos permanentes à base de samário e neodímio, utilizados na fabricação de ímãs permanentes para uso em motores miniaturizados, sensores de geração de microondas e de ressonância magnética nuclear. O európio, considerado o elemento mais raro do seu grupo, apresenta um mercado em fase de crescimento, devido ao seu uso em tubos de TV coloridas e em telas de raios-X. A demanda de ítrio também deve crescer (ainda é pequena) nos próximos anos para uso na fabricação de fósforos à base de ítrio, substituindo o tório nas camisas de lâmpada.

O Japão é o maior comprador dessa matéria prima, sendo a China o seu principal fornecedor. Os Estados Unidos, um dos maiores produtores e exportadores de produtos de terras raras, perderam uma parte desse mercado para a China. Por outro lado, a tendência é que o Japão mantenha sua posição de maior mercado importador, devendo inclusive aumentar sua demanda, em função do crescimento de sua indústria eletrônica.

Segundo dados estatísticos de 1989, 96% da produção de terras raras eram destinadas a atender a indústria de catalisadores (zeólitas), metalúrgica e vidro/cerâmica, e apenas 4% às indústrias fabricantes de fósforos, magnetos,

vidros especiais e cerâmicas finas. O maior uso dos cloretos de terras raras ainda continua sendo no craqueamento de petróleo. Atualmente, existe um enorme interesse nos compostos de terras raras para fabricação de células a combustível. A expectativa nos próximos anos é que as células a combustível revolucionem a geração de energia elétrica. Prevê-se que, ainda no início deste século, 7% do total da energia elétrica do mundo sejam geradas pelas células a combustível. Em poucos anos esse campo poderá ser um importante mercado para as terras raras, principalmente os óxidos de ítrio e lantânio.

3.2.4 Expectativas para o Brasil

O Brasil apresenta um grande volume de recursos de terras raras, podendo ocupar no futuro uma posição importante na produção mundial. Do total de recursos avaliados, em torno de 29 milhões de toneladas, aproximadamente 4% correspondem às jazidas definidas como economicamente viáveis, enquanto que a maior parte permanece como reservas potenciais ou recursos².

Na atual conjuntura, a grande maioria das reservas não é aproveitada; porém, em longo prazo, elas podem transformar-se em importantes fontes para extração de terras raras, desde que métodos específicos de processamento sejam desenvolvidos para cada um desses minérios, depois de um detalhado estudo de viabilidade técnico-econômica. Atualmente, poucas jazidas teriam condições de entrar em atividade para produção comercial de terras raras, com rentabilidade. No entanto, as empresas detentoras dos direitos minerais deverão ajustar-se às atuais tendências impostas pelo mercado, que exige maior eficiência, para poder competir com os produtores internacionais, tradicionalmente a China e os Estados Unidos⁸.

Vislumbra-se que, além do consumo das terras raras em setores e/ou usos industriais consagrados (catálise, vidros, metalurgia, magnetos, cerâmicas, fósforos etc.), devem abrir-se novas aplicações: na agricultura como nutriente, na pecuária como aditivo nas rações do gado ovino para melhorar a qualidade da lã,

em ligas de alumínio/terras raras, nas cerâmicas avançadas, em ligas metálicas e aços como inibidores de corrosão.

3.2.5 Processos de separação e purificação das TR

A obtenção dos elementos de terras raras com elevado grau de pureza (mais de 99,9%) é um desafio tecnológico, provocado pelas semelhanças nas propriedades químicas. Partindo-se dos principais minérios, são usados diversos métodos para separar e purificar tais elementos¹⁰:

- Precipitação – com o uso de uma quantidade limitada de agente precipitante é feita, preferencialmente e em maior quantidade, a precipitação do composto de menor solubilidade. O precipitado conterá maior quantidade dos elementos mais pesados e, conseqüentemente, a solução obtida terá uma maior quantidade de elementos mais leves da série dos lantanídeos. Esta técnica só consegue uma separação parcial dos elementos.
- Reação térmica – aquecendo-se uma mistura de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ (solúveis) até a fusão, o nitrato menos básico se decompõe em óxido (insolúvel). O processo pode ser repetido quantas vezes for necessário para a separação desejada.
- Cristalização fracionada – a solubilidade dos sais de lantanídeos decresce do La ao Lu; assim, os sais dos elementos próximos ao Lu na série cristalizam primeiro. Por repetição do processo aumenta-se o grau de separação.
- Formação de complexos – por adição de um agente complexante como o EDTA, todos os íons lantanídeos formam complexos mas, os mais próximos ao Lu são mais estáveis por terem íons menores. Adicionando-se ácido à solução e em presença de oxalato, o

complexo menos estável irá se dissociar e precipitar na forma de oxalato, podendo ser separado. Este processo deve ser repetido várias vezes para obter-se a separação dos elementos.

- Extração por solvente – pelo fato de os íons Ln^{3+} mais pesados serem mais solúveis em solventes orgânicos que os íons mais leves e o inverso ocorrer em solventes iônicos e em água, a separação pode ser conseguida usando-se um grande número de partições num processo de fluxo contínuo em contra-corrente.
- Variação de valência – Alguns Ln^{3+} podem formar íons nos estados de oxidação +4, como o cério, e +2, como o európio, samário e itérbio. As propriedades destes íons são diferentes das dos Ln^{3+} , permitindo a separação destes elementos. O estado divalente é bem estabelecido para soluções e estado sólido para Sm, Eu e Yb. O íon mais estável em solução aquosa é o Eu^{2+} , obtido por redução do Eu^{3+} com Zn (pó ou amálgama) ou Mg; a redução de Sm é conseguida com amálgama de sódio. As principais desvantagens destes métodos são: alto consumo de agente redutor e de tempo de processo, baixo rendimento, dificuldade de purificação das soluções e a toxicidade do mercúrio.
- Cromatografia de troca iônica – método mais rápido e eficiente para a separação de lantanídeos. Quando a solução contendo os íons de terras raras é passada por uma coluna de troca iônica, estes são retidos na resina substituindo os íons de hidrogênio da mesma; a seguir estes íons retidos são eluídos da coluna de maneira seletiva por um eluente contendo um agente complexante e pH apropriado. Desta maneira é possível separar cada um dos elementos.

3.2.6 Európio

O Eu é um metal cinza-prateado, dúctil e quase tão duro quanto o ferro. É o mais reativo das terras raras, oxidando-se rapidamente quando exposto ao ar. Pertence ao grupo 3 da tabela periódica e é o sétimo elemento da série dos lantanídeos¹¹.

Características do Eu:

- Número atômico: 63
- Massa atômica: 151,964
- Configuração eletrônica: [Xe].4f7.6s2
- Classificação: metal de transição interna
- Estado físico: sólido (T=298K)
- Densidade do sólido: 5,244 g.cm⁻³
- Ponto de fusão: 1099,0 K
- Ponto de ebulição: 1800,0 K
- Potencial de equilíbrio: -0,35 V (SHE)

O crédito da descoberta deste elemento é dado à Eugene Antole Demarcay, que o separou em uma forma relativamente pura em 1901. A escassez e a química complexa do Eu foram provavelmente as causas da sua descoberta tardia, mais de quinze anos depois do isolamento do samário.

3.2.7 Samário

O Sm é um metal de brilho prateado e moderadamente estável ao ar. Pertence ao grupo 3 da tabela periódica e é o sexto elemento da série dos lantanídeos. Foi descoberto em 1879, por Lecoq de Boisbaudran no mineral samarskita e identificado por suas linhas de absorção, por espectroscopia¹¹.

Características do Sm:

- Número atômico: 62
- Massa atômica: 150,36
- Configuração eletrônica: [Xe].4f6.6s2
- Classificação: metal de transição interna
- Estado físico: sólido (T=298 K)
- Densidade do sólido: 7,353 g.cm⁻³
- Ponto de fusão: 1345,0 K
- Ponto de ebulição: 2076,0 K
- Potencial de equilíbrio: -1,55 V (SHE)

3.3 Cromatografia

3.3.1 Troca iônica

A cromatografia de troca iônica é o método geral mais importante, eficiente e rápido para a separação e purificação dos lantanídeos. Os íons são retidos em resina catiônica e eluídos de maneira seletiva.¹²

A troca iônica é, normalmente, um processo reversível onde um íon de uma solução é trocado por um íon de igual carga, ou por mais de um íon de carga menor, para atingir a equivalência, adsorvido numa partícula sólida imóvel. Este trocador iônico pode ser um zeólito inorgânico natural (silicatos de estrutura em cadeia, altamente insolúveis e porosos) ou uma resina orgânica produzida sinteticamente.

As resinas são oferecidas, no mercado, em grau padrão, cromatográfico e, o mais puro, grau analítico. Devem satisfazer os requisitos de: insolubilidade, estabilidade química, capacidade de troca iônica e difusão. Os materiais de grau padrão devem passar por um processo preliminar de regeneração para a sua limpeza.

De modo geral, a reação de troca de cátions de um metal M, de valência n, pode ser escrita como:

Esta reação é reversível, sendo que o deslocamento para a direita representa a adsorção e o deslocamento para a esquerda representa a dessorção (eluição ou regeneração) da resina.

Para o processo de troca iônica, envolvendo a substituição dos íons permutáveis da resina A_r pelos íons de mesma carga da solução B_s :

onde r = resina e s = solução, tem-se:

- Coeficiente de seletividade - K_A^B - expressa a distribuição relativa dos íons, ou seja, é uma medida direta da preferência do trocador por um íon em relação ao outro:

$$K_A^B = [B]_r [A]_s / [A]_r [B]_s \quad (3)$$

- Coeficiente de distribuição - K_d - é uma medida direta da extensão de troca pela qual o íon é removido da solução pelo trocador. K_d = relação entre a quantidade do soluto na resina/volume da resina (mL) e a quantidade do soluto na solução/volume da solução (mL)
- A capacidade de troca iônica é usualmente expressa em miliequivalentes por mL do trocador e depende do número total de grupos de íons ativos por unidade de massa do material trocador.

Os resultados das operações de troca iônica são influenciados pela variação do pH, do solvente ou do eluente, da temperatura, da natureza da resina, do tamanho da partícula, da vazão de escoamento do eluente, do tamanho da coluna e, principalmente, da relação altura/diâmetro da coluna.

A troca iônica é um fenômeno de difusão e se processa em cinco estágios⁴:

1. Difusão do meio da solução até a superfície da resina
2. Difusão através da resina até os pontos de troca (grupos funcionais)
3. Reação de troca (processo químico)
4. Difusão do íon trocado da resina até a superfície

5. Difusão da superfície da resina para o interior da solução

As forças de adsorção ou de afinidade entre os íons e a resina obedecem às leis de troca que, para soluções diluídas em temperatura ambiente podem ser resumidas como⁴:

- O potencial de troca iônica aumenta com o aumento da valência do íon a ser trocado.
- Para uma dada valência, o potencial de troca aumenta com o número atômico.
- A afinidade de adsorção aumenta com a força do trocador e eletrólito. Assim, em ordem crescente, as resinas catiônicas: sulfônicas > carboxílicas > fenólicas; as resinas aniônicas, com relação ao ácido: ácido fosfórico > ácido sulfúrico > ácido clorídrico > ácido nítrico > ácido acético > fenol.

3.3.2 Cromatografia de extração

A adsorção seletiva é um método que tem sido desenvolvido para se obter sistemas de separação com uma seletividade mais eficiente. Novos agentes extratores complexantes de metais e a troca iônica com absorbantes poliméricos são exemplos desta tecnologia¹³⁻²¹. Estes sistemas combinam as características da troca iônica com a extração líquido-líquido e resultaram na obtenção das resinas impregnadas com solventes - SIR (ou EIR – extractant-impregnated resin). Tais resinas são obtidas pela simples imobilização de um agente extrator em uma resina polimérica sólida com grande área superficial. As resinas impregnadas aliam a vantagem das resinas de troca iônica para processar soluções muito diluídas com a seletividade e alta razão de distribuição dos agentes extratores dissolvidos em uma fase orgânica líquida, num equipamento simples e de fácil operação²². Na troca iônica com resina impregnada a perda de agente extrator

para a fase aquosa é evitada, pois este é anexado por ligações covalentes ao polímero orgânico insolúvel.²³ Embora o custo inicial deste reagente polimérico possa ser relativamente alto, a possibilidade de reciclagem deste polímero e a recuperação de elementos caros e difíceis de serem separados tornam o processo economicamente viável a médio e longo prazo. O desenvolvimento e aplicação destes sistemas é usado para fins analíticos e em processos de separação e recuperação na hidrometalurgia.

O fosfato de tri-n-butila (TBP) é um dos extratores tecnologicamente mais importantes desde 1954, quando foi utilizado pela primeira vez na extração do urânio e plutônio nas instalações de reprocessamento do combustível nuclear irradiado. Até então era utilizado somente na fabricação de polímeros. Exibe uma boa estabilidade em meios ácidos e apresenta uma recuperação seletiva e praticamente quantitativa de actínídeos tetra e hexavalentes, deixando no efluente os tri e pentavalentes²⁴. O uso de TBP é restrito à extração de meios nítricos e clorídricos²⁵. Todos os procedimentos de extração com solventes desenvolvidos até hoje, para a separação de U/Pu, provenientes das soluções nítricas do tratamento do combustível nuclear irradiado, baseiam-se na redução do Pu(IV) a Pu(III), forma pouco extraível pelo TBP. Comparando-se os espectros da série dos actínídeos com os da série dos lantanídeos, verifica-se uma semelhança entre os íons trivalentes e, assim, a mesma técnica pode ser usada para ambas as séries.²⁶

3.3.3 Trocadores inorgânicos - ZrP

O α -fosfato de zircônio(IV) é um dos membros mais estudados da família dos sólidos ácidos lamelares ou bidimensionais, que se caracterizam pelo fato de os átomos que os constituem, ligados por forças de natureza covalente, estarem arrançados de modo a formar camadas ou lamelas, possibilitando que íons, átomos ou moléculas entrem no espaço interlamelar (intercalação). Uma das propriedades químicas inerentes é o comportamento (capacidade) de troca iônica de grupos de ácidos da superfície e o processo de intercalação que ocorre no

interior das lamelas. Cada lamela do α -ZrP é formada por átomos de zircônio num plano e ligados aos grupos fosfatos. Três átomos de oxigênio de cada fosfato tetraédrico estão ligados a três átomos de zircônio, de modo que cada um destes está octaédricamente coordenado a seis oxigênios de seis grupos fosfatos distintos. O quarto átomo de oxigênio de cada grupo fosfato liga-se a um próton, que pode ser trocado por uma variedade de cátions, principalmente metais alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição divalentes²⁷. Na FIG.1 tem-se o esquema do α -ZrP.²⁸

FIGURA 1 – Esquema representativo da estrutura lamelar do hidrogenofosfato de zircônio cristalino. A camada idealizada na estrutura do α -Zr(HPO₄)₂ relaciona a célula pseudo-hexagonal (linha tracejada) à célula monoclinica (linha sólida).

3.4 Eletroquímica

Muitas reações químicas significativas são de natureza eletroquímica. De modo a entender as reações eletroquímicas, é necessário entender os termos e conceitos de eletricidade e estendê-los para as relações eletroquímicas.²⁹⁻³¹

Em todas as reações de oxidação e de redução, elétrons “livres” devem estar presentes como produto ou como reagente. Estes elétrons devem ser fornecidos ou doados por uma outra fonte de elétrons que não a própria reação. Os elétrons podem ser fornecidos através de um condutor metálico levando a uma fonte externa e o condutor metálico em contato com o eletrólito constitui um eletrodo. Dois ou mais eletrodos formam uma célula eletroquímica da qual dois fios externos podem ligar a um equipamento elétrico externo. Quando uma reação de oxidação ocorre em um eletrodo, este é chamado de anodo (reação anódica); quando uma reação de redução ocorre no eletrodo, o eletrodo é chamado de catodo (reação catódica).

O químico sueco Svante Arrhenius foi o primeiro a usar o termo eletrólito para descrever um sal que em solução se dissocia em íons. Uma solução que contém íons é chamada de solução eletrolítica (ou simplesmente eletrólito). Os eletrólitos são condutores iônicos, tendo em vista que a condução de eletricidade através desses sistemas provem do movimento dos íons neles presentes. Nesses condutores, a condução de eletricidade vem acompanhada do transporte de matéria, uma vez que os transportadores de carga elétrica, os cátions e ânions, apresentam dimensões comparáveis às dos átomos e moléculas e se distinguem dos condutores eletrônicos, tais como metais, ligas, compostos intermetálicos ou substâncias de brilho metálico (grafita), nos quais a carga é conduzida pelo deslocamento dos elétrons³².

Desde o início, um dos problemas teóricos fundamentais da Eletroquímica foi saber de que modo as soluções de eletrólitos conduzem a corrente elétrica. Sabia-se que os condutores metálicos obedecem à Lei de Ohm. Tão logo se dispôs de dados confiáveis da condutibilidade, ficou claro que as soluções eletrolíticas seguiam a Lei de Ohm. A resistência era independente da fem e o menor potencial aplicado era o bastante para estabelecer uma corrente elétrica³³.

Distinguem-se duas classes de eletrólitos com base na condutibilidade. Eletrólitos fortes, como a maioria dos sais e ácidos fortes como o ácido clorídrico, nítrico e sulfúrico, têm elevada condutância equivalente que cresce apenas

moderadamente com o aumento da diluição. Eletrólitos fracos, como o ácido acético e outros ácidos fracos bem como a amônia em solução aquosa, têm condutância equivalente muito mais baixa a altas concentrações, porém os valores aumentam enormemente com o crescimento da diluição³¹.

Há três formas pelas quais ocorre o transporte de massa em soluções eletrolíticas: difusão, convecção e migração (ou condução)³⁴.

- *Difusão* é o movimento de partículas carregadas (íons) ou moléculas (polares ou não polares) devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico de difusão pode aparecer como consequência da reação eletródica. Como esta reação ocorre apenas na interfase eletrodo/solução consumindo o reagente nesta região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Quanto maior é a corrente maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo da concentração até que, no limite, para corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Nestas circunstâncias, o fenômeno da difusão, que é consequência dos gradientes de concentração, controla o processo.
- *Convecção* é o movimento macroscópico do fluido. A convecção natural é causada por gradientes de temperatura e de densidade, por exemplo, reações exotérmicas podem produzir gradientes de temperatura e, como consequência, gradientes de densidade no interior do sistema eletroquímico que, por ação da gravidade, podem levar à circulação do eletrólito. A convecção forçada é causada por variações de pressão ou de velocidade, resultante da agitação da solução, como, por exemplo, no caso do eletrodo de disco rotatório..., por outro lado, o fenômeno convectivo pode ser provocado por agitação externa. O movimento macroscópico do fluido causa o transporte de todas as espécies presentes em solução.

- *Migração* é o movimento de espécies iônicas devido à ação de campos elétricos ou a gradientes de potencial elétricos. É o fenômeno responsável pela condução da eletricidade nos eletrólitos.

O objetivo da engenharia da célula eletroquímica é minimizar o efeito do transporte de massa da espécie eletroativa na velocidade do processo para a superfície do eletrodo, independentemente se a célula será empregada na determinação da espécie ou na sua degradação.

A remoção de espécies químicas pode ser feita direta ou indiretamente por processos eletroquímicos de oxidação/redução em célula eletrolítica sem a adição de reagentes químicos. Além disso, a alta seletividade de certos processos evita a formação de co-produtos indesejáveis.

As vantagens mais atrativas dos processos eletroquímicos são em geral:

- Versatilidade – oxidação e redução direta ou indireta; separação de fases; aplicabilidade a uma variedade de meios em gases, líquidos e sólidos e tratamento de pequenos a grandes volumes.
- Não necessidade de adição de produtos químicos caros durante o tratamento.
- Os elétrons são reagentes “limpos”, quando comparados com a adição de reagentes químicos.
- Controle efetivo da taxa de transferência de elétrons (densidade de corrente).
- Facilidade de medida das condições de reação (densidade de corrente e potencial de eletrodo).
- Eficiência de energia – os processos eletroquímicos normalmente requerem temperaturas menores, eletrodos e células podem ser

projetados para minimizar perdas de potência causadas por uma distribuição não homogênea de corrente, queda de potencial e reações paralelas.

- Pequena área requerida.
- As células eletroquímicas podem ser facilmente adaptadas ao processo estudado.
- Os processos eletroquímicos podem ser usados de forma combinada com outros tipos de processos físico-químicos.
- Facilidade de automação – as variáveis de um processo eletroquímico, potencial de eletrodo e corrente de célula, são particularmente compatíveis à automação do processo.
- O processo pode ser “ligado e desligado” interrompendo-se a corrente elétrica.
- Custo efetivo – a construção da célula e os equipamentos periféricos são geralmente simples e relativamente baratos ³⁵.

Apesar destas vantagens, os processos eletroquímicos são de natureza heterogênea, o que significa que as reações ocorrem na interfase de um condutor eletrônico (eletrodo) e um meio condutor de íons (eletrólito). Quando um metal é imerso numa solução eletrolítica ocorre uma reação entre os átomos da superfície do metal e o meio aquoso. Quando atingido o equilíbrio, existirão na interfase duas camadas, uma no metal e outra na solução adjacente, de cargas iguais e de sinais opostos. Esse conjunto de cargas, que formam a interfase eletrizada, é chamado de dupla camada elétrica³². Disto resulta que o desempenho do processo pode sofrer limitações por transferência de massa e pela dimensão da área específica do eletrodo. Outro ponto crucial é a estabilidade química dos componentes da célula em contato com um meio agressivo e, em particular, a estabilidade e atividade em longo prazo do material do eletrodo ³⁶.

A remoção eletrolítica e a recuperação dos íons metálicos de soluções diluídas, como é o caso dos elementos samário e európio, requerem o uso de eletrodos de elevada área superficial. Isto pode ser alcançado com os eletrodos de grafita de leito empacotado (chamados tridimensionais), por possuírem uma grande área superficial por unidade de volume.

3.4.1 Métodos eletroquímicos de separação de TR

Vários autores estudaram, por métodos diferentes, a redução, separação e recuperação de terras raras e a eluição eletroquímica.³⁷⁻⁴⁹

KOENE e JANSSEN⁵⁰ estudaram eletrodos bidimensionais, tridimensionais de alta e baixa porosidade, de tipos especiais como o “flat plate” e o de cilindro rotativo, para a remoção de níquel por eletrólise direta, eletrodiálise normal e por troca iônica associada a eletrodiálise. Este último processo é similar a eletrodiálise, com adição de um leito de partículas de troca iônica colocado no centro do reator. Isto aumentou grandemente a condutividade desta parte do reator permitindo uma separação mais eficiente do níquel, mesmo em concentrações mínimas cem vezes menores que em outros processos.

SPOOR, KOENE, VEEN e JANSSEN⁵¹ desenvolveram um processo híbrido de troca iônica e eletrodiálise para a remoção contínua de níquel. O processo envolve um leito empacotado de resina de troca iônica entre duas membranas íon-seletivas. O níquel proveniente da solução de alimentação é adsorvido pelas partículas da resina e migra ao catodo sob um gradiente de potencial. Este sistema pode ser descrito de duas maneiras: como uma coluna de troca iônica continuamente regenerada por aplicação de um gradiente de potencial perpendicular ao comprimento da coluna ou como um sistema de eletrodiálise cuja condutividade e seletividade foram melhoradas pela presença de um leito empacotado de partículas trocadoras de íons. Foram variados os parâmetros: voltagem de célula, concentração de Ni^{2+} , velocidade de fluxo de alimentação da coluna e temperatura do eletrólito e da solução de alimentação.

Os autores concluíram que estes parâmetros afetam o fluxo de níquel ao católito, a eficiência de corrente do processo, o volume de resina necessário e, também, na formação de hidróxido de níquel no compartimento central. Controlando-se estes parâmetros é possível obter-se um processo contínuo com o uso da técnica proposta.

HIRAI e KOMASAWA⁵² obtiveram a separação do Eu, de Sm e Gd, combinando redução eletroquímica e extração por solvente. Foi usada uma célula de dois compartimentos separados por uma membrana catiônica. Num sistema de duas fases, com os metais na fase orgânica e a fase aquosa sendo uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, o Eu^{3+} foi reduzido na interface eletrodo/fase aquosa e precipitado seletivamente como EuSO_4 na fase aquosa. A recuperação do Eu, como EuSO_4 , alcançou mais de 83,2% e pureza superior a 95%.

ATANASYANTS e SEN'KIN⁵³ isolaram Eu de uma mistura de Sm, Eu e Gd em solução de ácido nítrico pela redução eletroquímica do Eu em eletrodo de grafite. A eletrólise foi conduzida sob condições potencioestáticas entre $-0,6 \text{ V}$ e $-0,8 \text{ V}$ (escala cloreto de prata saturado); o pH inicial da solução de Eu foi de 2,5 para estabilizar o processo de redução catódica; a célula usada tinha compartimentos separados de catodo e anodo, unidos por uma ponte salina. Como resultado, obtiveram um rendimento máximo de 73% com carga elétrica entre 360 e 370 C e uma recuperação de 100% de Eu para carga elétrica entre 720 e 750 C.

ATANASYANTS, SERIGIN, DANILOV e KOCHETKOV⁵⁴ estudaram o mecanismo da redução catódica do európio em solução de ácido clorídrico. Os autores usaram como católito uma solução de Eu_2O_3 dissolvido em ácido clorídrico em pH inicial 2,2; o anólito constituiu-se de uma solução saturada de sulfato de amônio. Estas duas soluções foram separadas por uma membrana de troca catiônica. Foi usada grafite como catodo, platina como anodo e eletrodo de cloreto de prata como referência. Conclusões:

- A reação $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ ocorre a um potencial igual a $-0,65 \text{ V}$ (SCE);

- O potencial de redução é independente da concentração de Eu^{3+} ;
- O valor máximo da densidade de corrente catódica é diretamente proporcional à concentração de Eu^{3+} ;
- O processo ocorre numa região de cinética mista; difusão e transferência de carga são responsáveis pela velocidade da reação;
- Em pH entre 0 e 1 há vigorosa liberação de hidrogênio no grafite; em $\text{pH} \geq 2$ quase não há liberação de hidrogênio na região de potencial catódico entre $-0,65$ e $-0,8$ V (SCE).

YÖRÜKOĞLU e GIRGIN⁵⁵ desenvolveram o processo de separação de Eu por eletro-redução, até a obtenção de óxido de európio de alto grau de pureza. Esquema geral da extração de Eu e características da célula eletroquímica:

1. dissolução dos metais de terras raras e ajuste da acidez (HCl e NH_4OH);
2. eletro-redução: Eu^{3+} a Eu^{2+} :
 - densidade de corrente catódica: 30 A.m^{-2}
 - temperatura: 15°C
 - pH: 1,5 a 2;
 - tempo de eletrólise: 240 minutos;
 - eficiência de corrente: 50 a 55%
 - coeficiente de transporte (γ): 50 a 55%
 - catodo: grafite; anodo: rutênio-óxido de titânio
 - católito: solução de terras raras em HCl; anólito: solução de HCl;

- atmosfera inerte de argônio;
- com o uso de circulação forçada do católito os parâmetros eficiência de corrente e coeficiente de transporte foram maiores (85% e 90% respectivamente);

3. precipitação de EuSO_4 por H_2SO_4

4. filtração e lavagem com H_2O e H_2SO_4

5. dissolução do EuSO_4 precipitado com HNO_3

6. precipitação de oxalato com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

7. calcinação para obtenção de Eu_2O_3 .

ATANASYANTS e SERYOGIN⁷ estudaram a cinética da reação de Eu^{3+} a Eu^{2+} em solução de HCl por três diferentes métodos: voltametria cíclica (inversa), que determina a natureza do passo que controla a velocidade da reação e o mecanismo do processo; uso de eletrodo de disco rotativo, que mostrou ser a reação de primeira ordem e que quando o potencial catódico aumenta, a energia de ativação efetiva diminui, indicando processo de cinética mista; o método de estudo cinética/temperatura indicou ausência de reação química no mecanismo do processo de eletrodo. Todos os três métodos indicaram processo de cinética mista (difusão e transferência de carga).

ATANASYANTS e SERYOGIN⁶ neste trabalho estudaram a cinética da redução eletroquímica do samário, como um íon metálico individual de terras raras em solução de ácido clorídrico, segundo a reação:

e a eletro-extração do Sm a partir de soluções do grupo das terras raras semi-pesadas.

Como os potenciais das reações eletródicas do európio e do samário diferem de quase 1 V e a eletro-extração do samário ocorre a um potencial catódico mais negativo, o processo de separação destes elementos pode ser obtida por etapas. Inicialmente o európio é reduzido e separado e, depois, o samário. A concentração de Sm foi determinada por espectrofotometria com comprimento de onda (λ) de 402 nm. Observou-se que com o aumento da densidade de corrente de 65 para 130 A.m⁻² houve um aumento da eficiência de corrente de 80% para 85% mas, a partir daí a eficiência diminui novamente, por causa do despreendimento de hidrogênio. Um aumento na temperatura, de 298 para 333 K, causa uma queda brusca na eficiência de corrente (de 85% para 17%), pois a solubilidade dos compostos de Sm²⁺ diminui com o aumento da temperatura. Durante os estudos das condições de transporte de massa, observou-se que a eficiência de corrente do Sm²⁺ aumenta como aumento da velocidade angular do agitador, o que confirma os estudos cinéticos que indicavam ser por difusão o controle do processo de redução do Sm.

3.4.2 Eletrodo de leito empacotado

Muitas pesquisas sobre o comportamento e o desempenho eletroquímico de eletrodos tridimensionais já foram publicadas⁵⁶⁻⁶⁶. Os eletrodos de leito fluidizado de partículas esféricas de cobre foram empregados para a extração de metais e, um eletrodo de leito empacotado, consistindo de partículas de carbono poroso foi usado para remover íons metálicos de soluções diluídas. Os eletrodos de coluna recheados com partículas de grafite ou partículas de amálgama de níquel foram usados para a separação eletroquímica de íons metálicos, embora eles tenham envolvido áreas relativamente pequenas e velocidades baixas de fluxo e, portanto, foi limitado principalmente a aplicações analíticas.

Apropriadamente polarizado, funcionará como um filtro eletroquímico que reduzirá a concentração de todas as espécies eletroquímicas a um nível baixo e aceitável, com apenas uma passagem da solução pelo leito. Tais eletrodos podem ser aplicados em muitos processos de purificação de água nos quais a remoção de componentes tóxicos das linhas de rejeito é essencial.

O eletrodo de leito empacotado difere dos eletrodos porosos, pois a sua estrutura reduz consideravelmente o número de poros mortos, que podem limitar seriamente a efetividade do eletrodo.

Além disso, os eletrodos de leito empacotado com partículas granulares são muito simples de preparar e de usar. Eles podem ser facilmente regenerados e re-empacotados para restaurar a sua atividade. Mesmo “in situ,” os materiais do leito podem ser re-empacotados e redistribuídos pela simples agitação ou pela reversão do fluxo da solução.

Outra característica importante deste tipo de eletrodo é que durante a reversão do material retido, por inversão da polaridade, o volume de eletrólito necessário para a redissolução anódica é muito menor, levando a espécie a um fator de enriquecimento da ordem de 10^3 .

3.4.3 Eletrodo de leito empacotado de troca iônica

O comportamento deste tipo de eletrodo se baseia nos eletrodos de leito empacotado descritos anteriormente, diferenciando somente pela adição de uma resina de troca iônica ao leito junto com um metal condutor. Neste leito o material condutor será o catodo, que promoverá a redução do elemento da solução, enquanto que na resina de troca iônica ocorrerá a retenção deste cátion reduzido. Um contra-eletrodo e outro de referência completam a célula eletrolítica.

O processamento desta célula eletrolítica ocorre como em uma coluna cromatográfica, onde uma solução flui a uma determinada vazão, suficiente para

que ocorra a redução da espécie a ser separada e sua retenção na resina. O fluxo descendente da solução permite o empacotamento da coluna.

A eletroeluição consiste na remoção dos íons de metal adsorvidos numa resina polimérica de troca iônica, imersa em solução aquosa e funcionando como o eletrólito de uma célula eletrolítica.

VUORTLEHTO e TAMMINEN⁶⁷ mostraram que eletrodos tridimensionais de leito empacotado misturados com resinas de troca iônica têm boa condutividade elétrica, mesmo quando se usa água destilada como eletrólito. Nas partículas da resina a carga elétrica é carregada por contra-íons e no eletrólito por íons livres. Na coluna contendo o leito empacotado e o eletrólito, a carga pode ser transportada por três diferentes rotas:

(1) alternando entre líquido e partículas,

(2) somente através das partículas e

(3) através do líquido, evitando as partículas. Na maioria dos casos estudados pelos autores predominou o primeiro mecanismo.

3.4.4 Eluição eletroquímica

A eletroeluição consiste na remoção dos íons de metal adsorvidos numa resina polimérica de troca iônica, imersa em solução aquosa e funcionando como o eletrólito de uma célula eletrolítica. A reação (5) representa a eluição iônica da resina quando é ligado o suprimento de energia aos terminais do ânodo e cátodo e elétrons passam pelo circuito elétrico da célula eletrolítica, para o caso particular de íons de carga +1.

onde, R é o grupo funcional da resina catiônica, M^+ é o cátion metálico adsorvido na resina e H^+ é o próton que irá deslocar e substituir o cátion adsorvido. Esta técnica parece melhorar a migração iônica dos sítios de adsorção, nas camadas e poros da resina, para o interior do eletrólito. Também melhora a ruptura de ligações químicas entre os grupos funcionais da resina e os íons metálicos adsorvidos na mesma⁶⁸. No caso de terras raras não há deposição de metal no catodo.

Considerando-se as reações que ocorrem na célula eletrolítica, a reação anódica predominante é a produção de oxigênio enquanto que, simultaneamente, gás hidrogênio é formado na superfície do catodo:

A técnica de eletroeluição segue a Lei de Coulomb e, assim, a produção de gás hidrogênio é diretamente proporcional à corrente aplicada. Observações empíricas mostraram que uma formação intensa de gás na superfície do catodo, causada pelo uso de densidade de corrente catódica alta, impede a eluição das terras raras da resina carregada².

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais e equipamentos

Os seguintes equipamentos e materiais foram utilizados:

- ❑ Potenciostato/galvanostato PGSTAT30, marca AUTOLAB, Eco Chemie B.V., Holanda
- ❑ Polarógrafo 757 V A Computrace, marca Metrohm Ltd, Suíça
- ❑ Espectrofotômetro CARY – 50 Bio, UV-visível, marca Varian, EUA
- ❑ Fonte estabilizadora de corrente alternada, modelo TCA 50-05XR, marca Tectrol, Brasil
- ❑ Multímetro 73, marca FLUKE, Alemanha
- ❑ Eletrodos de placas de platina com área de 4 cm²
- ❑ Eletrodos de referência de calomelano e de Ag/AgCl
- ❑ Eletrodo de haste de grafite com 5 mm de diâmetro
- ❑ Duolite C 433 – resina fracamente ácida, ácido poliacrílico, tipo gel, 4,2 meq/mL, marca Fluka
- ❑ Duolite C 436 – resina fracamente ácida, ácido polimetilacrílico, 3,7 meq/mL, marca Fluka

- Duolite C 467 – resina quelante, macroporosa, estirenodivinilbenzeno com grupos aminofosfônicos, marca Rohm & Haas
- Fosfato de tri-n-butila (TBP), marca Riedel-De Haen AG, Seelze – Hannover
- Isoparafina, 17/21, marca Unipar Química LTDA
- Lewatit OC 1023, marca Bayer A. G. Leverkusen
- Óxido de európio 99,999%, marca Aldrich Chem. Co.
- Oxalato de amônio p.a, marca Merck
- Ácido sulfúrico p.a., marca Merck
- Sulfato de bário p.a., marca Merck
- Sulfato de amônio p.a., marca Merck
- Ácido clorídrico p.a., marca Merck
- Cloreto de amônio p.a., marca Merck
- Grafita em pó, < 50 μm , 20-30 g/100 mL, marca Merck
- KRATON[®], marca Kraton Polymers Group of Companies.
- Tolueno p. a., marca CAAL – Casa Americana
- Termômetro, marca Vidrolab
- Vidraria em geral

A solução de cloretos de TR foi obtida pela dissolução com ácido clorídrico concentrado de uma mistura de óxidos de TR, resultante de um processo desenvolvido no IPEN de separação do lantânio a partir de carbonatos mistos de TR provenientes da monazita brasileira, adquirida da antiga NUCLEMON, São Paulo, cuja composição encontra-se na TAB.6 (analisada pela técnica da fluorescência R-X)

TABELA 6. Composição da mistura de óxidos de TR utilizada nos experimentos

TR	%
Eu_2O_3	0,56
Y_2O_3	0,23
Tb_4O_7	11,82
Sm_2O_3	47,6
Nd_2O_3	1,94
Gd_2O_3	37,9

O espectro de absorção com a identificação dos ETR contidos na amostra pode ser visto na FIG.2.

FIGURA 2 – Espectro de absorção da amostra de cloretos de terras raras.

O ítrio não possui espectro de absorção na faixa de comprimento de onda estudada.

O Térbio possui uma absorção baixa e as bandas ocorrem na região do ultravioleta, onde se observa grande interferência das outras terras raras. O mesmo ocorre com o európio, quando em baixa concentração.

4.2 Métodos analíticos

4.2.1 Polarografia

A voltametria, em suas diferentes variantes, é a ferramenta eletroquímica de investigação mais freqüentemente utilizada. O termo voltametria em química eletroanalítica refere-se a qualquer método no qual é medida a dependência da corrente com o potencial de eletrodo. Quando os processos de interesse são catódicos, o termo polarografia como normalmente usado, é restrito ao uso de eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho e, como a voltametria cíclica, é um caso especial de técnica potenciodinâmica.

Na polarografia o anodo é um reservatório de mercúrio de grande superfície, de modo que a densidade de corrente anódica seja baixa, para evitar a polarização do anodo, localizado no fundo da célula eletrolítica; a solução a ser analisada é colocada sobre a superfície do anodo. O catodo é uma gota de mercúrio que pende da extremidade de um capilar ligado a um reservatório de mercúrio. O tempo de gotejamento é conseguido ajustando-se o fluxo de mercúrio deste reservatório. Dessa forma, a superfície do catodo é continuamente renovada, mantida limpa e sem contaminação por produtos formados na eletrólise. Um eletrodo de referência pode ser colocado na solução para determinar o potencial de funcionamento do catodo.

A técnica polarográfica baseia-se na polarização de concentração, associada ao fato de a corrente limite de difusão ser proporcional à concentração da espécie eletroativa na solução. Para assegurar que o processo de transporte seja por difusão adiciona-se um excesso de eletrólito suporte.²⁹⁻³¹

Um gráfico da variação da corrente através da célula com o potencial negativo crescente do catodo é chamado de polarograma, onde se pode medir a corrente limite de difusão máxima. Aplicando-se a equação de Ilkovic:

$$I_{dmax} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (7)$$

onde:

n é o número de elétrons envolvidos na reação;

D é o coeficiente de difusão do analito (cm^2s^{-1});

m é o fluxo de Hg através do capilar (mg.s^{-1});

t é o tempo de gota (s);

c é a concentração (moles.cm^{-3}).

A reação eletrolítica do Eu^{3+} a Eu^{2+} no eletrodo de mercúrio permite a determinação de európio por polarografia com eletrodo gotejante. Este método apresenta boa sensibilidade ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e precisão. Nenhuma das terras raras interfere na análise de Eu^{3+} . Uma solução de NH_4Cl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi usada como eletrólito suporte e, também para ajustar o pH entre 2 e 3, para evitar a possibilidade de hidrólise das terras raras⁶⁹. Foram realizados testes com solução padrão de Eu^{3+} de 1 g.L^{-1} e com solução de cloretos mistos de TR com concentração de $0,0207 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu^{3+} .

O primeiro passo foi um teste exploratório para especificar o potencial de meia onda para a reação de redução, com os seguintes parâmetros: 20 mL de eletrólito suporte, 0,09 mL de solução padrão como amostra a ser analisada, duas adições de 0,02 mL de solução padrão, purga de 250 s com nitrogênio, potencial inicial de -0,35 V, potencial final de -0,85 V e velocidade de 20 mVs^{-1} . O pico de redução foi medido em -0,64 V, como mostra a FIG. 3

FIGURA 3 – Polarograma exploratório da reação de redução Eu^{3+} a Eu^{2+} , com velocidade de varredura de 20 mV^{-1}

O melhor resultado de análise da concentração de Eu^{3+} foi obtido com os parâmetros:

- Potencial inicial: -0,35 V
- Potencial final: -0,85 V
- Amplitude de pulso: 0,05 V
- Tempo de pulso: 0,01s:
- Velocidade de 10 mVs^{-1}

e pode ser visto na FIG. 4, onde a curva em azul representa a amostra a ser analisada, as duas adições de padrão em preto e a varredura do eletrólito suporte em cinza.

FIGURA 4 – Polarograma de redução de Eu^{3+} a Eu^{2+}

4.2.2 Espectrofotometria

A espectrofotometria baseia-se na absorção da radiação luminosa (espectros de emissão $4f - 4f5d$) nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho. Um espectrofotômetro é um aparelho que faz passar um feixe de luz monocromática através de uma solução e mede a quantidade de luz que foi absorvida por essa solução. Usando uma rede de difração, o aparelho separa a luz em feixes com diferentes comprimentos de onda e, assim, pode-se fazer passar através da amostra um feixe de um único comprimento de onda. O espectrofotômetro permite saber que quantidade de luz é absorvida a cada comprimento de onda. Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrometria permite, por exemplo, identificar substâncias com base no seu espectro⁷⁰.

A análise colorimétrica baseia-se na variação da intensidade da cor de uma solução para diferentes concentrações de uma determinada substância. A cor é obtida pela formação de um composto colorido por adição de um reagente apropriado. A intensidade da cor é comparada com a que se obtém por tratamento idêntico de uma concentração conhecida da substância estudada -

solução padrão⁷¹. A análise espectrofotométrica quantitativa baseia-se na Lei de Lambert-Beer, que relaciona entre si a intensidade da luz transmitida I_t , a intensidade da luz incidente I_0 , o caminho b e a concentração do soluto c :

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-abc} \quad (8)$$

onde a constante a é chamada *absorbância específica*.

Função da temperatura, do comprimento de onda da luz incidente e do solvente usado, a absorbância específica pode ser expressa pela razão entre a absorbância e o produto da espessura (em centímetro) pela concentração (em grama por litro). Assim, sendo a *transmitância* T a relação I_t / I_0 e a *absorbância* A definida como o logaritmo do inverso de T , resulta que: $a = A / bc$

4.3 Procedimento experimental em célula eletrolítica

Alguns tipos de configurações para a célula eletrolítica serão pesquisados, bem como o eletrólito mais apropriado para cada situação:

- Leito empacotado eletroquímico com resina de troca iônica: o leito será preparado com um material condutor à base de grafita e um aglutinante, que não interfira na condução elétrica, misturado a uma resina de troca iônica para a recuperação dos elementos de interesse;
- Leito empacotado com resina impregnada com solvente: mesma composição anterior, mas substituindo a resina por outra impregnada com fosfato de tri-n-butila (TBP), o que poderia evitar a extração dos elementos no estado de oxidação +3, devido à menor afinidade;

- Leito empacotado eletroquímico com trocador inorgânico: mesma composição do primeiro, substituindo a resina pelo trocador inorgânico fosfato de zircônio;
- Eletro-redução/Precipitação (eletrodo metálico e precipitação seletiva); utilizar uma célula eletrolítica convencional, alterando-se a composição do eletrólito para que os elementos reduzidos possam precipitar seletivamente no meio.

Uma vez determinadas, em batelada, todas as condições de operação dos processos propostos, a solução de alimentação contendo Eu^{3+} será colocada em uma célula eletrolítica com as devidas configurações, propostas acima. O contra-eletrodo será um fio de platina de 0,5 mm de diâmetro, no caso dos leitos empacotados, ou uma placa de platina de aproximadamente 4 cm² de área superficial, para o processo de eletro-redução/precipitação. Será utilizado como eletrodo de referência o de Ag/AgCl. Os eletrodos serão conectados ao Potenciostato/Galvanostato ou a uma fonte estabilizadora de corrente alternada. O Eu^{3+} é reduzido a Eu^{2+} antes do Sm, devido ao seu menor potencial de redução e este ficará retido na resina e sendo depois eluído em uma solução de sulfato de amônio e precipitado na forma de EuSO_4 . O processo de redução do íon európio será analisado por polarografia com eletrodo gotejante.

.A célula eletrolítica com eletrodo de leito empacotado a ser utilizada no desenvolvimento da parte experimental foi confeccionada em viro boro-silicato e válvulas de teflon, com as características apresentadas na FIG. 6.

FIGURA 6 – Célula eletrolítica para eletrodo de leito empacotado.

5 RESULTADOS

5.1 Preparação da grafite como condutor

Como material condutor eletrônico utilizou-se o pó de grafite. Por apresentar uma granulometria muito fina ($<50\ \mu\text{m}$), sua utilização sem suporte seria impossível, pois pode ser arrastado pela solução de alimentação na coluna de leito empacotado. Para resolver este problema pesquisou-se um aglutinante quimicamente estável, que não interferisse no processo de troca iônica e que permitisse a condução elétrica pela grafite. Optou-se pelo KRATON[®], um copolímero em bloco de estireno com butadieno e isopreno, que melhoram a adesão a substratos como metais e nylon. Suas principais características, segundo seu fabricante, são: boa flexibilidade, elasticidade, estabilidade a altas temperaturas, compatibilidade com outras resinas e boas propriedades elétricas. Os *pellets* de KRATON[®] foram dissolvidos em tolueno e, então, adicionado grafite (50% em volume) para a obtenção de uma pasta de consistência tal que possibilitasse a confecção de *pellets*, por gotejamento em placa de vidro, com espessura aproximada de um milímetro. Estes *pellets* de KRATON[®] com grafite foram chamados de eletrodo K-g. FIG. 7

FIGURA 7 – “Pellets” K-g preparados com grafite, KRATON[®] e tolueno

Como não se dispõe de grande quantidade de európio de alta pureza, optou-se por verificar o comportamento do eletrodo K-g utilizando soluções contendo íons cobre. Fez-se, a voltametria cíclica utilizando uma solução de Cu de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ em HNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A célula de teste consistiu num béquer onde se colocou uma camada de 2 cm de eletrodo K-g em contato com um fio de platina (diâmetro de 0,5 mm), para a transmissão da corrente, formando o eletrodo de trabalho, como contra-eletrodo uma haste de platina com área aproximada de 4 cm^2 e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, como mostra o esquema da FIG.8.

FIGURA 8 – Esquema da montagem utilizada nos experimentos com “pellets” K-g

O potencial inicial foi fixado em $-1,0 \text{ V}$ e o potencial final em $+1,0 \text{ V}$, com velocidade de varredura de 10 m.Vs^{-1} . O voltamograma (varredura de um ciclo) mostra que a redução do Cu^{2+} ocorre em duas etapas (Cu^{2+} é primeiramente reduzido a Cu^{1+} e, em uma outra etapa, este é reduzido a cobre metálico) e pode ser visto na FIG. 9

FIGURA 9.- Redução e oxidação de Cu^{2+} $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ em ácido nítrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; K-g/Pt; Pt, de $-1,0$ a $+1,0\text{V}$ (vs Ag/AgCl) e velocidade de varredura de 10 m.Vs^{-1}

Como foram identificados os potenciais de redução e de oxidação do cobre, ficou comprovado que o eletrodo K-g fabricado é eficaz e optou-se por realizar os experimentos com esta configuração de célula eletrolítica.

5.2 Determinação da área média de superfície do eletrodo K-g

Os resultados obtidos inicialmente com uma solução de Cu^{2+} em meio nítrico, comprovam a eficiência do eletrodo desenvolvido para o processo de oxidação e redução.

Aleatoriamente foi feita a medida do diâmetro e a massa de alguns “pellets” produzidos. Desconsiderando a espessura (menor que 1 mm), temos que:

- ✓ Área superficial de cada “pellet”: $2\pi r^2/4$
- ✓ Massa total produzido: 56,243 g
- ✓ Massa das amostras: 0,03301g, com área de 172,79 mm²
- ✓ Área superficial total média aproximada: 2.944,03cm²

5.3 Dissolução de Eu₂O₃

Para a preparação das soluções padrão de Eu³⁺ com concentração de 1 g.L⁻¹, usou-se óxido de európio (99,999% de pureza), em pó, dissolvido com ácido clorídrico concentrado (37,2%), por gotejamento. Para obter-se 50 mL de solução com 1 g.L⁻¹ de Eu³⁺, em HCl 2 mol.L⁻¹, usou-se 0,058 g de óxido de európio e 3,12 mL de ácido clorídrico. Após a dissolução foi feito o aquecimento até quase secura para a eliminação de cloro em excesso, completando-se então o volume com água destilada e desionizada e ajustando-se o pH a 2 com solução de NH₄Cl 0,1 mol.L⁻¹ (pH 5). O mesmo método foi utilizado para a dissolução da amostra de mistura de óxidos de terras raras.

5.4 Determinação do potencial de redução de Eu³⁺ a Eu²⁺

Foram preparadas amostras de Eu³⁺ em solução clorídrica, variando-se a concentração do íon Eu³⁺ (0,004 g.L⁻¹ até 1 g.L⁻¹) e a concentração de HCl (0,008 até 2 mol.L⁻¹), sem adição de reagente para o controle de pH. Foi usado o método da voltametria cíclica para acompanhar as reações de redução e oxidação do íon európio. Para cada amostra foi montada uma célula eletrolítica em béquer usando-se, como eletrodo de trabalho, o eletrodo K-g e o fio de Pt como condutor e a haste de Pt como contra-eletrodo. Realizaram-se dez varreduras para cada amostra, para verificar a estabilização das curvas, nos

intervalos de potenciais de $-1,0$ a $+1,0$ V (vs Ag/AgCl) e com velocidades de varredura de 10, 20, 30 e 50 mVs^{-1} .

Em nenhum caso foi registrado pico de redução em faixa de potencial que caracterizasse a redução de Eu^{3+} a Eu^{2+} .

Uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de amônio (pH 5) foi preparada para ser usada como eletrólito suporte e ajuste de pH das soluções de Eu^{3+} . Uma célula eletrolítica foi montada em béquer, com uma solução de HCl $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $0,125 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu^{3+} (a partir de óxido puro) e pH 2,5 por adição de NH_4Cl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Como eletrodo de trabalho foi usado o eletrodo K-g e fio de platina e contra-eletrodo de Pt. Foram realizadas 10 ciclos variando-se o potencial de $-0,6$ a $-0,15$ V (vs Ag/AgCl) e velocidade de varredura de 10 m.Vs^{-1} . FIG. 10

FIGURA 10 – Voltamograma de solução de EuCl_3 , com contra-eletrodo de Pt e eletrodo de trabalho de K-g/Pt, de $-0,6$ a $-0,15$ V (vs Ag/AgCl) e velocidade de varredura de 10 m.Vs^{-1} .

Da mesma maneira foi feita a voltametria de uma solução de HCl $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo $0,02 \text{ g. mol.L}^{-1}$ de Eu^{3+} , a partir de cloretos mistos de TR e pH 2,5. (FIG. 11)

FIGURA 11 –Voltamograma de solução de Eu^{3+} a partir de mistura de cloretos de terras raras, com contra-eletrodo de Pt, eletrodo de trabalho K-g/Pt, variando o potencial de $-0,7$ a $0,15$ V (vs Ag/AgCl) e velocidade de varredura de 10 m.Vs^{-1}

Nos voltamogramas das FIG.10 e FIG.11, os picos de redução do Eu^{3+} foram determinados pelo programa GPES do potenciostato/galvanostato em $-0,394$ V e $-0,397$ V (vs Ag/AgCl), respectivamente. A diferença de valor entre o potencial padrão de redução do európio e o potencial de trabalho é justificada por serem diferentes os eletrodos, as soluções e temperaturas nas condições padrão e de trabalho. Com o uso de um multímetro mediu-se a diferença de potencial entre o anodo e o catodo no pico de redução: $-1,85$ V.

Uma vez estipuladas as condições para a reação de redução $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, a etapa seguinte foi pesquisar uma resina de troca iônica que retivesse os íons reduzidos.

5.5 Retenção do Eu^{3+} em resinas e em trocador inorgânico

5.5.1 Preparação da resina impregnada com solvente

Para se ter uma melhor separação entre fase aquosa (FA) e fase orgânica (FO), na preparação do solvente, diluíram-se 3 partes de fosfato de tri-n-butila

(TBP) em 7 partes de isoparafina (FO). A fase orgânica foi contatada por 15 minutos com uma solução aquosa a 5% em peso de carbonato de sódio (FA), na relação FO:FA=10:1, para a eliminação de produtos de degradação do TBP (MBP, H₂MBP e H₂PO₄). Depois de 60 minutos de decantação, separou-se as fases.

Tratou-se a resina Lewatit OC 1023, da Bayer, que é impregnada com TBP, com solução de carbonato de sódio a 5% para a eliminação dos produtos de degradação do TBP. Depois de filtrada e seca, foi contatada, sob agitação, com a solução de TBP por 30 minutos, novamente filtrada e seca a temperatura ambiente.

5.5.2 Retenção de Eu³⁺ em resinas de troca iônica

A finalidade deste estudo foi a verificação da retenção dos íons trivalentes, através do Eu³⁺, uma vez que para o processo proposto somente o Eu²⁺ deveria ser retido.

Segundo GUPTA⁷³ e MEYERS⁷⁴ as resinas fracamente ácidas têm alta seletividade para íons divalentes, capacidade extremamente alta, cinética rápida e baixo custo, quando comparadas com resinas fortemente ácidas ou quelantes. Por estes motivos, pesquisou-se o comportamento das resinas fracamente ácidas Duolite C 433 e C 436 e a resina quelante C 467. Uma amostra de cada resina foi contatada com uma solução de Eu³⁺, de concentração conhecida, com as mesmas características da solução a ser usada na eletrólise (óxido dissolvido em HCl, diluição feita em NH₄Cl 0,1 mol.L⁻¹ e pH de 2,5). Após a contatação a concentração de Eu³⁺ da solução foi analisada por polarografia

A partir de solução padrão de Eu³⁺ de 1 g.L⁻¹ e solução de ácido clorídrico 0,05 mol.L⁻¹ de pH 2,5 (com NH₄Cl a 0,1 mol.L⁻¹) foram testadas quatro

resinas orgânicas, Duolite C 433, Duolite C 436, Duolite C 467, Lewatit OC 1023 impregnada com TBP. Todos os experimentos foram realizados em batelada.

As resinas foram lavadas com água destilada e desionizada e condicionadas com solução de ácido clorídrico $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. Tomaram-se 10 mL de cada resina e, em béquer, contactou-se por 15 minutos, sob agitação, com 20 mL de solução de HCl e 0,5 mL de solução de Eu^{3+} de 1 g.L^{-1} . Depois de filtradas, as soluções foram analisadas no polarógrafo, como pode ser visto nas FIG.12 e FIG. 13 a seguir.

FIGURA 12 – Polarograma da solução de Eu^{3+} contactada com resina impregnada com TBP

Na FIG.12, a falta de presença de pico na curva catódica indica que a resina impregnada com TBP (diluído com isoparafina) adsorveu todos os íons de Eu^{3+} em meio clorídrico. O meio nítrico não é indicado, pois o ácido nítrico é um oxidante forte, o que torna instável a redução de Eu^{3+} a Eu^{2+} em ambiente aerado.

A FIG.13, mostra que a resina Duolite C 433 também retém os íons Eu^{3+} .

Análise resina C433

FIGURA 13 – Polarograma da solução de Eu^{3+} contatada com resina Duolite C433

As análises polarográficas das soluções contatadas com a resina Duolite C 436 e com a resina C 467 mostraram que estas não retiveram totalmente os íons trivalente de európio. Por este motivo, tais resinas foram testadas novamente, com solução de Eu^{3+} a partir da mistura de óxidos de TR, com concentração de $234,61 \text{ mg.L}^{-1}$. Uma contatação de trinta minutos com a resina C 437 foi suficiente para a retenção total dos íons. Com a resina C 467, em 15 min. de contatação a concentração de Eu^{3+} caiu para $195,82 \text{ mg.L}^{-1}$. Um teste de cronoamperometria desta solução mostrou que a reação de redução catódica requer várias horas de processo. Por este motivo prolongou-se a contactação por 5 horas e a análise por polarografia não acusou mais a presença de íons trivalentes de európio.

FIGURA 14 – Polarograma da solução de Eu^{3+} contatada com resina Duolite C436.

FIGURA 15 – Polarograma da solução de Eu^{3+} contatada com resina Duolite C467.

5.5.3 Retenção do Eu^{3+} em trocador inorgânico fosfato de zircônio

Contatou-se 5 mL de solução de mistura de TR (dissolvidas em HCl e diluída com NH_4Cl $0,1\text{mol.L}^{-1}$), concentração de $263,62\text{ mg.L}^{-1}$ de Eu^{3+} , com 0,015 g de ZrP, em bquer, sob agitação. Esta solução foi filtrada e analisada no polarógrafo. Com 5 min. de contatação, a concentração de Eu^{3+} baixou para $204,07\text{ mg.L}^{-1}$ e com 15 min baixou para $141,94\text{ mg.L}^{-1}$, o que mostra que ZrP também adsorve íons Eu^{3+} . Fig 16 a 18

Final results	+/-	Res. dev.	%	Comments
Eu: T1	=	263.619 mg/L	6.945	2.634

FIGURA 16 – Polarograma do Eu^{3+} em solução de cloretos mistos de TR

Final results	+/-	Res. dev.	%	Comments
Eu: T1	=	204.074 mg/L	6.488	3.179

FIGURA 17 – Polarograma de Eu^{3+} depois de 5 min de contatação com ZrP

Final results	+/-	Res. dev.	%	Comments
Eu: T1	=	141.946 mg/L	5.101	3.594

FIGURA 18 – Polarograma de Eu^{3+} depois de 15 min de contatação com ZrP

Em todos os casos houve diminuição significativa na concentração do íon analisado, mostrando que as resinas adsorvem íons trivalentes nas condições da solução estudada. O quarto processo proposto será avaliado a seguir.

5.6 Reação de redução em meio sulfato

Na etapa anterior a reação de redução de Eu^{3+} a Eu^{2+} com NH_4Cl como eletrólito suporte, em meio aerado, foi realizada em potenciostato e a variação da concentração de Eu^{3+} analisada por polarografia com eletrodo gotejante de mercúrio. No entanto, não foi possível obter-se a separação seletiva de Eu^{2+} com o uso de resinas de troca iônica, pois verificou-se em todos os casos a retenção do Eu^{3+} , e conseqüentemente dos outros elementos trivalentes. Como a solução de cloretos de terras raras estudada possui um outro íon que pode ser reduzido, o samário, optou-se pelo estudo da reação de redução destes dois elementos em meio sulfato, no sentido de verificar o comportamento de ambos.

Primeiramente estudou-se cada elemento em separado, depois, com os dois na mesma solução e, a partir dos dados obtidos, determinaram-se as condições a serem aplicadas na mistura de cloretos de terras raras, quando foi possível verificar o comportamento dos demais elementos componentes da solução no processo de redução/precipitação.

Como eletrólito e fonte de sulfato utilizou-se uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Para que a análise qualitativa do precipitado pudesse ser feita por espectrofotometria, uma solução de cada elemento foi preparada a partir de seu óxido puro (99.99%), dissolvidos com 1 mL de ácido clorídrico fumegante, pH ajustado a 2,5 com 0,5 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Estas soluções foram diluídas com água destilada e desionizada a 10 mL de volume total e analisadas no

espectrofotômetro. A TAB.7 mostra a massa usada de cada elemento para o preparo das soluções dos ETR analisados por espectrofotometria.

TABELA 7 – Composição das soluções utilizadas para a determinação dos espectros padrão dos elementos de TR.

ETR	Sm	Eu	Gd	Nd	Tb	Y
Massa (g)	0,18	0,1	0.18	0,06	0,06	0,06

Os espectros de cada solução são apresentados a seguir (FIG.19 a FIG.24).

FIGURA 19 – Espectro de absorção do SmCl_3 FIGURA 20 – Detalhe do espectro de absorção do EuCl_3

FIGURA 21 – Espectro de absorção do GdCl_3 FIGURA 22 – Espectro de absorção do NdCl_3

FIGURA 23 - Espectro de absorção do TbCl_3 FIGURA 24 -Espectro de absorção do YCl_3

5.6.1 Redução/precipitação de európio

Para acompanhar o comportamento do európio durante a eletrólise, foi feito um estudo qualitativo a partir de solução padrão de Eu^{3+} , com concentração de 1 g.L^{-1} , a partir de seu óxido (99.999%) dissolvido com ácido clorídrico concentrado e depois diluído com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de amônio. Nesta solução foi feita a reação de redução, variando-se o potencial de hora em hora para melhor acompanhar o processo.

Iniciou-se, na fonte, a reação a um potencial de $-2,0 \text{ V}$ e corrente de $0,18 \text{ A}$, sob agitação. Decorrido uma hora, a solução não se alterou visivelmente. O potencial foi elevado para $-3,0 \text{ V}$ com corrente de $0,25 \text{ A}$. Após uma hora, a solução apresentava uma ligeira turbidez. O potencial foi novamente elevado para $-4,0 \text{ V}$, com corrente de $0,47 \text{ A}$. Após uma hora verificou-se o aparecimento de cristais brancos sendo formados e desprendidos do eletrodo de trabalho. Porém estes cristais dissolveram-se em menos de 5 minutos.

Segundo Serigin e Atanasyants⁷², a precipitação de sulfato de Eu^{2+} é feita em baixa temperatura (entre 3 e 5°C), uma vez que diminuindo-se a temperatura a solubilidade das TR divalentes diminui e a das trivalentes aumenta. Assim, com potencial de $-4,0\text{V}$, baixou-se a temperatura do sistema para 4°C (FIG. 25 e 26). A precipitação dos cristais aumentou em quantidade e tamanho, mantendo-se insolúveis. Porém, quando o sistema foi levado à temperatura ambiente, os cristais dissolveram novamente.

Reações no eletrodo de trabalho:

Reação no contra-eletrodo:

FIGURA 25 - Montagem utilizada na redução/precipitação do európio.

FIGURA 26 - Célula eletrolítica utilizada na redução/precipitação do európio.

5.6.2 Redução/precipitação de samário

Para acompanhar o comportamento do samário durante a eletrólise, fez-se um estudo qualitativo utilizando-se uma solução padrão de Sm^{3+} , concentração 1 g.L^{-1} , preparada a partir do Sm_2O_3 de (95%) de pureza, preparado no IPEN-CNEN/SP, dissolvido com ácido clorídrico concentrado e depois diluído com solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de sulfato de amônio. Nesta solução foi feita a reação de redução, variando-se o potencial de hora em hora para melhor acompanhar o processo.

Iniciou-se o processo com potencial de $-3,0 \text{ V}$ e corrente de $0,2 \text{ A}$. De hora em hora aumentou-se o potencial em 1 V . A precipitação teve início em potencial de $-5,0 \text{ V}$ e corrente de $0,35 \text{ A}$, com forte liberação de H_2 , aumento de temperatura e de pH.

Reações no eletrodo de trabalho:

Reação no contra-eletrodo:

5.6.3 Separação de Eu^{3+} e Sm^{3+} de solução sintética por redução/precipitação

Uma mistura de $0,023 \text{ g}$ de óxido de európio (99,999%) e $0,012 \text{ g}$ de óxido de samário (99,5%) foi dissolvida com HCl concentrado. Depois de aquecer até quase secura, a mistura de cloretos foi diluída a 40 mL com uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, obtendo-se uma solução com concentração de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Eu^{3+} e de $0,26 \text{ g.L}^{-1}$ de Sm^{3+} . Esta solução foi colocada na célula eletrolítica ligada em fonte com potencial de $-5,0 \text{ V}$ e corrente de $0,4 \text{ A}$ por 8 horas, quando

a temperatura, que atingiu 35°C, voltou ao patamar da ambiente e a corrente baixou a 0,1 A . O precipitado foi filtrado e a solução foi novamente submetida a eletrólise, nas mesmas condições anteriores, por mais 9 horas. Depois de nova filtração, a solução restante foi analisada por espectrofotometria, registrando somente a presença de európio. (FIG. 27)

FIGURA 27 –Espectro da solução após separação do Sm

5.6.4 Separação de Eu e Sm de uma mistura de cloretos de terras raras

5.6.4.1 Dissolução dos óxidos mistos de TR em H₂SO₄

Em um béquer, colocaram-se 3g de óxidos mistos de TR e gotejou-se ácido sulfúrico concentrado, com o objetivo de se trabalhar já no meio sulfúrico e evitar a presença do cloreto na solução. Como não se obteve uma dissolução completa sob agitação, aquecimento e um volume 3 vezes maior que o usado de HCl para dissolver a mesma quantidade de óxidos, optou-se por manter a dissolução em meio clorídrico.

O material dissolvido foi diluído em água e ajustado o pH em 2,5 com NH₄Cl 0,1mol.L⁻¹. Esta solução foi levada ao potenciostato para uma voltametria

cíclica, usando platina como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, com área superficial de 4 cm² cada um, velocidade de varredura de 0,05 Vs⁻¹ e o potencial variando de -0,2 a -0,6 V (vs Ag/AgCl). O pico de redução foi registrado em -0,405 V (vs Ag/AgCl) e o de oxidação em -0,273 V (vs Ag/AgCl), determinado pelo programa GPES, mas não aparente no voltamograma, o que poderia indicar provável reação entre o európio reduzido e o sulfato presente na solução. Continuou-se a dissolver os óxidos em HCl concentrado e a usar a solução de (NH₄)₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹ (pH 5) como eletrólito, fonte de sulfato e elevador de pH.

5.6.4.2. Redução e Precipitação

Para um primeiro experimento, dissolveu-se uma massa de óxidos mistos de TR com HCl fumegante. Esta solução foi aquecida até a secura para a eliminação do HCl excedente, obtendo-se cristais de cloretos mistos de TR, que foram dissolvidos em (NH₄)₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹. A leitura no polarógrafo determinou concentração de íons Eu³⁺ de 343,91 mg.L⁻¹. Esta solução foi levada a uma fonte estabilizadora de corrente alternada usando hastes de Pt de 4 cm² como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo, sob agitação. Regulou-se o potencial em 2,0 V, com corrente aproximada de 0,2 A (pouca liberação de H₂) e a reação de redução foi acompanhada por polarografia, para a medida da variação da concentração de Eu³⁺ como mostrado na TAB. 8 a seguir:

TABELA 8.- Reação de redução do Eu³⁺ em solução de (NH₄)₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, a 2,0V e 0,2A (fonte de corrente contínua).

Tempo de reação (h)	[Eu ³⁺] (mg.L ⁻¹)
0	343,91
1	309,20
2	306,03

Após duas horas de reação, a fonte foi desligada e a solução foi deixada em repouso; 48 h depois foi feita nova medida da concentração de Eu^{3+} , que se manteve praticamente a mesma ($306,19 \text{ mg.L}^{-1}$), mostrando a estabilidade dos íons Eu^{2+} em solução. Esta solução foi levada novamente à fonte, com a mesma montagem, mudando-se o potencial para 3,0 V (liberação maior de H_2). Uma hora depois foi retirada uma amostra para a medida de concentração: $[\text{Eu}^{3+}] = 268,10 \text{ mg.L}^{-1}$. A velocidade da reação de redução aumentou com o aumento de potencial aplicado, mas não foi observada precipitação.

Foi preparada então uma nova solução, nas mesmas condições descritas anteriormente, a partir de 5g de óxidos mistos de TR. Em um béquer foram colocados 60 mL desta solução, e os mesmos eletrodos conectados à fonte, sob agitação, potencial variando entre 5,0 a 6,0 V e corrente oscilando entre 0,4 e 0,5 A. Notou-se forte liberação de gás, tanto no eletrodo de trabalho como no contra-eletrodo. Com uma hora de reação a solução começou a turvar. Com três horas era visível a formação e liberação de precipitado no eletrodo de trabalho, como pode ser visto na FIG.28.

FIGURA 28 – Reação de redução de Sm^{3+} e precipitação do sulfato de samário

Com oito horas de reação a corrente registrada era de 0,27 A, pH 3,5 e temperatura de 35°C. A FIG.29 mostra o depósito de precipitado no fundo da célula.

FIGURA 29 – Fim da reação de redução/precipitação do samário

A solução foi filtrada e o precipitado branco-amarelado (FIG.30) foi lavado várias vezes com água destilada, seco e levado para análise (amostra1) por espectrofotometria (FIG.31 a 33) onde pode ser visto que o precipitado é um composto de samário (401,04 nm), sem presença de európio (393,92 nm) mas contaminada por gadolínio (273 nm).

FIGURA 30 – Precipitado obtido na reação, após lavagem e secagem em temperatura ambiente

FIGURA 31 – Espectros de absorção da amostra (1) e de Sm padrão em meio clorídrico

FIGURA 32 – Espectros de absorção da amostra 1 e do Eu padrão em meio clorídrico

FIGURA 33 – Espectros de absorção da amostra 1 e do Gd padrão em meio clorídrico

Como os espectros da análise dos precipitados obtidos não registraram a presença do elemento európio, pode-se concluir que o Eu^{2+} permaneceu dissolvido na solução filtrada.

Na solução resultante da filtração foi aplicado novamente o processo de redução por mais oito horas. O precipitado foi filtrado lavado e seco para análise em espectrofotômetro (amostra 2). As curvas das duas amostras podem ser vistas nas FIG.34.

FIGURA 34 – Espectros de absorção das amostras 1 e 2, em meio clorídrico

Na FIG. 35 e 36 tem-se os espectros das amostras 1 e 2 comparados com os espectros dos padrões de Eu e Sm, respectivamente. Pode-se verificar que as amostras não contém Eu e que a amostra 2 contém somente Sm.

FIGURA 35 - Espectros de absorção das amostras 1, 2 e do Eu padrão em meio clorídrico

FIGURA 36 - Espectros de absorção das amostras 1, 2 e do Sm padrão em meio clorídrico

Fez-se também uma análise por espectrometria de fluorescência de raio-X (análise semi-quantitativa) para identificar o composto da amostra 1. A análise comprova a presença de samário e gadolínio na forma de $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3$, como pode ser visto no relatório de ensaio a seguir (FIG. 37 a e 37 b).

comissão nacional de energia nuclear
instituto de pesquisas energéticas e nucleares
Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA / E-mail: central@ipen.br

10. Interessado : Vera Chepcanoff
12. Amostra : Amostra I

11. Registro Geral Nº : 61/06
13. Nº páginas : 03/03

Junho/2005

ANEXO

14. Analista : Dra. Vera L. R. Salvador
15. Técnica Analítica : Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDXRF)
16. Laboratório : Laboratório de Fluorescência de Raios-X

17. RESULTADOS :

Espectro de Fluorescência de Raios X- Sistema dispersão de Energia (EDXRF)

18.

Data	Entrada	Data	Saída

19. COMENTÁRIOS :

20. Dra. Vera L. R. Salvador - CRQ: 04203181
Responsável pelo Laboratório

Dra. Vera L. R. Salvador - CRQ: 04203181
Analista

Avenida Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000
Fone: (011) 3816-9342 - Fax: (011) 3816-9325 - São Paulo - SP

FM-CQMA-0901-04-V3

FIGURA 37 a – Relatório da análise por fluorescência de raio-X.

comissão nacional de energia nuclear
instituto de pesquisas energéticas e nucleares
Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA / E-mail: central@ipen.br

10. Interessado : Vera Chepcanoff
12. Amostra : Amostra I

11. Registro Geral Nº : 61/06
13. Nº páginas : 02/03

Junho/2006

Relatório de Ensaio

14. Analista : Dra. Vera L. R. Salvador
15. Técnica Analítica : Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDXRF)
16. Laboratório : Laboratório de Fluorescência de Raios-X

17. RESULTADOS :

Elem./Comp.	%	Elem./Comp.			
Gd ₂ (SO ₄) ₃	51.5±0.1				
Sm ₂ (SO ₄) ₃	48.0±0.1				
Y2O3	0.53±0.01	→ ?			

18.

_____	_____
Data Entrada	Data Saída

19. COMENTÁRIOS :

- ✓ Análise Semi-Quantitativa – Método de Parâmetros Fundamentais – (ensaio direto – não destrutivo).
- ✓ Anexo Espectro de Fluorescência de Raios X – Sistema EDXRF

20. Dra. Vera L. R. Salvador - CRQ: 04203181
Responsável pelo Laboratório

Dra. Vera L. R. Salvador - CRQ: 04203181
Analista

Avenida Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000
Fone: (011) 3816-9342 - Fax: (011) 3816-9325 - São Paulo - SP

FM-CQMA-0901-04-V3

FIGURA 37 b – Relatório da análise por fluorescência de raio-X

Na revisão bibliográfica^{6,7} foi visto que o Sm^{2+} é extremamente instável em meio aerado. A prática em laboratório mostrou nitidamente a formação do precipitado na superfície do eletrodo de trabalho. Pode-se deduzir que o samário é reduzido em sua valência +3 para +2 e na sua reoxidação ocorre simultaneamente sua ligação ao íon SO_4^{2-} , precipitando $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$.

Durante o processo de eletroprecipitação foi registrado que o pH aumenta gradativamente com a reação, que pode ser explicado por:

- A liberação de H_2 no eletrodo de trabalho tem como segundo produto a formação de hidroxila e pode ser representado pela reação

- O uso de agitação magnética e/ou o aumento de sua velocidade favorece a reação (15) pois o H_2 é removido da superfície do eletrodo de trabalho mais rapidamente e, conseqüentemente, o pH do meio próximo ao eletrodo aumenta.
- A agitação magnética aumenta a velocidade de reoxidação do samário, pois o O_2 liberado no contra-eletrodo é levado mais rápido para a região próxima ao eletrodo de trabalho. A reação de reoxidação pode ser representada por:

Que consome H^+ , com conseqüente aumento de pH

Como resultado da elevação do pH da solução ocorre a hidrólise do gadolínio e sua coprecipitação.

Todo o processo foi repetido, controlando-se a velocidade da reação (potencial máximo de 4 V em fonte de corrente contínua), controle do pH por gotejamento de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e registro da variação de temperatura. Dois gramas de óxidos mistos de TR foram dissolvidos por gotejamento com HCl concentrado. Depois de aquecer até quase secura, os cloretos mistos de TR foram diluídos com uma solução de (NH₄)₂SO₄ a 0,1 mol.L⁻¹, totalizando 100 mL. Esta solução foi colocada em célula eletrolítica ligada a uma fonte estabilizadora de corrente. O processo pode ser acompanhado pela TAB.9

TABELA 9 – Evolução da reação de redução/precipitação do Sm

Tempo de reação	Potencial (V)	Corrente (A)	pH	Temperatura (°C)	OBS.
Primeira hora	-3,0	0,25	2,5	26	-
2ª h	-3,0	0,25	2,5	26	Fraca precipitação; fraca liberação de H ₂
3ªh	-3,5	0,35	2,5	28	Fraca precipitação; aumento na liberação de H ₂ ; início e liberação de O ₂
4ª	-4,0	0,45	3	30	Velocidade lenta Cristais maiores
6ª	-4,0	0,45	3	32	Filtração para análise de amostra

A solução foi filtrada e o precipitado foi lavado várias vezes com água bidestilada e desionizada, seco em temperatura ambiente e submetido a análise por espectrofotometria (FIG. 38), confirmando ser a amostra um sal de samário, não acusando picos de absorbância de outros elementos de terras raras, como pode-se ver na FIG.39 a seguir:

FIGURA 38 – Espectro do precipitado de Sm obtido na reação de eletro-redução/precipitação

FIGURA 39 – Espectros do Sm padrão e do sulfato de Sm obtido

Na FIG.40 tem-se o resultado da análise termogravimétrica (TGA) de uma amostra de 10,580 mg de sulfato de samário obtido por eletro-redução/precipitação. As seguintes informações podem ser obtidas das curvas:

- ✓ até 210°C: perda de água;
- ✓ de 211 a 510°C: perda de SO e SO₂
- ✓ de 510 a 871°C: perda de SO e SO₂
- ✓ de 871 a 1283°C: grande perda de SO e SO₂, chegando a Sm₂O₃.

FIGURA 40 – TGA do sulfato de samário recuperado

6. CONCLUSÕES

A proposta inicial deste trabalho consistia na separação dos elementos európio e samário de uma mistura de óxidos de terras raras proveniente de um processo de tratamento via troca iônica, contendo Y_2O_3 (0,23%), Tb_4O_7 (11,82%), Gd_2O_3 (37,9%), Eu_2O_3 (0,56%), Sm_2O_3 (47,6%) e Nd_2O_3 (1,94%). Como os potenciais de redução do Eu e do Sm são bem distintos, procurou-se primeiramente estudar a separação do Eu, cujo potencial (-0,35V, vs SHE) é inferior em mais de 1,0 V em relação ao do Sm (-1,55V vs SHE) e, posteriormente, a separação do Sm, elevando-se o potencial da célula eletrolítica.

Entretanto, os primeiros processos estudados mostraram a incapacidade de se separar o Eu^{3+} do Eu^{2+} por meio de resinas, solventes ou trocadores inorgânicos, pois estes não mostraram seletividade em função dos estados de oxidação, no meio clorídrico.

Fez-se, então, a redução em meio sulfato, com o intuito de se reduzir o Eu^{3+} e precipitá-lo ao mesmo tempo, diminuindo etapas do processo. Verificou-se, no entanto, que no potencial de redução do Eu a precipitação não ocorria. Ao aumentar-se o potencial, iniciou-se a formação no eletrodo de trabalho de um precipitado branco-amarelado, em grande quantidade, que se desprendia e depositava no fundo da célula. Após análises, por espectrofotometria UV-vis, identificou-se o composto como sendo de Sm. Conclui-se, por análises polarográficas do Eu^{3+} , que parte do Eu havia reduzido a Eu^{2+} formando o EuSO_4 e que este se encontrava dissolvido na solução. Outros experimentos realizados a temperatura de 4°C, mostraram a formação de um precipitado estável, em baixa temperatura, de EuSO_4 que pode ser separado (filtração e lavagem a 4°C, e nova precipitação como oxalato) e analisado quanto à sua pureza.

Assim, o processo proposto apresentou-se totalmente viável para a recuperação de Sm em misturas de cloretos de TR, mesmo em baixas concentrações. O processo mostrou ser possível a redução de Sm em ambiente aerado, seguida de reoxidação espontânea e precipitação seletiva na forma de $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$.

O esquema do processo proposto está representado na FIG 41.

FIGURA 41 – Esquema do processo de separação de samário e európio por eletro-redução/precipitação a partir de óxidos mistos de TR

7. TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos que podem complementar os estudos realizados sugere-se:

- ❑ Desenvolver o processo de separação do Sm com maior número de horas, aumentando lenta e gradativamente o potencial aplicado, além de se manter durante todo o processo um controle rígido do pH, com a finalidade de evitar a coprecipitação inicial do Gd.
- ❑ Caracterizar os produtos finais, o Sm_2O_3 e o Eu_2O_3 , quanto às suas impurezas, por ICP-MS, para a determinação de traços dos outros elementos de terras raras que poderiam estar presentes.
- ❑ Aplicação do processo proposto em outras misturas de terras raras, com diferentes composições.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Quím. Nova**, 28(1), (2005), 111-117
2. SILVA, M.B.F., **Terras Raras**, disponível em: www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumentosumariomineral2005/Terrasraras, acessado em 03/04/2006
3. ARBILLA, G.; CORRÊA, S.M.; CARVALHO, M.S.; **Ciência Hoje**, 21(122), (1996), 30-38.
4. ABRÃO, A. **Química e Tecnologia das Terras Raras**. Série: Tecnologia Mineral – CETEM/CNPq, 1994
5. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 22, **Apostila do curso Eletroquímica e Meio Ambiente**, Poços de Caldas – MG, 1999
6. ATANASYANTS, A.G.; SERYOGIN, A.N. **Hydrometall.**, 44, (1997), 255-259
7. ATANASYANTS, A. G.; SERYOGIN, A. N. **Hydrometall.**, 37 (1995), 367-374
8. VIEIRA, E.V.; LINS, F.F.; **Concentração de Minérios de Terras Raras**. Série: Tecnologia Mineral – 73 – CETEM, 1997.
9. LEE, J.D. **Química Inorgânica Não Tão concisa** Editora Edgard Blücher LTDA – 1999. Tradução da 5ª edição inglesa. **Copyright** 1996.
10. HENDRICK, J.B. **Mineral Industry Surveys – U.S. Geological Survey Minerals Yearbook - 2000**, 62, (1999), 62.0-62.16
11. Christie, T; BRATHWAITE, B; Tulloch, A. **mineral Commodity Report 17 – Rare Earths and Related Elements**, disponível em: <http://crwnminerals.med.govt.nz/minerals/publications>

12. CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica** – Dissertação de Mestrado, IPEN, S.P., 2001.
13. YAMAURA, M; MATSUDA, H T; **J. of Radioanal. and Nucl. Chem.**, 241 (2), (1999), 277-280.
14. KAMASH, A M; EL-SAYED, A A; ALY, H F; **J. of Radioanal. and Nucl. Chem.**, 253 (3). (2002), 489-495.
15. SANO, Y; KARINO, J; KOYAMA, T; FUNASAKA, H; **J. of Alloys and Compounds**, 303-304, (2000), 151-156.
16. CORTINA, J L; MIRALLES, N; SASTRE, A M; AGUILAR, M; **Reactive & Functional Polymers**, 32, (1997), 221-229.
17. CORTINA, J L; MIRALLES, N; SASTRE, A M; AGUILAR, M; **Hydrometall.**, 37, (1995), 301-322.
18. KABAY, N; DEMIRICIOĞLU, M; EKINCI, H; YÜKSEL, M; SAĞLAM, M; STREAT, M; **Reactive & Functional polymers**, 38, (1998), 219-226.
19. ALEXANDRATOS, S D; HUSSAIM, L A; **Industrial Engineering Chemistry**, 34, (1995), 251-254.
20. DONGGUANG, Y; YUFU, L; ZENGSHENG, M; BAOLONG, L; CHUNQI, B; ZHIFU, L; **J. of Radioanal. and Nucl. Chem.**, 254 (3), (2002), 629-631.
21. WANG, Z H; MA, G X; LU, J; LIAO, W P; LI, D Q; **Hydrometall.**, 66, (2002), 95-99.
22. JUANG, R.S.; LEE, S.H.; **J. of Technol. Biotechnol.**, 66, (1996), 153-159
23. ALEXANDRATOS, S.D.; CRICK, D.W.; **Ind. Eng. Chem.**, 35, (1996), 635-644
24. PAIVA, A.P.; MALIK, P; **J. of Radioanal. and Nucl. Chem.**, 261(2), (2004), 485-496

25. GUPTA, B.; MALIK, P.; DEEP, A.; **J. of Radioanal. and Nucl. Chem.**, 251(3), (2002), 451-456
26. FORBICINI, C.A.L.G.O., **Procedimentos Eletroquímicos No Tratamento Do Combustível Nuclear Irradiado** – Tese de Doutorado, IPEN, SP, 1994
27. SOUZA, A.O.; RANGEL, M.C.; ALVES, O.L.; **Quím. Nova**, 28(1), (2005), 46-49
28. VESELY, V.; PEHÁREK, V.; **Talanta**, 19, (1972), 219-262
29. DENARO, A.R.; **Fundamentos de Eletroquímica**, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1974
30. HAMANN, C.H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W.; **Electrochemistry**, Ed. Wiley-VCH, Alemanha, 1998
31. CROW, D.R.; **Principles and Applications of Electrochemistry**, Ed. Chapman & Hall, 4ª edição, 1994
32. JORDAN, I; **Apostila do Curso QFL-403 – Físico-Química III – Eletroquímica**; Instituto de Química – USP, 1981
33. FORBICINI, C.A.L.G. DE O.; **Apostila do Curso TNM-5779 – Tópicos de Eletroquímica: Princípios e Aplicações em Materiais Nucleares e Não Nucleares**, IPEN/USP, 2002
34. AGOSTINHO, S. M. L. **Apostila do Curso QFL 5612 – Eletroquímica Iônica e Catódica – O Transporte de Massa em Estudos de Corrosão**, Instituto de Química – USP, 2003
35. WALSH, F.C.; **Pure and Appl. Chem.**, 73(12), 2001, 1819-1837
36. SAARI-NORDHAUS, R.; NAIR, L.M.; OMNTGOMERY, R.M.; **J. of Chromat. A**, 782, (1997), 69-73
37. PRESTON, J.S.; PREEZ, A.C.; COLE, P.M.; FOX, M.H.; **Hidrometall.**, 42, (1996), 131-149
38. PRESTON, J.S.; PREEZ, A.C.; **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 65, (1996), 93-101
39. SUNGUR, S. K.; AKSELI, A.; **J. of Chromat. A**, 847, (1999), 261-269

40. SUNGUR, S. K.; AKSELI, A.; **J. of Chromat. A.**, 874, (2000), 311-317
41. ISSHIKI, M.; **Vacuum**, 47(6-8), (1996), 885-887
42. NAKAMURA, S.; HASHIMOTO, H.; AKIBA, K.; **J. of Chromat. A.**, 789, (1997), 381-387
43. HUBICKI, Z.; OLSZAK, M.; **Hidrometall.**, 50(3), (1998), 261-268
44. JIANG, J.; OZAKI, T.; MACHIDA, K.; ADACHI, G.; **J. of Alloy and Comp.**, 250, (1997), 501-509
45. MORAIS, C.A.; CIMINELLI, V.S.T.; **Hidrometall.**, 49, (1998), 167-177
46. ATANASYANTS, A.G.; GURINOV, Y.S.; SOFENINA, E.V.; **J. of Appl. Chem. of the USSR**, 61(1), (1988), 141-143
47. KUSNETSOV, S A.; ESCARD, M.G.; **Electrochim. Acta**, 46, (2001), 1101-1111
48. MORETTO, L.M.; CHEVALET, J.; MAZZOCCHIN, G.; UGO, P.; **J. of Electroanal. Chem.**, 498, (2001), 117-126
49. HENRY, P.; VAN LIERDE, A.; **Hydrometall.**, 48, (1998), 73-81
50. KOENE, L.; JANSEN, L.J.J.; **Electrochim. Acta**, 47, (2001), 695-703
51. SPOOR, P.B.S.; KOENE, L.; VEEN, W.R.; JANSSEN, L.J.J.; **Chem. J.**, 85, (2002), 127-135
52. HIRAI, T.; KOMASAWA, I.; **J. of Chem. Eng. of Japan**, 25(6), (1992), 644-648
53. ATANASYANTS, A.G.; SEN'KIN, Y.A.; **J. of Appl. Chem. of the USSR**, 63(9), (1990), 1904-1907
54. ATANASYANTS, A.G.; SERIGIN, A.N.; DANILOV, A.V.; KOCHETKOV, V.L.; **J. of Appl. Chem. of the USSR**, 63(9), (1990), 1907-1910
55. YÖRÜKOĞLU, A.; GIRGIN, I.; **Hydrometall.**, 63, (2002), 85-91
56. COLE, K D; CABEZAS, H Jr; **J. of Chromat. A**, 760, (1997), 259-263.

57. MAHMOUD, A; MUHR, L; VASILUK, S; ALEYNIKOFF, A; LAPICQUE, F; **J. of Appl. Electrochem.**, 33, (2003), 875-884
58. ZHANG, X S; WU, G B; DING, P; ZHOU, X G; YUAN, W K; **Chem. Eng. Sci.**, 54, (1999), 2969-2977
59. POLCARO, A M; PALMAS, S; RENOLDI, F; MASCIA, M; **Electrochim. Acta**, 46, (2000), 389-394
60. HADŽISMAJLOVIČ, DŽ. E; POPOV, K I; PAVLOVIČ, M G; **Powder Technol.**, 86, (1996), 145-148
61. LATIFI, M A; LESAGE, F; MIDOUX, N; **Computers Chem. Eng.**, 22, (1998), s905-s908
62. SAARI-NORDHAUS, R; NAIR, L M; MONTGOMERY, R M; ANDERSON, J M Jr; **J. of Chromat. A**, 782, (1997), 69-73
63. BOUZEK, K; PALMER, J; ROUSAR, I; WRAGG, A A; **Electrochim. Acta**, 41 (4), (1996), 583-589
64. GLASSERMAN, P; VIDELA, D; BÖHM, U; **Powder Technol.**, 79, (1994), 237-245
65. XU, W L; DING, P; YUAN, W K; **Chem. Eng. Sci.**, 47 (9-11), (1992), 2307-2312
66. SUN, Y P; QIU, O; XU, W L; SCOTT, K; **J. of Electroanal. Chem.**, 503, (2001), 36-44
67. VUORILEHTO, K.; TAMMINEN, A.; **J. of Appl. Chem.**, 27, (1997), 749-755
68. PINTO, D.V.B.S.; MARTINS, A.I.I.; **Hydrometall.**, 60, (2001), 99-104
69. CARVALHO, F.M.S.; ATALLA, L.T.; ABRÃO, A.; **Anais do XI Congresso ACIESP**, 1986, p. 21-26
70. Espectrofotometria – Introdução Teórica; disponível em: <http://ishter.iqm.unicamp.br/downloads/chemkeys>
71. MENDHAM, J; DENNEY, R C; BARNES, J D; THOMAS, M J K; **Vogel – Análise Química Quantitativa**, LTC Editora, 6ª Edição, 2002, 353-356

72. SERIGIN, A.N.; ATANASYANTS, A.G.; **Rus. J. of Appl. Chem.**, 70(12), (1997), 1893-189
73. GUPTA, V.K.; SING, P.; RAHMAN, N.; **J. of Coll.and Interf. Sci.**, 275, (2004), 398-402
74. MEYERS, P.; **Applications of Weak Acid Cation Resin in Waste Treatment**; Resin Tech Inc.; **Presented at the AESF Conference, June 1999**