

UNIVERSIDADE DE UBERABA – UNIUBE

MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA QUÍMICA

GIULIANO MARCOS DA SILVEIRA

PURIFICAÇÃO DE NIÓBIO UTILIZANDO A EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO

UBERABA, MG

2021

GIULIANO MARCOS DA SILVEIRA

PURIFICAÇÃO DE NIÓBIO UTILIZANDO A EXTRAÇÃO LÍQUIDO – LÍQUIDO

Dissertação apresentada ao programa de Mestrado Profissional em Engenharia Química da Universidade de Uberaba, como requisito parcial, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador Prof. Dr. Mauro Luiz Begnini.

UBERABA, MG

2021

Catálogo elaborado pelo Setor de Referência da Biblioteca Central UNIUBE

- S39p Silveira, Giuliano Marcos da.
Purificação de nióbio utilizando a extração líquido – líquido /
Giuliano Marcos da Silveira. – Uberaba, 2021.
67 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade de Uberaba. Programa de
Mestrado em Engenharia Química, concentração: Desenvolvimento
de Processos Químicos Agroindustriais.
Orientador: Prof. Dr. Mauro Luiz Begnini.
1. Extração (Engenharia Química). 2. Nióbio. 3. Solventes. 4.
Engenharia Química. I. Begnini, Mauro Luiz. II. Universidade de
Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química. III. Título.

CDD 660.2842

GIULIANO MARCOS DA SILVEIRA

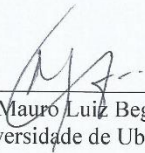
PURIFICAÇÃO DE NIÓBIO UTILIZANDO A EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO


Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).

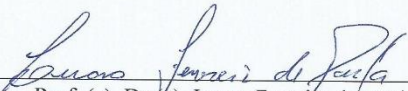
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais

Aprovado em: 09 / 07 / 2021

BANCA EXAMINADORA:


Prof. (a). Dr (a). Mauro Luiz Begnini - Orientador
Universidade de Uberaba


Prof. (a). Dr (a). José Roberto Delalibera Finzer
Universidade de Uberaba


Prof. (a). Dr (a). Lucas Ferreira de Paula
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

AGRADECIMENTOS

Dedico á...

Deus, pelas oportunidades que me foram dadas na vida, principalmente por conhecer pessoas interessantes, mas também por viver fases difíceis, sendo matérias-primas de aprendizado;

A minha esposa Aline e minha filha Valentina pelo apoio e incentivo. Meu agradecimento pelas horas em que ficou ao meu lado não me deixando desistir e me mostrando que sou capaz de chegar onde desejo, sem dúvida foram quem me deram o maior incentivo para conseguir concluir esse trabalho;

Não posso deixar de agradecer aos meus pais, Hélio (in memoriam) e Marlene, sem os quais não estaria aqui, e por terem me fornecido, condições para me tornar o profissional que sou;

A minha irmã Daiana pela admiração;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mauro Luiz Begnini, pelo ensinamento indispensável no auxílio à concretização dessa dissertação;

Ao amigo Prof. Me Ricardo Moreira, que sempre me ajudou com sua vasta experiência desde o início deste projeto de pesquisa;

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais - FAPEMIG, pelo suporte dado ao desenvolvimento dessa dissertação;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES;

Também quero agradecer à Universidade de Uberaba e a todos os professores do meu curso pela elevada qualidade do ensino oferecido;

Todos os profissionais da área química que trabalham em busca de soluções para que a humanidade viva e tenha uma qualidade de vida melhor, sem que com isso, destrua o meio ambiente;

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração CBMM pelo apoio de suporte necessário para a realização deste trabalho;

Obrigado a todos.

RESUMO

No trabalho desenvolvido na dissertação, buscou-se abordar a tecnologia de extração por solventes para a separação e purificação de nióbio e tântalo, promovendo uma reflexão com o intuito de ampliar o tema escolhido. Mesmo diante de uma variedade de solventes que tenham sido investigados para uma extração e separação de nióbio e tântalo, foi possível encontrar nas literaturas que apenas quatro foram usados comercialmente na produção de nióbio e tântalo partindo de suas matérias-primas. Os solventes utilizados comercialmente na extração são: metil iso-butil cetona (MIBK), tri-butil fosfato (TBP), cicloexanona (CHN) e 2-octanol (2-OCL). Outro aspecto verificado é que a extração, separação e purificação por solvente de nióbio e tântalo utilizadas na indústria ocorrem sempre na presença de íons fluoretos. O extratante MIBK é o mais utilizado devido à sua baixa densidade, baixa viscosidade e outras propriedades, que permitem uma obtenção de produtos de alta pureza. Neste estudo é apresentado a remoção seletiva de nióbio (Nb) e tântalo (Ta) por extração líquido-líquido através de uma solução aquosa por digestão ácida, composta de ácido nióbico de grau comercial, ácido fluorídrico e ácido sulfúrico. Variou-se a concentração do H_2SO_4 (2,6; 2,0; 1,4; 0,8 e 0,2 mol/L), manteve em agitação por 20 minutos a 85 °C, em seguida lixiviou-se com água purificada por 30 minutos a 60 °C, obtendo uma solução, na melhor condição de extração, com cerca de 70 g/L de Nb e 0,09 g/L de Ta. Os ensaios de extração por solvente foram testados três tipos de extratantes o 2-Octanol, o TBP e o Cyanex 923. O TBP obteve o melhor resultado em condições experimentais 2,0 M, utilizando Exxsol como diluente e relação A/O igual a 5, nessas condições foi extraída cerca de 94% do tântalo da solução aquosa. A solução aquosa foi precipitada e calcinada para alcançar um pentóxido de nióbio com baixo teor de tântalo (Nb_2O_5 98,9% e Ta 157 ppm). No estudo foi aplicado em um teste de extração contínua em escala piloto com um total de 63 horas de operação.

Palavras chave: Tecnologia de Extração, Nióbio, Tântalo, Solvente, Purificação.

ABSTRACT

In the work developed in the dissertation, it was sought to address the technology of solvent extraction for the separation and purification of niobium and tantalum, promoting a reflection in order to expand the chosen theme. Even though a variety of solvents have been investigated for niobium and tantalum extraction and separation, it was possible to find in the literature that only four have been used commercially in the production of niobium and tantalum from their raw materials. The solvents used commercially in the extraction are: methyl iso-butyl ketone (MIBK), tri-butyl phosphate (TBP), cyclohexanone (CHN) and 2-octanol (2-OCL). Another aspect verified is that the extraction, separation and solvent purification of niobium and tantalum used in industry always occur in the presence of fluoride ions. The MIBK extractant is the most widely used due to its low density, low viscosity and other properties, which allow high purity products to be obtained. In this study, the selective removal of niobium (Nb) and tantalum (Ta) by liquid-liquid extraction through an aqueous solution by acid digestion, composed of commercial grade niobic acid, hydrofluoric acid and sulfuric acid, is presented. The concentration of H₂SO₄ was varied (2.6; 2.0; 1.4; 0.8 and 0.2 mol/L), kept in stirring for 20 minutes at 85 °C, then leached with purified water for 30 minutes at 60 °C, obtaining a solution, in the best extraction condition, with about 70 g/L of Nb and 0.09 g/L of Ta. The solvent extraction trials tested three types of extractants 2-Octanol, TBP and Cyanex 923. TBP gave the best result under experimental conditions 2.0 M, using Exxsol as diluent and A/O ratio equal to 5, under these conditions about 94% of the tantalum was extracted from the aqueous solution. The aqueous solution was precipitated and calcined to achieve a niobium pentoxide with low tantalum content (Nb₂O₅ 98.9% and Ta 157 ppm). In the study it was applied in a pilot scale continuous extraction test with a total of 63 hours of operation.

Key words: Extraction Technology, Niobium, Tantalum, Solvent, Purification

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A/O – Relação Entre as Vazões Volumétricas das Fases Aquosa e Orgânica

CHO – Cicloexanona

DAP - Fosfato Diamônico

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

EDS – Espectrometria de Energia Dispersiva

ELL – Extração Líquido Líquido

ETR – Elementos Terras Raras

ICPMS – Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente

MAP - Fosfato Monoamônico

MC – Metais Comuns

MIBK – Metil Iso-butil Cetona

OCL – 2-Octanol

SSP - Superfosfato Simples

SSPA - Superfosfato Simples Amoniado

TBP – Tributyl Fosfato TOPO - Óxido de Tri-Octilfosfina

TR – Terras Raras

TSP - Superfosfato Triplo USGS – United States Geological Survey

WDS – Espectrometria de Comprimento de Onda Dispersivo

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: FERRO NIÓBIO	21
FIGURA 2: TANTALITA.....	24
FIGURA 3: ÓXIDO DE NIÓBIO	26
FIGURA 4 - PENTÓXIDO DE NIÓBIO	26
FIGURA 5: ÓXIDO DE TÂNTALO	27
FIGURA 6: CÉLULAS DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE CONTINUA E ENSAIO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE DESCONTINUO EM LABORATÓRIO.....	28
FIGURA 7: FUNIL DE SEPARAÇÃO FASE AQUOSA E FASE ORGÂNICA.....	39
FIGURA 8: ARRANJO PARA EXTRAÇÃO DE MÚLTIPLOS CONTATOS NO FLUXO DE CONTRACORRENTE	40
FIGURA 9: MÉTODO GRÁFICO PARA DETERMINAR O NÚMERO DE ESTÁGIOS DO PROCESSO MOSTRADO NA FIGURA 7, USANDO SOLVENTES IMISCÍVEIS.....	41
FIGURA 10: MONTAGEM DA UNIDADE PILOTO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE.....	45
FIGURA 11: ETAPA DE DIGESTÃO ÁCIDA E LIXIVIAÇÃO AQUOSA.....	48
FIGURA 12: ETAPA DE PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO	50
FIGURA 13: UNIDADE PILOTO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	51
FIGURA 14: FLUXOGRAMA DO PROCESSO	53
FIGURA 15: RECUPERAÇÃO DE NB OBTIDO DA DIGESTÃO ÁCIDA E LIXIVIAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO AMORFO	55
FIGURA 16: GRÁFICO COMPARATIVO 2-OCTANOL X TBP NA EXTRAÇÃO DE TA EM RELAÇÃO A/O.....	58
FIGURA 17: ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE EXTRAÇÃO DE TA. FASE AQUOSA: [H ₂ SO ₄] 0,4 M, [HF] 4,5 M, [Nb] 70 g/L, [TA] 0,08 g/L. FASE ORGÂNICA: TBP 2,0 M EM EXXSOL.....	60
FIGURA 18: REPRESENTAÇÃO DA LINHA DE OPERAÇÃO	61
FIGURA 19: ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE EXTRAÇÃO DE TA	62
FIGURA 20: CÉLULA DE EXTRAÇÃO UTILIZADA NO TRABALHO	63
FIGURA 21: PORCENTAGEM DE NB E TA NO RAFINADO APÓS A EXTRAÇÃO POR SOLVENTE CONTÍNUA.....	63
FIGURA 22: FASE 2 PERFIL DAS CÉLULAS DE EXTRAÇÃO.....	64
FIGURA 23: FASE 3 PERFIL DAS CÉLULAS DE EXTRAÇÃO.....	65

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1: APLICAÇÕES DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS.....	19
QUADRO 2: TERMINOLOGIA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	33

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPARAÇÃO DE EXTRATANTES USADOS COMERCIALMENTE PARA A EXTRAÇÃO DE TÂNTALO E NIÓBIO	42
TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICAS DO 2-OCTANOL E TBP.....	42
TABELA 3: EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO DE NIÓBIO E TÂNTALO DE SOLUÇÕES BINÁRIAS DE H ₂ SO ₄ E HF COM VÁRIAS ACIDEZ USANDO TBP E 2-OCTANOL	43
TABELA 4: FAIXAS DE CALIBRAÇÃO	46
TABELA 5: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA FASE ORGÂNICA	49
TABELA 6: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	50
TABELA 7: TESTE DE ABERTURA DE MATÉRIA PRIMA PARA EXTRAÇÃO POR SOLVENTE	54
TABELA 8: PARÂMETROS E ANÁLISE QUÍMICA PRIMEIRA ETAPA DE TESTES	56
TABELA 9: PARÂMETROS E ANÁLISE QUÍMICA SEGUNDA ETAPA DE TESTES	57
TABELA 10: PARÂMETROS DOS TESTES DE PRECIPITAÇÃO.....	59
TABELA 11: ESPECIFICAÇÕES E ANÁLISE QUÍMICA Nb ₂ O ₅	59
TABELA 12: PREPARO DA FASE ORGÂNICA	62
TABELA 13: TABELA DE TEMPO DE OPERAÇÃO DA ESTAÇÃO PILOTO E % DE EXTRAÇÃO	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
	2.1 OBJETIVO GERAL	16
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
	3.1 PRIMEIRAS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS	17
	3.2 NIÓBIO.....	21
	3.2.1 História do Nióbio.....	22
	3.2.2 Aplicações do Nióbio	23
	3.3 TÂNTALO.....	23
	3.3.1 História do Tântalo.....	24
	3.3.2 Aplicações.....	25
	3.4 ÓXIDO DE NIÓBIO E TÂNTALO.....	26
	3.5 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES.....	27
	3.6 COMPONENTES E PARÂMETROS DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	29
	3.6.1 Componentes da Fase Orgânica.....	29
	3.6.2 Variáveis da Extração Líquido-Líquido.....	29
	3.6.3 Características do Solvente.....	31
	3.6.4 Mecanismos de Extração.....	31
	3.7 TERMINOLOGIA	32
	3.8 VARIÁVEIS DE PROCESSO	34
	3.8.1 Coeficiente de Extração	34
	3.8.2 Concentração do Extratante.....	35
	3.8.3 Efeito do pH	35
	3.8.4 Composição de Fase Aquosa.....	36
	3.8.5 Concentração do Metal de Interesse.....	36
	3.8.6 Capacidade de Carregamento do Solvente	36
	3.8.7 Lavagem	37
	3.8.8 Pré-Tratamento do Solvente.....	37
	3.8.9 Cinética de Extração	38
	3.9 TRATAMENTO DE DADOS E ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	38
	3.10 DIAGRAMA DE MCCABE – THIELE	39
	3.11 COMPARAÇÃO ENTRE OS SOLVENTES COM MAIOR EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO.....	42

4	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	INSTALAÇÕES	44
4.2	REAGENTES E SOLUÇÕES.....	45
4.3	ANÁLISE QUÍMICA	46
4.4	PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO ÁCIDA E LIXIVIAÇÃO AQUOSA DO ÓXIDO DE NIÓBIO AMORFO.....	47
4.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL EM BANCADA	48
4.6	PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO	49
4.7	DADOS DE EQUILÍBRIO	51
4.8	CONSTRUÇÃO DA ISOTERMA DE EXTRAÇÃO	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1	DIGESTÃO ÁCIDA E LIXIVIAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO AMORFO.....	54
5.2	EXPERIMENTOS DESCONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO	55
5.3	DADOS DE EQUILÍBRIO	55
5.4	PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO.....	58
5.5	EXTRAÇÃO COM TBP ESTAÇÃO PILOTO CONTÍNUA	60
6	CONCLUSÃO.....	66
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	68

1 INTRODUÇÃO

Morrison e Freiser (1962), descrevem que a extração por solvente de nióbio (Nb) e tântalo (Ta) é um processo que ocorre devido às semelhanças químicas e físicas entre os elementos, como os seus raios iônicos, resistência ao ataque químico e a facilidade de hidrolisação em soluções aquosas contendo amônia, fluoreto de amônio ou ácido fluorídrico em diferentes proporções. Os dois elementos, segundo os autores, também estão presentes como pentóxido de metal — M_2O_5 — na maioria dos minerais naturais. Esses óxidos são conhecidos por sua inércia química e a formação de óxido de metal fino com camadas na superfície metálica de nióbio (Nb) e tântalo (Ta), que dão a esses metais magníficas propriedades anticorrosivas (GRILL 2007).

Os processos hidrometalúrgicos são mais comumente usados para extrair esses metais das matérias-primas, e os métodos de extração por solvente substituíram totalmente o processo Mariganec, um processo de cristalização menos eficaz, na obtenção de produtos de nióbio e tântalo com alta pureza (FOUST et al., 1982).

Os procedimentos de extração por solventes têm sido submetidos à considerável renovação de interesse e extensão de suas aplicações. Isso se deve ao fato de que a separação líquido-líquido usa as diferenças nos coeficientes de partição, sendo realmente factível de aproveitamento em sistema contínuo e/ou procedimentos em contracorrente (ABRÃO, 1994).

Devido ao grande número de compostos covalentes organometálicos conhecidos, muitos dos quais são imediatamente solúveis em líquidos orgânicos e insolúveis ou pouco solúveis em água. De modo geral, é possível aplicar o processo de extração por solventes para a retirada quantitativa de uma espécie, ou então a separação da maior quantidade de um constituinte interferente numa mistura (ABRÃO, 1994).

Essa técnica implica na transferência de um soluto ou espécie metálica dissolvida em uma fase aquosa — alimentação — para outra fase imiscível, conhecida como solvente ou fase orgânica, com o objetivo de promover uma separação das outras espécies presentes na solução. As correntes finais após a extração são denominadas como extrato — fase orgânica — e refinado — fase aquosa (MINCZEWSKY; CHWASTOWSKO; DYBCZYWKI, 1982).

Toda extração necessariamente comporta uma reextração da espécie extraída e promove em simultâneo a regeneração do solvente para uma nova extração. A regeneração do solvente pode necessitar de uma etapa adicional denominada lavagem (MATSUMOTO et al., 2004).

A extração e reextração se processam pela dispersão de uma fase na outra em forma de pequenas gotas, que favorecem a transferência de massa e se realiza como, por exemplo, aplicando-se de agitação mecânica (REISSINGER, 1978).

Como técnica de processo, Benedetto, Ciminelli e Neto (1999), afirmam que a extração por solventes apresenta muitas vantagens e no caso da purificação de metais serve para a eliminação de impurezas, concentração de metal ou metais desejados até um ponto em que o processamento posterior se mostra rentável e para a conversão do metal a formas que simplifiquem sua recuperação posterior. Do ponto de vista operacional, complementam os autores, por tratar-se de um circuito de líquidos é de fácil manipulação e permite processar grandes volumes, apresentando ainda a possibilidade de incluir outras etapas intermediárias, como, por exemplo, a precipitação durante a etapa de reextração.

A seleção do extrator é complicada devido à grande variedade de contadores disponíveis e o extenso número de variáveis de projeto a serem especificadas (PRATT, 1954; REISSINGER, 1978).

Blackadder e Nedderman (2004) verificaram que existem mais de 25 diferentes tipos de extratores em uso industrial. Os equipamentos de maior importância industrial podem ser divididos em duas categorias principais:

a) Extrator em estágios: Essa categoria é identificada por uma série de estágios formados por misturadores-decantadores, onde as fases são contactadas até o equilíbrio e em seguida separadas, antes de serem enviados aos estágios seguintes;

b) extratores diferenciais: São aqueles em que as correntes dos líquidos escoam continuamente em contracorrente, sendo a eficiência obtida em função do número de estágios utilizados.

Para que um extratante tenha desempenho aceitável na recuperação e purificação dos metais presentes em soluções aquosas de lixiviação, o extratante deve atender a vários critérios, tais como: seletividade, recuperabilidade, densidade e tensão superficial (SUDDERTH E KORDOSKY 1986).

O acolhimento de todos ou a um critério cabível em um nível aceitável estabelece grandes restrições ao número de produtos químicos que tenham sido utilizados comercialmente como extratores (SUDDERTH; KORDOSKY, 1986). Segundo os autores, ainda que existem inúmeros extratantes desenvolvidos e avaliados em laboratório, poucos foram aplicados à processos industriais.

A proposta do presente estudo justifica-se com base na metodologia de Roesch (1999), onde um projeto baseia-se quanto a sua importância, oportunidade e viabilidade. A importância

dessa metodologia consiste no fato em que as informações coletadas servem de base para o desenvolvimento de um processo industrial (ROESCH, 1999; MATTAR, 2005).

Dentre os três critérios, a viabilidade é certamente o mais tangível, sendo assim, a definição de pesquisa viável/inviável é mais fácil de ser obtida com veracidade, isso devido ao baixo teor do elemento tântalo presente na solução de partida, tendo em vista a miscibilidade do extratante MIBK.

Quanto à oportunidade, pode-se justificar a rota pesquisada, pela aplicabilidade e inovação no controle dos processos de gerenciamento e pela substituição de intermediários com menor custo e maior eficiência, visando ampliar as alternativas de negócio e gerenciamento industrial.

Pode-se justificar a viabilidade dessa pesquisa avaliando a etapa do processamento hidrometalúrgico — extração e separação/purificação —, onde a atividade produtiva tem o objetivo de alterar o concentrado mineral para uma condição química mais valiosa obtendo óxidos utilizáveis com níveis elevados de pureza.

Como menores massas e variedades de minerais a serem tratados na hidrometalurgia requerem quantidades menores de substâncias químicas no processo, isso implica a redução de custos operacionais, além de exigir instalações de processamento menores. Os custos de capital e operacionais são duas das principais variáveis utilizadas para mesurar a viabilidade de um projeto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho teve como objetivo estudar e selecionar condições operacionais para separação de nióbio e tântalo, a partir de uma digestão ácida do óxido de nióbio amorfo contendo baixo teor de tântalo, através do processo de extração por solvente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar teores de ácido fluorídrico e ácido sulfúrico para a digestão da matéria prima;
- Avaliar influência do pH na fase aquosa;
- Apresentar uma proposta de um estudo comparativo de extração e reextração utilizando três tipos extratantes, quais sejam: Cyanex 923, Octanol (octan-2-ol, 2-OH) e Tributílfosfato – TBP, a fim de substituir o extratante convencional do processo industrial (Metil iso-butílfosfato, MIBK).
- Reproduzir teste em escala piloto com o extratante que apresentar melhor eficiência de extração nos experimentos em bancada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo efetuou-se uma descrição dos processos mais utilizados para separação líquido-líquido. São apresentadas aplicações gerais e caracterização dos elementos — nióbio e tântalo — que constituem o objetivo do trabalho. São descritos processos de obtenção e digestão química do óxido de nióbio amorfo e, de uma forma superficial, os processos de separação de nióbio e tântalo, tendo em vista que informações mais detalhadas não são disponíveis. É realizada uma abordagem das características dos extratantes estudados no presente trabalho e da química dos processos de extração por solvente.

3.1 PRIMEIRAS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

A extração por solvente ou extração líquido-líquido é uma operação usada para separar componentes de uma solução por meio da distribuição desses entre duas fases líquidas imiscíveis (PERRY, 1997). Nesse sistema, uma solução aquosa contendo dois ou mais solutos solúveis entra em contato com um solvente orgânico, para poder ocorrer a transferência de massa dos solutos entre as fases. Os solutos são separados devido ao diferente grau de solubilidade nos solventes, sendo o soluto mais solúvel no solvente orgânico preferencialmente extraído.

A mistura inicial torna-se o refinado à medida que dela se extraem preferencialmente um dos solutos. A fase do solvente transforma-se no extrato à medida que acolhe preferencialmente um dos solutos. A extração por solvente é usada para remover componentes indesejáveis dos óleos lubrificantes e de outras frações do petróleo cru, para separar o nióbio do tântalo, para produzir ácido fosfórico concentrado, e em muitas outras aplicações. Emprega-se não só o equipamento em estágios, mas também equipamento de contato contínuo (FOUST et al., 1982).

A extração por solvente é largamente utilizada também no campo da hidrometalurgia, sendo que nos processos hidrometalúrgicos, a fase aquosa contém uma mistura de íons resultantes de lixiviação de um mineral e a fase orgânica é composta por um extratante diluído em um solvente orgânico. Nessa área, a técnica de extração é usada para separação ou purificação de elementos metálicos, como, cobalto, níquel, cobre urânio e os elementos terras-raras (FOUST et al., 1982).

A aplicação desses elementos na indústria de uma forma geral vem crescendo nas últimas décadas, com uma variedade crescente na indústria moderna, pois eles são vitais para

alguns dos mercados que mais crescem no mundo, visando à produção de alta tecnologia com uma energia limpa (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992).

A primeira utilização desse grupo de elementos na indústria foi no século XIX, no ano de 1891, onde o cientista austríaco Carl Auer Von Welsbach usou as terras raras para resolver um grande problema técnico que era a produção de luz brilhante. Ele aprimorou um processo já conhecido na época, onde um sólido com uma grande área superficial, quando levado a uma zona quente de uma chama de um gás emitia uma luz brilhante. A sua inovação foi o uso de uma capa de gás composto de 99% de tório e 1% de óxido de cério, onde a luz emitida era branca, brilhante e mais barata que a luz elétrica. Essa aplicação de capas de gás para produção de luz, ainda é usado atualmente em áreas não urbanizadas, onde a eletricidade é irregular ou não está disponível e em alguns dispositivos de sinalização em ferrovias e rodovias (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992).

Já no ano de 1903, ocorreu a primeira utilização em grande escala de metais de terras raras para a produção de pedras de isqueiro. O próprio cientista Auer denominou uma liga contendo as terras raras leves — lantânio, cério, praseodímio e neodímio — na proporção em que eles ocorrem na monazita de mischmetal. Essa palavra se origina da língua alemã e em português pode ser entendido como uma “mistura de metais“. Esse cientista austríaco utilizou essa combinação de metais para criar uma liga com 70% de mischmetal e 30% de ferro que foi utilizada para a produção das pedras de isqueiro e foi denominada posteriormente de ferrocério ou auermetal. Na indústria metalúrgica, o mischmetal é aplicado em processos de remoção de impurezas em aço (KILBOURN, 1993).

Atualmente, a indústria mundial utiliza terras raras para diversos setores da economia, onde se destaca a produção de ímãs permanentes, indústria catalítica, ligas metálicas, baterias recarregáveis, polimentos, aditivos e na indústria eletrônica (HUMPHRIES, 2012).

As principais aplicações individuais de cada elemento de Terras Raras — TR — são apresentadas no Quadro 1:

Desde as aplicações no final do século XIX, a indústria mundial se modificou bastante incluindo diversas novas aplicabilidades dos metais de terras raras em vários setores cujo crescimento mais considerável nas últimas décadas foi no setor eletrônico (HUMPHRIES, 2012).

A indústria de ímãs permanentes é a maior usuária final de elementos de terras raras, e esse segmento representa cerca de 25% da demanda total com previsão de crescimento para os próximos anos.

ELEMENTO QUÍMICO	ENTENDIMENTO
Lantânio (La)	Juntamente com o níquel, é usado na produção de baterias recarregáveis utilizadas em veículos elétricos, computadores e câmeras. Também usado para a produção de vidros de alto índice de refração, fibras óticas com propriedades de melhoria na claridade visual; além de ser utilizado também na indústria de catalisadores de craqueamento catalítico, principalmente na fabricação de combustíveis com baixa octanagem a partir de óleo pesado (VASCONCELLOS, 2006 p. 28-34 ; HURST, 2010 s.l: s.n.).
Cério (Ce)	Muito usado para polimento de vidros, pedras preciosas, microprocessadores, unidades de disco e outros componentes eletrônicos; como catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo; além de poder ser aplicado também como corante amarelo em vidros e cerâmicas e como agente oxidante. Os óxidos de cério são utilizados como catalisadores para redução de emissões de gases de combustão dos automóveis causadores do efeito estufa (VASCONCELLOS, 2006 p. 28-34; HURST, 2010 s.l: s.n.).
Praseodímio (Pr)	Usado para produção de ímãs de alta potência com uma maior resistência à corrosão; utilizado também para iluminações como em holofotes ou lentes de sinal em aeroportos; corantes em vidros e esmaltes; além de aditivos em lentes de óculos de soldagem (VASCONCELLOS, 2006 p. 28-34; HURST, 2010 s.l: s.n.).
Neodímio (Nd)	Elemento com propriedades bem próximas ao praseodímio é bastante usado para produção de ímãs de alta potência e força, lasers, catalisadores para craqueamento catalítico, além de ser utilizado em sistema de orientação e corante violeta em vidros e cerâmicas (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992 p. 197-248).
Samário (Sm)	Sua principal utilização é na produção de ímãs permanentes de alta temperatura, contudo também é usado para produção de lasers de raio-X e em armas de precisão guiadas.
Európio (Eu)	Sua função principal é na utilização na indústria eletrônica em monitores LCD usados em televisões e telas de exibições; além do uso em lâmpadas fluorescentes e dispositivos de comunicação (HURST, 2010 s.l: s.n ; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992 197-248).
Gadólíio (Gd)	Utilizado como agente de contraste em imagens de ressonância magnética, tubos de raios-X, aditivos de vidro fornecendo um alto índice de refração e no controle do processo de fissão nuclear (VASCONCELLOS, 2006 p. 28-34; HURST, 2010 s.l: s.n).
Térbio (Tb)	Usado em lâmpadas fluorescentes e tubos (verde e amarelo), além de ser um alto emissor de cor verde utilizado em projetores e telas de intensificação de raios-X. Também pode ser usado na produção de ímãs permanentes (VASCONCELLOS, 2006 p. 28-34; HURST, 2010 s.l: s.n).
Disprósio (Dy)	Aplicado na produção de ímãs permanentes e lasers, além de também ter a capacidade de ser utilizado para detectar e monitorar a exposição à radiação e no tratamento da artrite reumatoide (HURST, 2010; s.l: s.n GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992 p. 197-248).
Hólmio (Ho)	Além da possibilidade de ser usado na produção de lasers, é o ímã mais forte conhecido (HURST, 2010 s.l: s.n; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992 p. 197-248).
Érbio (Er)	Usado como corantes de vidro, em lasers para uso médico e odontológico, além de ser usado na produção de ligas metálicas (VASCONCELLOS, 2006 p. 28-34; HURST, 2010 s.l: s.n).
Túlio (Tm)	É usado na produção de ímãs permanentes fortes, além de máquinas portáteis de raios-X (HURST, 2010 s.l: s.n; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992 p. 197-248).
Íterbio (Yb)	Usado em tecnologias de fibra óptica, painéis solares, ligas metálicas, lasers de infravermelho, fontes de radiação de raios-X; além de também poder ser aplicado como agente químico redutor (VASCONCELLOS, 2006 p. 28-34; HURST, 2010 s.l: s.n).
Lutécio (Lu)	Elemento usado como detectores de tomografia e produção de vidros com alto índice de refração (HURST, 2010 s.l: s.n; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992 p. 197-248).
Escândio (Sc)	Usada em ligas metálicas para a indústria aeroespacial (HURST, 2010; GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992 p. 197-248).
Ítrio (Y)	Utilizado na indústria eletrônica para a produção de lâmpadas fluorescentes e eficientes, em aplicações de alta temperatura como revestimento de barreira térmica para proteger superfícies aeroespaciais, em lasers de ítrio alumínio, além de ser usado para aumentar a força de ligas metálicas (VASCONCELLOS, 2006 p. 28-34).

Quadro 1: Aplicações de Elementos de Terras Raras

Fonte: Adaptado pelo Autor (2020).

A boa aplicabilidade desses elementos nesse setor ocorre devido à força, resistência ao calor e capacidade de manter o magnetismo durante períodos muito longos de tempo (TIESMAN, 2010). O primeiro emprego de TR para a produção de magnetos, segundo Binnemans e Colaboradores (2013), foi no final da década de 1960, onde o samário era ligado com o cobalto. Para os autores, essa liga foi substituída na década de 1980 pelo mais barato e mais potente ímã de neodímio, ferro e cobalto.

Nas últimas décadas, os elementos que se destacam na produção de ímãs mais fortes são o praseodímio, neodímio e disprósio (BINNEMANS et al., 2013). Conforme os autores, o maior desempenho e menor tamanho dessas TR permitem muitas aplicações em miniatura, como em smartphones, fones de ouvido e outros dispositivos eletrônicos. O neodímio, por exemplo, pode produzir ímãs em miniatura que fazem com que celulares possam vibrar quando uma chamada é recebida (BINNEMANS et al., 2013).

Outro setor em que o uso de ímãs permanentes através de TR também vem sendo aprimorado é o setor de energia eólica. O uso desses elementos por acionamento direto dos geradores pode substituir as turbinas por engrenagem aumentando a eficiência em até 25% dando suporte a uma fonte de energia limpa e oferecendo para o país uma alternativa à fonte hidrelétrica para produção de energia elétrica (LAPIDO-LOUREIRO; SANTOS, 2013).

A demanda por TR na indústria química também vem aumentando nos últimos anos. Esses elementos, onde se destacam as terras raras leves lantânio e cério, são bastante utilizados na fabricação de catalisadores automobilísticos que convertem poluentes de combustão (hidrocarbonetos e monóxido de carbono) em compostos não tóxicos (HUMPHRIES, 2012).

As TR como o cério, proporcionam resistência à oxidação em altas temperaturas, estabilizam as dispersões de paládio e ródio, minimizam a interação de ródio em alumina e aumentam a capacidade de oxidação do sistema (VASCONCELLOS, 2006; HURST, 2010).

Outra aplicação também nessa área é no refino do petróleo bruto. Nessa tecnologia, esses elementos são misturados nos catalisadores de craqueamento catalítico para aprimorar a transformação de moléculas pesadas em formas mais úteis e de maior demanda, tais como, gasolina, querosene e diesel. O uso de terras raras em catalisadores de craqueamento de petróleo é uma prática antiga, usada desde 1964, porém, essa demanda na última década não cresceu tanto comparada à demanda do final do século XX devido às exigências ambientais na produção de gasolina (BINNEMANS *et al.*, 2013).

O setor eletrônico também engloba uma boa porcentagem da aplicação de terras raras. A primeira aplicação dessa categoria de elemento nessa indústria foi em 1965 pelos cientistas Levine e Palilla que utilizaram európio e ítrio como materiais fosforescentes na cor vermelha

em tubos de imagens de televisões a cores substituindo o anterior de prata ativado em sulfeto de cádmio (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992).

Mais recentemente, entre muitas utilidades, há uma aplicação ampla de európio, térbio e ítrio na fabricação de televisor LCD, nos quais são usados como fosforescentes que permitem mudanças de cores quando correntes elétricas passam através deles. A aplicação em diodos emissores de luz (LEDs) acarreta uma eficiência superior à 80% comparada a lâmpadas incandescentes e 40% maior comparada a lâmpadas fluorescentes compactas (HURST, 2010).

A procura em relação aos elementos de terras raras difere da demanda de bens de consumo devido ao fato das TR serem usadas como insumos para a produção de bens e serviços. Os consumidores não têm necessidade direta para a própria mercadoria como um bem de consumo (HUMPHRIES, 2012).

O foco na procura por elementos de terras raras é derivado da transformação em seus produtos de utilização final. Como resultado, a demanda por TR depende da força da demanda dos produtos finais. Em 2010 a IMCOA realizou estudos para projeção das demandas mundiais, sugerindo que estas mostram-se crescentes (HURST, 2010).

3.2 NIÓBIO

O nióbio consiste em um metal brilhante, conforme apresenta a liga na Figura 1, com número atômico 41, massa atômica 92,90638 u, e estrutura cúbica de corpo centrado (LOPEZ; CID; PUIGGALI; AZKARATE; PELAYO, 1997). Pertence ao mesmo grupo do tântalo, motivo pelo qual ambos possuem propriedades análogas (GREENWOOD; EARNSHAW, 1992).



Figura 1: Ferro Nióbio

Fonte: Astrogold Mineração (2020).

Outra característica do nióbio é seu elevado ponto de fusão, a 2.477 °C, e é um sólido metálico, macio, dúctil, de alto ponto de fusão que é resistente à corrosão devido à formação de uma película superficial de óxido — camada de passivação (GREENWOOD, 2003).

À temperatura ambiente, o metal não reage com hidrogênio, ar, água ou ácidos, exceto com o ácido fluorídrico e sua mistura com o ácido nítrico. Sob aquecimento, reage com a maioria dos elementos não metálicos, gerando produtos que frequentemente são intersticiais e não estequiométricos. Nessas condições, também é resistente ao ataque de bases fundidas, mas não a ácidos minerais (GREENWOOD, 2003).

3.2.1 História do Nióbio

O elemento nióbio foi descoberto inicialmente em 1801 pelo químico inglês Charles Hatchett, o qual denominou de colúmbio em homenagem às terras de onde o mineral do, qual Hatchett isolou o óxido de nióbio, a columbita, proveio da América (GRIFFITH et al., 2003).

Na mesma época o químico sueco Anders Gustaf Ekeberg estudava alguns minerais finlandeses até que, em 1802, afirmou ter identificado um novo elemento, que se baseando na mitologia grega o denominou de Tântalo. O químico e físico inglês William Hyde Wollaston anunciou, em 1809, que o colômbio descoberto por Hatchett e o Tântalo de Ekeberg eram análogos (GREENWOOD, 2003). Porém, anos mais tarde, num estudo mais aprofundado sobre a columbita, o mineralogista e químico alemão Heinrich Rose quantificou a presença de dois elementos distintos, o tântalo de Ekberg e outro que denominou de nióbio, que se tratava do colômbio anunciado por Hatchett anos atrás (LIMA, 2013).

Em 1950, a União Internacional de Química Pura e Aplicada — IUPAC — aprovou nióbio como nome oficial, porém colômbio continuou sendo utilizado e aceito por metalúrgicos e indústrias dos EUA (CLARKE, 1914; STEED, 2012).

Somente no ano de 1905 o nióbio em estado puro foi produzido pela primeira vez, pelo químico alemão W. Von Bolton, o que tornou possível a aplicação do elemento, e até a década de 1930, o nióbio era considerado um subproduto do tântalo, porém na década de 50 foram descobertas reservas de nióbio na forma de óxido, chamado também de pirocloro (QUELHAS, 2008).

No Brasil, em meados da década de 1950, foi descoberto pelo geólogo brasileiro Djalma Guimarães, a maior jazida mundial de pirocloro na cidade de Araxá — MG.

3.2.2 Aplicações do Nióbio

As primeiras informações sobre o uso do nióbio datam de 1925 quando houve substituição do tungstênio na produção de ferramentas de aço. A partir da década de 1950 ligas de nióbio passaram a ser desenvolvidas para utilização nas indústrias espacial e nuclear, com aplicações, também, relacionadas à supercondutividade (MENDES, 2005).

Foi verificado que a adição do nióbio na liga de aço poderia aumentar a sua resistência às altas temperaturas e impedir uma fratura associada ao envelhecimento por deformação da liga durante a fabricação de componentes acabados, principalmente quando submetidos à soldagem (BORDIGNON et. al., 2005).

O aço micro ligado, desenvolvido na década de 1950, responde atualmente por 75% do consumo de nióbio, cuja adição propicia o refino da microestrutura do aço, garantindo-lhe maior resistência mecânica, tenacidade, soldabilidade e conformabilidade (MENDES, 2005).

Aço micro ligado vem sendo utilizado em gasodutos, automóveis, trilhos de trem, cascos de navio, vergalhões para construção civil, torres para transmissão de energia, entre outras aplicações (MENDES, 2005). O autor ainda complementa que na indústria automobilística o nióbio encontra aplicabilidade por proporcionar redução no peso do veículo acabado com conseqüente redução de energia necessária para seu deslocamento, implicando, assim, em um menor consumo de combustível, menor emissão de gases poluentes e diminuição de custo.

Sistemas contendo nióbio têm sido fontes de estudos devido a sua atividade catalítica em diversas reações — conversão de hidrocarbonetos, desidrogenação, produção de combustíveis sintéticos e antipoluentes (BURCHAM et. al., 1999).

3.3 TÂNTALO

O tântalo — Ta — é um elemento metálico encontrado predominantemente no minério tantalita, $(Fe, Mn)O \cdot Ta_2O_4$, conforme imagem da Figura 2, ou ainda em menor quantidade no mineral columbita, $(Fe, Mn)O \cdot (Nb, Ta)_2 O_4$ (FRIEND, 1951).

Pertencente ao grupo VB da tabela periódica, o tântalo consiste em um metal maleável, denso e de coloração cinza. Trata-se de um elemento químico de número atômico 73, massa atômica 181 u, classificado como um metal de transição raro que apresenta boas propriedades de condutibilidade térmica e elétrica, bem como resistência a corrosão.



Figura 2: Tantalita
Fonte: Muma (2020).

Em temperatura ambiente o tântalo apresenta-se no estado sólido, com uma estrutura cúbica de corpo centrado. Seu ponto de fusão está entre os maiores é de 2996 °C, ficando atrás apenas do tungstênio com 3410 °C e do rênio com temperaturas de 3180 °C (LIMA, 2013).

3.3.1 História do Tântalo

A história do tântalo — do grego “Tântalo”, pai de Níobe na mitologia grega — está ligada à do Nióbio, visto que esses elementos são encontrados juntos na natureza, sendo suas descobertas realizadas na mesma época, porém por pesquisadores de países diferentes (SOUSA, 2012).

No ano de 1802, o químico e mineralogista sueco Anders Gustaf Ekeberg, durante uma análise de minerais originários de Kimito, na Finlândia, e de Ytterby, na Suécia, encontrou um óxido de um elemento novo que não solubilizava em meio ácido (WEEKS, 1933).

Em referência à mitologia grega, Ekeberg denominou o novo elemento de Tântalo, nome de um dos filhos de Zeus condenado pelos deuses a passar fome e sede debaixo de uma árvore repleta de frutos e com água até os joelhos, porém sua condição de fome e sede era constante pelo fato de a água e as frutas se afastarem dele, o que o impedia de reagir àquela

situação, e desta forma, se deu origem ao elemento Tântalo, que se apresentou pouco reativo em meio ácido (GREENWOOD, 2003).

Em 1903, o químico alemão Werner von Bolton desenvolveu um método de refino do tântalo através de fornos a arco elétrico sob vácuo e transformou o pó metálico em filamentos. Dois anos mais tarde, o tântalo metálico começou a ser utilizado comercialmente como filamento de lâmpadas elétricas devido ao seu elevado ponto de fusão a 2996 °C, substituindo os frágeis filamentos de carbono (WEEKS, 1933; FRIEND, 1951).

3.3.2 Aplicações

O tântalo proporciona uma gama de aplicações, seja como metal puro, na forma de óxido ou ligas. O elemento apresenta propriedades como inércia química — baixa reatividade — excelente ductibilidade, alto ponto de fusão, elevada capacitância e extraordinária condução de calor e eletricidade (BALAJI et. al., 2002).

Presentemente, uma das maiores aplicações do tântalo é na fabricação de componentes eletrônicos. O uso do metal em capacitores tem contribuído para a miniaturização de circuitos eletrônicos (BALAJI et. al., 2002).

Como a constante de isolamento elétrico do óxido de tântalo é elevada, faz-se necessária uma menor área de capacitor para se atingir a mesma capacitância de outro óxido metálico. O tântalo é utilizado para a produção de uma série de ligas com alto ponto de fusão, alta resistência e boa ductibilidade. Além disso, o tântalo, segundo Balajiet. al. (2002) afirmam ter sido bastante estudado na produção de carbetos de tântalo, que no que lhe concerne apresentam a propriedade de inibir o crescimento de grãos em materiais para ferramentas de corte, e na obtenção de catalisadores nano estruturados.

O carbetos de tântalo é utilizado na composição de ligas metálicas devido seu elevado ponto de fusão, e no que lhe concerne, estas ligas são empregadas na indústria de motores a jato, reatores nucleares e em equipamentos que demandem elevada resistência mecânica (BALAJI et. al., 2002).

Uma das maiores aplicações do tântalo se encontra na indústria de telefonia e de equipamentos eletrônicos, mas também vem sendo empregado em materiais eletrônicos da indústria de armamentos, automotiva, aeroespacial e naval (CHANELIERE, 1998).

3.4 ÓXIDO DE NIÓBIO E TÂNTALO

O óxido de nióbio se apresenta em diferentes formas devido variação do número de oxidação do nióbio, Figura 3, tais como o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO) (WEISSMAN,1990).



Figura 3: Óxido de Nióbio
Fonte: Hj Chem (2020).

O Nb_2O_5 possui uma estrutura cristalina que contém octaedros, que pode ser distorcida em diversos graus. Apresenta-se como um sólido branco, estável em ar, insolúvel em água e com elevada acidez, principalmente na sua forma hidratada ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (SCHAFER; GRUEHN; SCHULTE, 1966).

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), representado pela Figura 4, possui alta complexidade estrutural devido ao polimorfismo característico, cujo grau está relacionado ao método empregado em sua síntese, bem como das variáveis adotadas, como os precursores, tempo e temperatura de processamento (WEISSMAN, 1990).

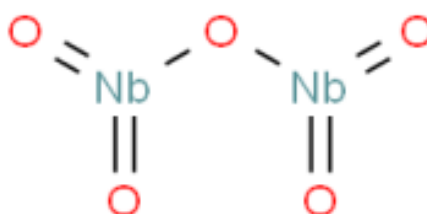


Figura 4 – Fórmula estrutural do Pentóxido de Nióbio
Fonte: Arquivo da Empresa Pesquisada - CBMM (2020).

O Óxido de Tântalo, Figura 5, possui uma estrutura cristalina ortorrômbica que comporta 22 átomos de Ta e 55 átomos de oxigênio. A sua estrutura cristalina apresenta octaedros de TaO_6 e bipirâmides pentagonais de TaO_7 (BRAUER, 1941).

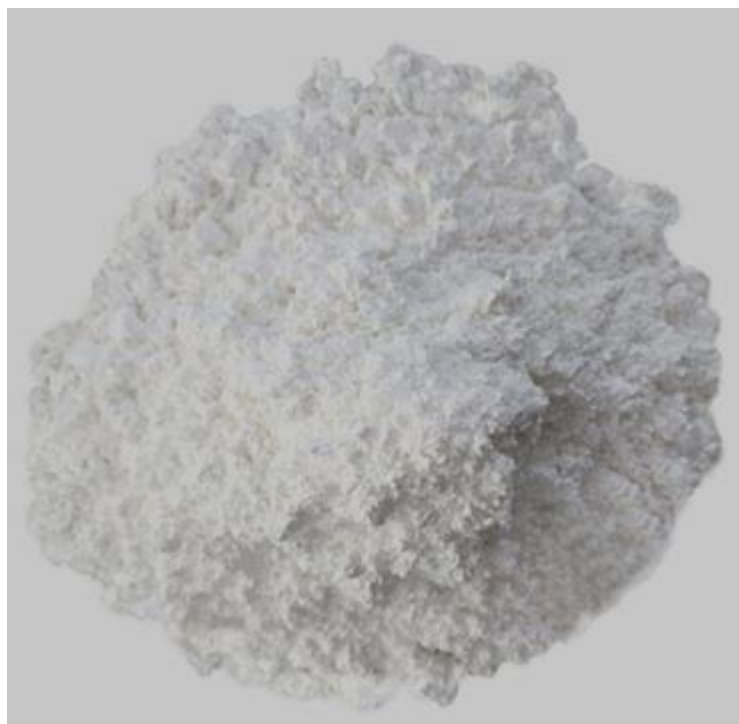


Figura 5: Óxido de Tântalo
Fonte:Indiamart (2020)

O pirocloro ou minerais do grupo dos pirocloros, são constituídos por niobatos e tantalatos, sais oxigenados dos ácidos meta tantálico e metanióbico. Os pirocloros contêm ainda, considerável quantidade de titânio, elementos do grupo das terras raras, cálcio, silício, podendo conter pequenas quantidades de urânio e tório. O flúor é também encontrado nos pirocloros, como também ferro e manganês; alguns tipos de pirocloros podem conter chumbo e outros podem conter bismuto e antimônio (DANA, 1943).

3.5 EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

Em 1915, surgiu o conceito de operação unitária, pois, nesse período, os processos tornaram-se extensos e complexos. A extração por solventes passou a existir como uma ferramenta analítica para a separação e análise de substâncias com propriedades químicas muito idênticas. Entretanto, apenas após a 2.^a Guerra Mundial que começaram suas primeiras aplicações comerciais, inicialmente na África do Sul durante a década de 1950, na recuperação

de urânio (VILT, 2010). Todavia, somente após 1968 que se têm registros de utilização na indústria hidrometalúrgica, no início do funcionamento da primeira fábrica de cobre, no Arizona, EUA.

O uso da extração por solventes para o processamento primário de cobre teve um crescimento espetacular entre os anos de 1980 e 2002. (WALLIS; CHLUMSKY, 1999).

A Figura 6 demonstra o processo de extração por solvente em uma unidade piloto (esquerda) e testes exploratórios em bancada (direita).



Figura 6: Células de Extração por Solvente Contínua e Ensaio de Extração por Solvente Descontínuo em Laboratório

Fonte: Arquivo do Autor 2017.

A Extração por solventes é o método mais comercializado atualmente para obtenção de elementos de TR devido ao seu melhor custo-benefício ao se efetuar operações de separação e purificação. A extração é baseada na transferência seletiva de espécies iônicas presentes na solução aquosa para uma fase orgânica (FERREIRA, 2004).

Na primeira etapa de extração propriamente dita, um solvente orgânico, também chamado de extratante, é posto em contato com uma solução aquosa com o objetivo de extrair os metais de interesse. Após esse contato, há uma interação entre o metal e o extratante formando um composto organometálico que possui maior afinidade com uma fase orgânica (TREYBAL, 1980).

3.6 COMPONENTES E PARÂMETROS DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

3.6.1 Componentes da Fase Orgânica

A fase orgânica utilizada na etapa de extração é composta por três componentes principais:

a) extratante — é o componente ativo do solvente que extrai o soluto. Através de reações químicas ou extração física, tem como função transformar espécies hidrofílicas em lipofílicas, o que permite a transferência da espécie inicialmente em fase aquosa para a fase orgânica (SALUM; KONZEN, 2008);

b) modificador — é adicionado ao solvente para aumentar a solubilidade do extratante ou de seus sais e/ou do complexo soluto-extratante formado no diluente, inibindo a formação de emulsão (SALUM; KONZEN, 2008);

c) diluente — é a substância orgânica em que o extratante e o modificador são dissolvidos (SALUM; KONZEN, 2008).

3.6.2 Variáveis da Extração Líquido-Líquido

As principais variáveis da operação de extração são o coeficiente de partição ou distribuição, o fator de separação, o percentual de extração e o coeficiente de reextração (PITZER *et al.*, 1973).

O coeficiente de distribuição (D) ou de extração (E) é a razão entre a concentração da espécie de interesse na fase orgânica ($[M]^*_{org}$) e a sua concentração na fase aquosa ($[M]_{aq}$), no equilíbrio (BISWAS; BEGUM, 2000), e pode ser expresso pela Equação (1), onde o asterisco refere-se à condição de equilíbrio (BISWAS; BEGUM, 2000).

$$D = \frac{[M]^*_{org}}{[M]_{aq}} \quad (1)$$

Dessa forma, quanto maior o valor do coeficiente de distribuição, maior a capacidade de extração do componente de interesse pelo solvente (BUTLER; COGLEY, 1998).

O valor do coeficiente de distribuição irá depender de diversos fatores como a concentração de extratante, temperatura, pH, razão dos volumes fase orgânica e fase aquosa, entre outros (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

O fator de separação (β) ou seletividade mede a efetividade de um solvente para separar o soluto de interesse (A) de outro soluto ou de impureza também presente em solução (I) (SALUM; KONZEN, 2008).

Matematicamente, é a razão entre os coeficientes de distribuição do soluto de interesse (A) e o do outro soluto (I), como mostrado na Equação (2) (SALUM; KONZEN, 2008).

$$\beta = \frac{\frac{[M_A]_{org}}{[M_A]_{aq}}}{\frac{[M_I]_{org}}{[M_I]_{aq}}} = \frac{[M_A]_{org} \cdot [M_I]_{aq}}{[M_A]_{aq} \cdot [M_I]_{org}} \quad (2)$$

A porcentagem de extração (% E) é a razão entre a massa de soluto transferida da solução de alimentação para a fase orgânica em relação à massa de soluto inicialmente presente na solução de alimentação (SALUM; KONZEN, 2008), conforme apontado na Equação (3):

$$\%E = \frac{m_{extraida\ de\ soluto}}{m_{inicial\ de\ soluto}} \cdot 100 \quad (3)$$

Contudo, a porcentagem de reextração (% R), de forma análoga, é a razão entre a massa de soluto transferida do extrato lavado para a fase aquosa final – Reextrato – em relação à massa total de soluto presente no extrato lavado no início da operação de reextração, conforme Equação (4) (SALUM; KONZEN, 2008).

$$\%R = \frac{m_{reextraida\ de\ soluto}}{m_{soluto\ inicial\ no\ extrato\ lavado}} \cdot 100 \quad (4)$$

São vários os parâmetros que exercem influência no rendimento e seletividade do sistema de extração por solventes. Durante a operação devem ser controlados alguns fatores, como por exemplo: as concentrações das diferentes espécies do sistema, metais, agentes de extração, valor do pH; relação entre os volumes das fases orgânicas e aquosas (O/A); formação de emulsões ou de uma terceira fase estável; temperatura; perdas dos agentes de extração por solubilidade na fase aquosa, evaporação, adsorção, por arraste ou degradação química (TREYBAL, 1988).

3.6.3 Características do Solvente

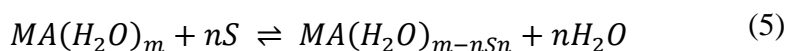
O critério de escolha de um extratante abrange fatores, tais como, a eficiência e a seletividade de extração em relação ao metal de interesse, a eficiência e a seletividade na reextração, as características de separação de etapa, as perdas por solubilidade em fase aquosa e o custo (RITCEY, 1984). Os parâmetros estruturais, que podem ser modificados para se obter um extratante com um comportamento esperado, incluem-se as estruturas ácidas ou neutras, características hidrofílicas ou hidrofóbicas, substituintes ramificados e estabilidade eletrônica das ligações (ALBRIGHT; WILSON, 1988).

3.6.4 Mecanismos de Extração

Os agentes de extração empregados em extração líquido - líquido são classificados segundo a principal reação de extração (MARCUS; KERTES, 1969; RITCEY, 1984), ou ainda por estarem agrupados de acordo com a carga da espécie iônica por eles (MONHEMIUS, 1975), conservando clara semelhança com a classificação comumente empregada para resinas de troca iônica (ALEGRET, 1988).

Para Barnes e Edwards (1982) são identificadas três classes de mecanismos de extração:

a) aqueles que se dão por solvatação das espécies a serem extraídas; este tipo de mecanismo envolve a interação de espécies inorgânicas eletricamente neutras com moléculas de extratante o que frequentemente ocorre através da substituição parcial ou total de moléculas de água de coordenação destas espécies, essa reação é representada pela Equação 5 (GUPTA; MUKHERJEE, 2012).



Sendo:

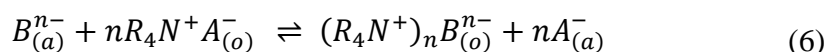
MA = par iônico

S = extratante na fase orgânica

MA(H₂O)_{m-nSn} = complexo solúvel na fase orgânica.

b) os que ocorrem por formação de pares iônicos; extração por formação de pares iônicos pode ser abrangida como sendo proporcionada pela formação de espécies iônicas extraíveis obtidas da interação entre complexos aniônicos ou neutros na fase aquosa com um sal de uma base orgânica ou seu cátion correspondente (MONHEMIUS, 1975). O par iônico

citado é aquele formado pelo cátion e a espécie extraída, a reação ocorre conforme a Equação 6 (RITCEY, 1984).



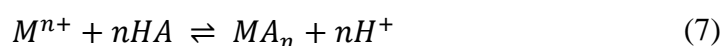
Onde:

B_n⁻ = elemento a ser extraído na forma aniônica

nR₄N⁺A⁻ = extratante aniônico

(R₄N⁺)_nB_n⁻ = composto organometálico

c) e os que levam à formação de compostos; os extratantes que reagem segundo mecanismos de formação de compostos são frequentemente denominados trocadores catiônicos líquidos uma vez que agem trocando hidrogênios ácidos por cátions presentes na fase aquosa, representada pela Equação 7 (ALEGRET, 1988).



Onde:

M = ETR

HÁ = extratante

MA_n = complexo organometálico

Os agentes de extração podem ser subdivididos em grupos conforme o mecanismo de extração, ou seja, aqueles que formam compostos, os que atuam por mecanismo de solvatação e através de associação iônica (RITCEY, 1984).

3.7 TERMINOLOGIA

Para melhor entendimento da tecnologia de extração por solventes, de acordo com Ritcey e Ashbrook (1984) torna-se necessário definir alguns termos utilizados para quantificar as variáveis operacionais, conforme apresenta o Quadro 2.

A tecnologia de extração pode envolver um simples processo físico ou dissolução por reação química. A taxa de transporte do solvente para dentro do material a ser lixiviado, ou da fração solúvel para dentro do solvente, ou da solução extratante para fora do material insolúvel,

ou alguma combinação destas taxas podem ser significantes. Uma membrana resistente pode estar envolvida (Perry & Green, 1997).

VARIÁVEL	DEFINIÇÃO
Capacidade de Saturação	Límite de saturação do extratante para o(s) metal(is) presentes no sistema
Coeficiente de Extração	$E = \frac{\text{concentração do metal na fase orgânica}}{\text{concentração do metal na fase aquosa}}$
Coeficiente de Distribuição	$D = \frac{\text{coeficiente de extração do metal 1}}{\text{coeficiente de extração do metal 2}}$ ambos os presentes no mesmo sistema
Diluyente	Líquido orgânico utilizado para digestão do extratante e modificador
Equilíbrio	Condição em que os potenciais químicos de ambas as fases se igualam
Extratante	Componente orgânico ativo, responsável pela extração do metal ou composto
Fase Contínua	Fase predominante do sistema
Fase Dispersa	Fase descontínua, geralmente dispersa na forma de gotas.
Fator de Separação	É a razão entre os coeficientes de extração entre dois metais
Isoterma de Extração	Representação gráfica das concentrações de equilíbrio do metal nas fases aquosa e orgânica sob determinadas condições de extração, em temperatura constante
Lavagem	Remoção seletiva de um metal ou impurezas de um solvente carregado antes da reextração. Essa etapa é também utilizada para remoção de produto de degradação do solvente, ou complexos não reextraídos
Modificador	Substância orgânica adicionada ao solvente para melhorar a solubilidade do extratante e evitar formação de emulsão. Em geral não participa do processo de extração
Razão A/O	Relação entre as vazões volumétricas das fases aquosa e orgânica
Reextração	Remoção do metal extraído pelo solvente. A reextração é denominada seletiva quando se refere à remoção de um metal específico de um solvente contendo mais de um metal extraído
Refinado	Fase aquosa efluente do processo de extração, da qual o metal foi extraído após a contactação com a solução orgânica
Solução Alimentação	Solução aquosa que contém o metal a ser extraído
Solução Orgânica	Composta pelo extratante, diluyente e, em alguns casos, o modificador
Solvente Carregado	Solvente orgânico contendo a concentração do metal nas condições em que a extração foi realizada
Regeneração do Solvente	Tratamento químico do solvente, através de contatos com uma solução aquosa, de forma que este retorne à sua condição inicial e possa ser reciclado. Em muitos casos o solvente já é regenerado na etapa de reextração
Emulsão	Regime de mistura das duas fases, que é dependente da velocidade de agitação e da relação de fases. Emulsões estáveis devem ser evitadas e a presença de sólidos e elevada concentração iônica são fatores preponderantes na sua formação
Coalescência	Interação entre gotículas da mesma fase promovendo a separação de fases, após a interrupção da agitação

Quadro 2: Terminologia de Extração por Solventes
Fonte: Ritcey; Ashbrook (1984).

Conforme os autores Kim e Park (2005) define-se que a extração por solvente é executada para se atingir o objetivo de separação. Por ser capaz de extrair da solução aquosa apenas o íon do metal de valor monetário, a extração por solvente é uma operação levada em consideração sempre que o objetivo de separação é importante.

3.8 VARIÁVEIS DE PROCESSO

Na extração, são colocadas em contato duas fases líquidas que não estão em equilíbrio entre si. Uma vez que o contato é estabelecido, o soluto difunde-se através do filme adjacente à interface da solução de alimentação para a fase do solvente, procurando atingir o estado de equilíbrio, medido através do coeficiente de distribuição (TREYBAL, 1988).

São vários os parâmetros que exercem influência no rendimento e seletividade do sistema de extração por solventes. Durante a operação devem ser controlados alguns fatores, como por exemplo: as concentrações das diferentes espécies do sistema, metais, agentes de extração, valor do pH; relação entre os volumes das fases orgânicas e aquosas (O/A); formação de emulsões ou de uma terceira fase estável; temperatura; perdas dos agentes de extração por solubilidade na fase aquosa, evaporação, adsorção, por arraste ou degradação química (TREYBAL, 1988).

As principais variáveis do processo de extração por solvente são assim elencadas:

- a) Coeficiente de extração;
- b) Concentração do extratante;
- c) Efeito do pH;
- d) Composição de fase aquosa;
- e) Concentração do metal de interesse;
- f) Capacidade de carregamento do solvente;
- g) Lavagem;
- h) Pré-tratamento do solvente e,
- i) Cinética de extração.

3.8.1 Coeficiente de Extração

Definido como a relação entre a concentração do metal na fase orgânica e a concentração deste metal da fase aquosa após equilíbrio entres fases, este coeficiente mede a eficiência na qual o solvente extrai a espécie de interesse (KIM; PARK, 2005). Este número, segundo os autores, adimensional depende de muitos fatores, tais como: **a)** a relação de fases (A/O); **b)** a concentração do extratante à determinada temperatura; **c)** pH; **d)** complexação do metal, **e)** concentração na fase aquosa.

Mitchell *et al.* (1987) relatam que para a situação onde a separação entre dois metais é feita a partir da mesma solução, o fator de separação, às vezes denominado coeficiente de

distribuição representada pela Equação (1), é o parâmetro mais indicado, definido como a relação entre os coeficientes dos dois metais, presentes no mesmo processo.

Um maior coeficiente de separação indica maior capacidade de separação dos dois metais. Em geral, quanto maior o coeficiente de separação, menor o número de estágios requeridos para se atingir a separação desejada (KIM; PARK, 2005).

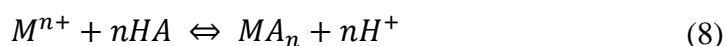
3.8.2 Concentração do Extratante

A obtenção de um sistema eficiente de extração envolve a seleção criteriosa e bem fundamentada da composição do sistema e das suas condições operacionais (ROUSSEAU, 1987). Além das propriedades dos componentes, também é necessário estabelecer a influência da sua concentração e em que condições o sistema deve operar durante a etapa de permeação (MAURER, 2006).

Para uma dada concentração do íon metálico na fase aquosa, o coeficiente de extração aumenta com o aumento da concentração do extratante, mantendo os demais parâmetros constantes (BENEDETTO; CIMINELLI; NETO, 1999).

3.8.3 Efeito do pH

Todos os extratantes quelantes ou ácidos utilizados em extração líquida liberam H^+ na reação de extração do metal e é representado pela Equação 8 (WENNERSTEN, 1983):



Quanto maior a extração do metal, maior a quantidade de íons hidrogênio produzidos, o que leva a uma redução do pH, decorrente, portanto, da protonação do extratante (WENNERSTEN, 1983).

Quanto maior o pH de equilíbrio do sistema menor será a concentração da extratante necessária para atingir uma determinada extração do metal e vice versa. A uma concentração constante do extratante, o coeficiente de extração cresce com o aumento do pH, exceto em casos em que ocorre hidrólise ou complexação do metal (JUANG; CHANG, 1995).

3.8.4 Composição de Fase Aquosa

Espécies hidrolisadas e iônicas associadas ao metal podem afetar drasticamente a eficiência da extração do metal por determinados extratantes (JUANG; CHANG, 19956).

A complexação de alguns metais pode favorecer a sua extração por certos extratantes. Estes casos podem ser explorados para se fazer uma separação seletiva entre dois metais que apresentem similaridade de comportamento junto o processo de extração (MAURER, 2006).

Consoante, Juang; Chang, (1995), aponta que a concentração de outras espécies metálicas na fase aquosa pode afetar significativamente o rendimento de extração competindo com a espécie de interesse.

3.8.5 Concentração do Metal de Interesse

A concentração de extratante livre $[HA]$ livre, no equilíbrio é dada pela Equação 9 (WENNERSTEN, 1983):

$$[HA]_{livre} = [HA]_{total} - [MnA] \quad (9)$$

Sendo, $[MnA]$ a concentração da associação entre metal – extratante.

Se a concentração da espécie metálica M decresce, mantendo as demais condições constantes, a $[MnA]$ irá aumentar com conseqüente redução da $[HA]$ livre é do coeficiente de extração. Este fato não ocorre para baixas concentrações do íon metálico na fase aquosa (WENNERSTEN, 1983).

3.8.6 Capacidade de Carregamento do Solvente

A capacidade teórica do carregamento do solvente é atingida na prática somente quando a concentração do extratante é baixa. Quanto maior a concentração do extratante maior o desvio da concentração teórica (TAMADA; KING, 1990).

A operação em condições de máxima capacidade do extratante, em geral, não é a indicada desde que pode levar à dificuldade de separação de fases decorrente da elevada viscosidade do solvente, formação de complexos extraíveis ou espécies não extraíveis (PAIVA, 2006).

As isotermas de equilíbrio indicam a capacidade operacional de saturação do solvente. Em geral opera-se com cerca de 85 a 95% do carregamento total do solvente para garantia de estabilidade operacional da planta (SMITH *et al.*, 2000).

Para um sistema envolvendo a separação de dois metais que apresentem baixo fator de separação, é melhor operar sob a máxima capacidade de carregamento do solvente mantendo baixa perda do metal no refinado com o objetivo de inibir a co-extração do outro metal que apresenta menor coeficiente de extração (KERTEST; KING, 1986).

Baixa solubilidade da espécie extraída resulta, em muitos casos, na formação da terceira fase com densidade intermediária entre as fases aquosa e orgânica. A inibição desta terceira fase é em alguns casos favorecida pela adição ao solvente de um agente modificador (VAKILI-NEZHAAD *et al.* 2004).

3.8.7 Lavagem

Lavagem geralmente se refere à remoção de espécies não desejadas co-extraídas pelo solvente. Nenhum extratante é inteiramente específico para um determinado metal desde que a co-extração de outros metais irá ocorrer em alguma extensão (SENOL, 2005b).

A co-extração pode ser de natureza física – arraste – ou química. Assim a purificação do solvente carregado por lavagem se torna mais difícil se a co-extração for de natureza química. Neste caso utilizam-se soluções ácidas em um determinado nível de pH, apenas o suficiente para reextrair estas impurezas metálicas não desejadas deixando o metal de interesse na fase orgânica carregada (KIM; PARK, 2005). Pode ser utilizada também solução de um sal do metal de interesse, que ao contactar com o solvente carregado, substitui a espécie extraída não desejada pelo metal de interesse (BENEDETTO; CIMINELLI; NETO, 1999).

Em muitos casos, impurezas presentes no solvente carregado, co-extraídas fisicamente, podem ser eliminadas por simples lavagem com água, ou solução de baixa acidez (BENEDETTO; CIMINELLI; NETO, 1999).

3.8.8 Pré-Tratamento do Solvente

Habashi (1997) relata que muitos solventes requerem algum pré-tratamento, ou equilíbrio prévio, antes de ser alimentado nos estágios de extração. As razões são as seguintes: **a)** remover impurezas solúveis, ácidos ou bases da fase orgânica; **b)** manter o extratante na

forma química ideal para que ocorra a extração e c) formar um sal do extratante necessário ao pH de equilíbrio do processo de extração.

Extratantes comerciais contém pequenas quantidades de impurezas que devem ser removidas, principalmente se solúveis em água. Assim solventes frescos são normalmente pré contactados com uma solução aquosa de acidez ou basicidade similar à da alimentação aquosa (SENOL, 2005).

Extratantes ácidos ou quelantes, que passam pela etapa de reextração com ácido, podem ser reciclados diretamente para o estágio de extração, desde que sejam tomadas medidas para evitar o arraste de solução de reextração, o que irá afetar diretamente a eficiência da etapa de extração (BENEDETTO; CIMINELLI; NETO, 1999).

3.8.9 Cinética de Extração

A taxa na qual o equilíbrio é atingido é um fator importante no sistema de extração. O dimensionamento do misturador é função da cinética de extração, ou seja, a taxa de extração leva a um tempo maior de retenção nos estágios e, portanto, são necessários equipamentos de maior volume quando comparado aos sistemas que apresentam elevadas velocidades na cinéticas de extração (MITCHELL *et. al.* 1987).

Em geral, a extração de metal é favorecida pela transferência de massa e taxa de difusão que são ao todo reações rápidas. Reações iônicas são rápidas e quelantes são mais lentas (BENEDETTO; CIMINELLI; NETO, 1999). Outros fatores que afetam a cinética de extração, segundo o autor são: **a)** viscosidade das fases; **b)** agitação e **c)** temperatura do sistema.

A área superficial da fase dispersa depende da intensidade de agitação e consequentemente da energia imposta ao sistema. Assim, quanto maior a velocidade de agitação maior a taxa de extração do metal. A agitação do sistema deve ser bem dimensionada para que o excesso de mistura não provoque emulsões estáveis (RITCEY; ASHBROOK, 1984).

A cinética de extração em alguns sistemas é um fator importante na seletividade de separação, onde metais que apresentam cinéticas diferentes de extração, ainda que tenham características químicas similares, podem ser separados (BENEDETTO; CIMINELLI; NETO, 1999).

3.9 TRATAMENTO DE DADOS E ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

A variação percentual do metal extraído em função das variáveis de processo é uma forma comum de avaliação do processo, porém o método de apresentação de dados mais

frequentes é plotando os valores do coeficiente de extração e/ou “log” e em função dos níveis dos parâmetros de processo (AL-SAHHAFY; KAPETANOVIC, 1997).

O conhecimento de dados de equilíbrio é fundamental e pode ser determinado analiticamente depois de estabelecido o equilíbrio das duas fases. O método mais simples é misturar as duas fases num funil de separação durante algum tempo e quantificar por meios analíticos convencionais a distribuição em massa das espécies envolvidas no sistema de separação (MITCHELL *et. al.* 1987) apresentado na Figura 7.



Figura 7: Funil de separação fase aquosa e fase orgânica
Fonte: Arquivo do Autor 2017

A temperatura pode ter um grande efeito na posição de equilíbrio, logo os dados devem ser obtidos sob condições isotérmicas (BENEDETTO; CIMINELLI; NETO, 1999).

A representação gráfica da variação da concentração do metal na fase orgânica com a variação da concentração do metal na fase aquosa é em geral denominada de isoterma de extração (AL-SAHHAFY; KAPETANOVIC, 1997).

3.10 DIAGRAMA DE MCCABE – THIELE

O método de McCabe-Thiele pode ser aplicado a destilações flash, destilações contínuas em contracorrente, destilações fracionadas, absorção e extração por solventes (WANKAT, 2012). Em todas estas operações a reprodução dos gráficos de McCabe-Thiele consiste na concentração de uma fase em relação a concentração da outra fase (A/O). De modo a alcançar somente uma curva de equilíbrio, é necessário apontar variáveis aceitáveis para que

reste apenas um grau de liberdade (EARLE, 2004). A extração por solventes especifica-se que a pressão e temperatura são constantes e, caso exista múltiplos solutos, considera-se que estes são independentes (WANKAT, 1988).

Através deste diagrama pode ser previsto o número de estágios teóricos necessários para efetuar uma determinada separação, sendo a primeira orientação para realização dos experimentos contínuos (HABASHI, 1997).

Um conjunto de células de mistura e separação estando organizadas de modo que o escoamento seja contracorrente, então as condições de escoamento podem ser representadas como apontado na Figura 8, onde cada misturador/separador está representado em círculo (RICHARDSON; HARKER; BACKURST, 2002). A solução de partida (F) do soluto (B) no solvente (A) é alimentada para a primeira célula e sai como refinado (R_1). Este escoamento ocorre sequencialmente nas células e sai da n ésima célula como corrente (R_n) (WANKAT, 2012). O solvente novo (S) entra na n ésima célula e passa na direção contrária através das células de extração, saindo como orgânico carregado (E_1) (RICHARDSON; HARKER; BACKURST, 2002).

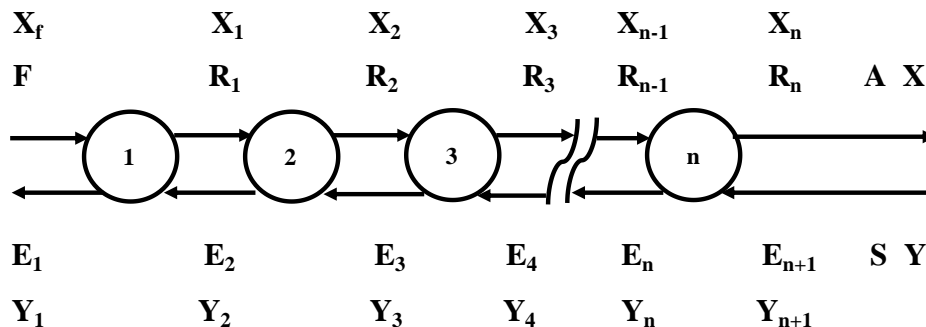


Figura 8: Arranjo para extração de múltiplos contatos no fluxo de contracorrente
Fonte: Adaptado de Richardson, Harker e Backurst, 2002.

Onde:

X = a razão de soluto para solvente nas correntes de refinado, e

Y = a proporção do soluto para o solvente nas correntes de extrato.

Se os dois solventes são imiscíveis, o solvente nas correntes de refinado permanece como (A), e o solvente adicionado nas correntes de extrato como (S). Os balanços de material para o soluto podem então ser escritos como:

$$(a) \text{ Para a } 1^{\circ} \text{ etapa: } AX_f + SY_2 = AX_1 + SY_1 \quad (10)$$

$$(b) \text{ Para a enésima: } AX_{n-1} + SY_{n+1} = AX_n + SY_n \quad (11)$$

$$(c) \text{ Para todas as células: } AX_f + SY_{n+1} = AX_n + SY_1 \text{ ou} \quad (12)$$

$$Y_{n+1} = \frac{A}{S} (X_n - X_f) + Y_1 \quad (13)$$

Esta é a equação de uma linha reta de inclinação (A/S) , conhecida como linha de operação, que passa pelos pontos (X_f, Y_1) e (X_n, Y_{n+1}) . Na Figura 9, a relação de equilíbrio, Y_n contra X_n , e a linha de operação são traçadas, e o número de estágios necessários para passar de X_f para X_n é encontrado desenhando as etapas entre a linha de operação e a curva de equilíbrio. Neste exemplo, quatro estágios são necessários e (X_n, Y_{n+1}) corresponde a (X_4, Y_5) . Pode-se notar que a linha de operação conecta as composições da corrente de refinado saindo e a corrente de solvente fresco entrando em uma unidade, X_n e Y_{n+1} , respectivamente.

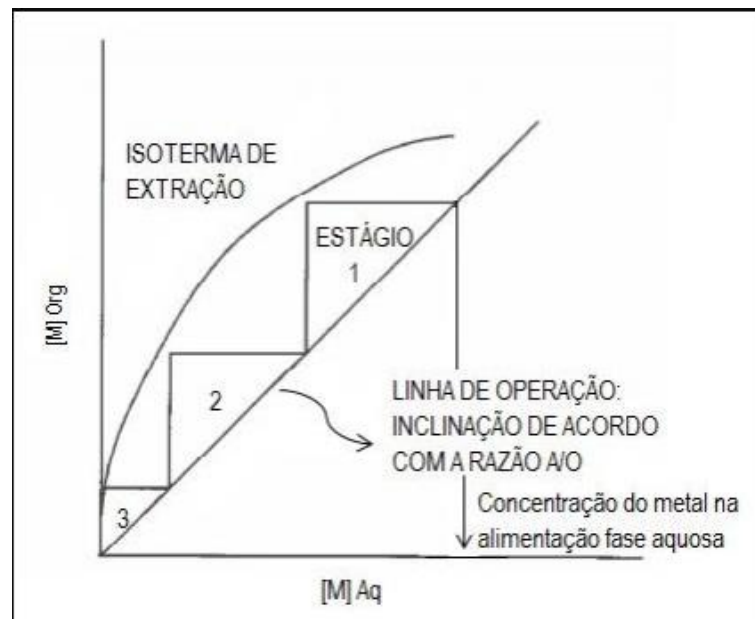


Figura 9: Método gráfico para determinar o número de estágios do processo mostrado na figura 8, usando solventes imiscíveis

Fonte: Richardson, Harker e Backurst (2002).

O que define a extração por solvente pode dar-se a uma etapa de separação na qual ocorre a transferência de um soluto presente em uma solução (fase aquosa), para outra fase líquida (fase orgânica), composta por um solvente imiscível e deve possuir afinidade seletiva por este soluto (BENEDETTO; CIMINELLI; NETO, 1999). Esta seletividade é a essência da extração líquido-líquido, uma vez que o componente de interesse é extraído de uma solução contendo uma mistura de dois ou mais elementos (BLACKADDER; NEDDERMAN, 2004).

3.11 COMPARAÇÃO ENTRE OS SOLVENTES COM MAIOR EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO

As principais propriedades dos solventes mais utilizados comercialmente na extração de nióbio e tântalo são comparadas na Tabela 1, entre eles estão o Tributílo Fosfato (TPB) e 2-Octanol (OCL), esses tiveram os melhores resultados do presente trabalho.

Tabela 1: Comparação de Extratantes Usados Comercialmente para a Extração de Tântalo e Nióbio

Propriedade	Ordem
Estabilidade	CHO < TBP < OCL ~ MIBK
Seletividade	MIBK < CHO < OCL < TBP
Propriedades de extração	OCL ≤ MIBK < CHO < TBP
Solubilidade em Água	TBP < OCL < MIBK < CHO
Risco de incêndio	TBP < OCL < CHO < MIBK
Custo	OCL < CHO < MIBK << TBP

CHO – Ciclohexanona
MIBK – Metil Isobutil Cetona
OCL – 2-Octanol
TBP – Fosfato de Tributila

Fonte: Niloaev; Mariorov (2007).

Observa-se que a MIBK é muito estável e seu custo é extremamente inferior ao TBP. A seletividade do TBP é significativamente mais alta do que o MIBK em uma extensa gama de acidez. Isso pode ser causado por diferentes condições de teste. Entretanto o MIBK é miscível em meio aquoso, e como visto nos resultados dos ensaios de bancada a concentração de Ta é bastante baixa, essa miscibilidade prejudica a eficiência da extração, tornando o MIBK inviável para esse processo específico.

Baseado em Singh (2001), as propriedades físicas dos extratantes 2-Octanol e TBP são fornecidas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades Físicas do 2-Octanol e TBP

Propriedades físicas	2-octanol	TBP
Peso molecular	130	266
Ponto de ebulição (°C)	175	289
Densidade (g / cm ³)	0,82	0,97
Ponto de inflamação (°C)	73	145
Viscosidade (cp)	0,075	3,45
Solubilidade em Água (%)	0,08	0,6

Fonte: Singh (2001).

Com base nas propriedades físicas e químicas, 2-Octanol deveria ser a melhor seleção para as práticas industriais e também é relatado como o extrator de baixo custo (SINGH, 2001). A aplicação do 2-Octanol não é tão difundida quanto a do MIBK e TBP provavelmente devido à falta de pesquisas sobre sua capacidade de extração, separação de impurezas, desempenho de remoção.

Alguns dados relatados por Nishimura *et al* (1964) e Agulyansky *et al* (2004), para a separação e purificação de nióbio e tântalo usando TBP e 2-octanol são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Extração e Separação de Nióbio e Tântalo de Soluções Binárias de H₂SO₄ e HF com Várias Acidez Usando TBP e 2-Octanol

Extrator	H ₂ SO ₄ (M)	HF (M)	Extração (%)		Fator de separação ($\beta_{Ta/Nb}$)	Referência
			Ta	Nb		
TBP	0,36	1,28	97,0	16,6	162	Nishimura et al., 1964a
			98,4	21,9	217	
			98,6	45,2	85,9	
			98,8	66	42,4	
	0,36	12,8	84,4	65,6	2,93	
			88,7	78,1	2,2	
			94,1	91,8	1,44	
			97,5	97,5	1	
2-OCL	0,75	Sem HF livre	4,24	0	-	Agulyansky et al., 2004
			10,7	0	-	
			48,8	0,11	882	
			78,6	0,49	753	
			88,5	1,51	501	
			94,1	10,5	136	

Fonte: Nishimura *et. al.* (1964 a); Agulyansky *et. al.* (2004).

A partir desses dados, pode-se verificar que na faixa de menores concentrações de H₂SO₄ e HF, os fatores de separação de tântalo sobre nióbio são melhores para ambos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta parte do trabalho é apresentada a metodologia de pesquisa empregada, compreendendo a conceituação teórica do estudo.

O desenvolvimento do presente projeto deu-se através de duas etapas:

a) a primeira foi a realização de ensaios descontínuos de extração em escala laboratorial para determinar as condições favoráveis ao processo de separação do nióbio e tântalo para cada solvente estudado e;

b) a segunda etapa, após a consolidação dos resultados dos ensaios descontínuos, partiu-se para uma unidade piloto para determinar as condições efetivas de separação do nióbio e tântalo.

4.1 INSTALAÇÕES

Para a verificação das influências dos parâmetros de processo foram realizados testes de bancada, utilizando vidrarias convencionais de laboratório, como, béqueres de vidro e ‘teflon’ (100, 250 e 500 mL), agitadores magnéticos com aquecimento (Ika, modelo RCT BASIC Safety Control — 3380000), funis de separação de polipropileno (250 e 500 mL), provetas (25, 50, 100 e 500 mL), pipetas (0,1, 1, 5 e 10 mL) entre outros. Todos os experimentos de bancada foram desenvolvidos no laboratório de processos, localizado no centro de tecnologia da CBMM situada na zona rural da cidade de Araxá MG.

Os testes contínuos foram realizados em uma unidade piloto de extração por solventes, montada no complexo industrial da empresa CBMM em Araxá-MG . Esta unidade constitui-se de uma bateria de misturadores, fabricado em acrílico, pela empresa ACRILDAN, com 10 estágios, sendo 5 para extração, 4 para reextração e 1 de lavagem, representado pela Figura 10, e esquemático do circuito utilizado nos testes contínuos.

Cada estágio possui controle de ‘interface’ independente com motores para agitação (modelo 203/42600, 24V, 2400 rpm) e placas eletrônicas para acionamento e controle de velocidade. O bombeamento da alimentação aquosa, contida em um tanque de vidro com saída inferior e tampa (mariote) com capacidade útil de 10 L, foi feito através de uma bomba peristáltica (Masterflex ® L/S ® variable speed modular drive, 1 to 100 rpm, 230 V, modelo EW – 07553–85).

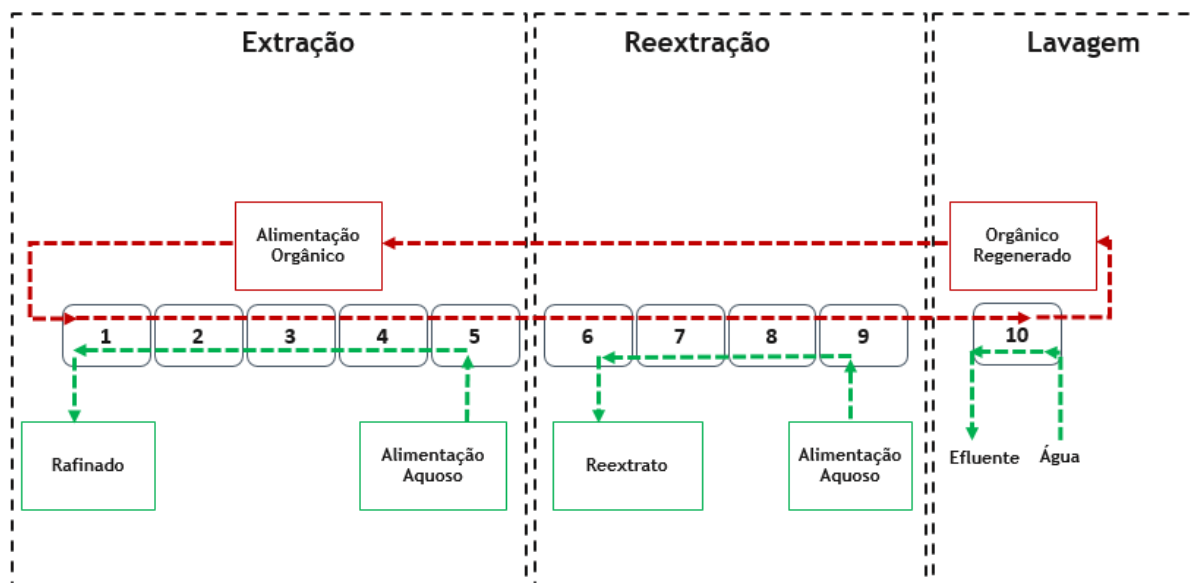


Figura 10: Montagem da Unidade Piloto de Extração por Solvente
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Para a alimentação da fase orgânica e solução ácida, contidas em tanques de vidro com saída inferior e tampa (mariote) com capacidade útil de 5 L cada, foram utilizadas bombas dosadoras (Masterflex ® L/S ® Easy-Load ® pump head for precision tubing; PSF housing, SS rotor, modelo: EW – 07518–10). Estas bombas fornecem uma elevada precisão, garantindo fluxos constantes, proporcionando uma maior estabilidade do processo.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para o preparo de todas as soluções empregadas nos ensaios neste trabalho usou-se água purificada (Milli-Q).

A solução de alimentação aquosa empregada na extração do Nb e Ta, foi obtida pela decomposição oxidativa da matéria prima (óxido de nióbio amorfo). Essa solução foi preparada a partir de uma mistura ácida, contendo H₂SO₄ (ácido sulfúrico P.A.-A.C.S. (1840g) — SYNTH), HF (ácido fluorídrico (48%) EMSURE® ACS, ISO) e água purificada.

Os solventes orgânicos utilizados foram: Cyanex 923 (óxido de trioctilfosfina) fornecido pela empresa Cytec, 2-octanol fornecido pela empresa Merck S/A e tributil fosfato (TBP) disponibilizado pela empresa Vertec. A diluição dos solventes Cyanex 923 e TBP nas concentrações exigidas utilizou um hidrocarboneto desaromatizado (Exxsol D100) como diluente, fornecido pela empresa EXXONMOBIL QUÍMICA LTDA.

4.3 ANÁLISE QUÍMICA

Os teores de Nb e Ta presentes nas soluções aquosas utilizadas nesse trabalho, foram determinados pela metodologia de análise por ICP-OES.

A concentração de outros metais na fase aquosa pode afetar drasticamente o rendimento da extração, competindo com a espécie de interesse (RITCEY; ASHBROOK 1984). Para investigar se a presença de outras espécies metálicas que comprometam o rendimento da extração, foram analisados teores de Fe na solução aquosa.

As análises químicas foram realizadas por ICP-OES disponível no centro de tecnologia da CBMM conforme o detalhamento:

- a) **Equipamento de análise:** ICP-OES Perkin Elmer 7300V;
- b) **Comprimento de onda:** Fe: 238.204 nm; Nb: 269.706 nm (vista radial); Ta: 240.063 nm (vista radial);
- c) **Tipo de curva de calibração:** Linear pelo Zero;
- d) **Número de pontos na curva:** três pontos de calibração e,
- e) **Intervalo de concentração da curva de calibração:** as faixas de calibração estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Faixas de Calibração e Concentração dos Padrões Utilizados.

Nióbio		
Amostras baixos teores Nb		
Faixa	0,001 g/L	0,0699 g/L
Amostras altos teores Nb		
Faixa	0,3495 g/L	3,495 g/L
Tântalo		
Faixa	2,9617 mg/L	12,1173 mg/L
Ferro		
Faixa	10,0009 mg/L	35,009 mg/L

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Os teores da concentração dos três elementos citados (Nb, Ta e Fe) estão expressos em g/L devido serem analisados a partir da solução aquosa obtida da digestão do óxido de nióbio amorfo.

Para determinação da acidez livre da solução aquosa proveniente da digestão ácida e lixiviação do óxido de nióbio amorfo foi utilizado a metodologia convencional de titulação com uma solução de hidróxido de sódio (1,0 mol/L).

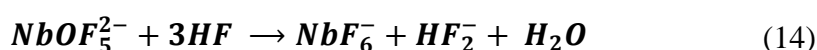
4.4 PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO ÁCIDA E LIXIVIAÇÃO AQUOSA DO ÓXIDO DE NIÓBIO AMORFO

O procedimento de separação de nióbio e tântalo, requer uma sequência complexa de operações de processamento. Esta sequência envolve a digestão ácida em um sistema aberto, empregando uma combinação do HF e H₂SO₄ seguida de uma lixiviação aquosa a quente.

Os elementos acompanhantes, como ferro, manganês, titânio, etc., são dissolvidos em solução de ácido fluorídrico com o tântalo e o nióbio.

Dois tipos de íons complexos são formados TaF_6^- e NbF_6^- (AGULYANSKY, 2004).

O equilíbrio entre os complexos depende da acidez da solução e pode ser esquematicamente exibido como segue para nióbio e tântalo, conforme apresenta as Equações 14 e 15 respectivamente, da reação dos óxidos de nióbio e tântalo com o ácido fluorídrico (CALETKA *et al.*, 1989).



Para obtenção da solução aquosa utilizada na extração por solvente, realizou-se a digestão ácida e lixiviação do óxido de nióbio amorfo conforme o procedimento a seguir:

Em um béquer de ‘teflon’ de 500 mL adicionou-se 42,7 mL de ácido fluorídrico (HF) (4,5 mol/L), ácido sulfúrico (H₂SO₄), para selecionar a dosagem ideal variou-se o volume (18,2; 14,0; 9,8; 5,6 e 1,4 mL) e concentração (2,6; 2,0; 1,4; 0,8 e 0,2 mol/L), água purificada e 50,08 g do óxido de nióbio amorfo. Em uma chapa com aquecimento e agitação magnética, o béquer com a solução foi agitada (200 rpm) por um período de 20 minutos com a temperatura a 85 °C. Após o tempo de 20 minutos, realizou-se a digestão, foi adicionada água purificada e mantido a agitação (200 rpm) por 30 minutos a uma temperatura de 60 °C.

Utilizando um kitassato e um funil de buchner, a solução ácida obtida foi filtrada utilizando filtração a vácuo, para retirar os resíduos sólidos e impurezas insolúveis presentes. Uma alíquota de 50 mL do filtrado foi enviada para análise química dos metais de interesse (Nb e Ta) e verificar se há presença do contaminante (Fe). O licor obtido na filtração foi a fase aquosa utilizada na extração por solvente. Um pequeno fluxograma da etapa de digestão está apresentado na Figura. 11:



Figura 11: Etapa de Digestão ácida e Lixiviação aquosa
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

O óxido de nióbio amorfo utilizado no experimento foi disponibilizado pela empresa CBMM. A concentração de tântalo contida na solução obtida após o procedimento de digestão ácida e lixiviação foi relativamente baixa cerca de 0,093 g/L. Considerando o valor de mercado do tântalo, há viabilidade econômica na separação desses metais, já que o mercado tem exigido produtos à base de nióbio e tântalo com alta pureza, para aplicações em tecnologias como baterias e super ímãs.

4.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL EM BANCADA

Os solventes orgânicos testados foram preparados da seguinte forma:

Foi usando um diluente a base de querosene (Exxsol D100), para o preparo de uma solução com a concentração de 2M para os solventes TBP e Cyanex 923. O 2-Octanol foi usado sem adição de diluente. Para os ensaios em bancada realizou-se o contato da fase aquosa proveniente da digestão ácida e lixiviação do óxido de nióbio amorfo (condições experimentais: [H₂SO₄] 0,4 M, [HF] 4,5 M, [Nb] 70 g/L, [Ta] 0,092 g/L) com a fase orgânica nas condições experimentais apresentadas na Tabela 5, utilizou um béquer de ‘Teflon[®]’ (500 mL), um agitador magnético e funil de separação. Adicionou-se às duas soluções aquosa e orgânica no béquer para o contato de ambas. Esse contato foi de 5 minutos em agitação (90 RPM) controlada para não favorecer a formação de emulsão e, um período de 15 minutos em repouso no funil de separação para o isolamento entre as fases aquosa e orgânica. A relação entre as fases (A/O) foi de 2/1. O procedimento de contato e repouso aconteceu em temperatura ambiente, ou seja, sem nenhuma fonte de aquecimento ou resfriamento.

Tabela 5: Condições Experimentais da Fase Orgânica

Preparo do TBP 95% pureza			
266,3 g/mol		Peso Molecular	
973 g/L		Densidade	
3,5 mol/L		Concentração	
M1	V1	M2	V2
M	mL	M	mL
3,5	230,5	2,0	400
Volume TBP		230,5	mL
Volume Exxol		169,5	mL
Preparo do Cianex 927 pureza 93%			
348,0 g/mol		Peso Molecular	
880 g/L		Densidade	
2,4 mol/L		Concentração	
M1	V1	M2	V2
M	mL	M	mL
2,4	340,2	2,0	400
Volume TBP		340,2	mL
Volume Exxol		59,8	mL

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Após a separação das fases retirou-se uma alíquota da solução aquosa, e enviou-se ao laboratório para fazer análise química.

O extrato orgânico carregado com tântalo (Ta) foi realizado testes exploratórios de reextração, utilizando uma solução de fluoreto de amônio (NH_4F) variando a concentração como extratante nas mesmas condições (temperatura e agitação, 25 °C e 90 rpm, respectivamente) de contato realizado na etapa de extração. No entanto os dados registrados não foram suficientes para uma análise detalhada do experimento de reextração, por esse motivo não será apresentado no presente trabalho.

4.6 PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

Após a etapa de extração, uma série de testes de precipitação foi realizada, variando a temperatura e dosagem de NH_4OH descritos na Tabela 6. Tipicamente, 100 mL do refinado obtidos foram colocados em um béquer aberto de 250 mL e agitados a 300 rpm. Em seguida, NH_4OH foi adicionado. A mistura foi agitada por 60 minutos e depois filtrada, utilizando uma bomba a vácuo, kitassato e um funil de buchner. A solução alcalina foi obtida na filtração mediu-se o pH para fins de controle de descarte de efluente. O sólido retido no filtro (Cake), passou por um processo triplicado de lavagem, em um béquer aberto e agitado a 300 rpm a uma temperatura de 80 °C e por um período de 30 minutos. Após as lavadas, o Cake foi calcinado

em um forno mufla (FORNITEC — F2 — DM/T Trifásico), por um período de 60 minutos a uma temperatura de 1100 °C. Um pequeno fluxograma da etapa está apresentado na Figura. 12:

Tabela 6: Condições Experimentais

Matéria Prima	Volume	NH ₄ OH	Agitação	Temp.	Massa Nb ₂ O ₅ Esperada
	mL	Kg NH ₄ OH 100% / Kg Nb	Min	°C	g
Teste 1	100	0,88	60	15	10,40
Teste 2	100	1,40	60	15	10,40
Teste 3	100	2,80	60	15	10,40
Teste 4	100	0,88	60	25	10,40
Teste 5	100	1,40	60	25	10,40
Teste 6	100	2,80	60	25	10,40

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

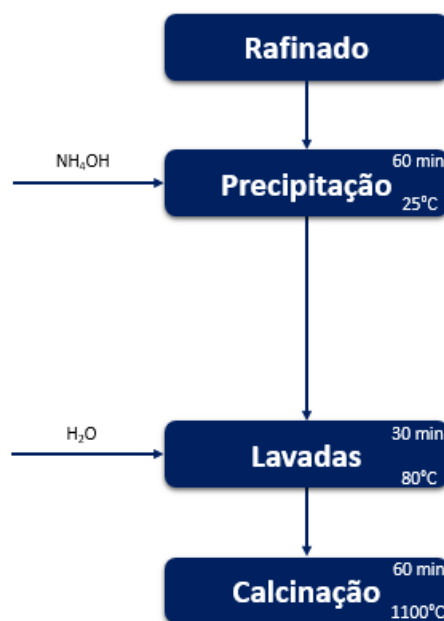


Figura 12: Etapa de Precipitação e calcinação
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

A técnica de precipitação em solução homogênea, elimina os efeitos indesejáveis da concentração (contaminantes) que estão inevitavelmente adjuntos ao processo. O precipitado se forma, assim, em condições convencionais de precipitação. O precipitado formado então é denso e facilmente filtrável (VOGEL, 1992).

4.7 DADOS DE EQUILÍBRIO

Os trabalhos experimentais foram iniciados pela construção de curvas de equilíbrio, feitas a partir de soluções aquosas e solventes orgânicos.

Assim para propiciar uma clara compreensão do processo, buscou-se avaliar a distribuição dos dois elementos entre as fases aquosa e orgânica em função das seguintes variáveis: acidez da fase aquosa e natureza do solvente, através dos ensaios de bancada.

Definidas as condições em laboratório, foram realizados os ensaios contínuos de extração e reextração, na unidade piloto, apresentada na Figura 13. Utilizou-se a metodologia convencional, que consiste na variação de um fator de cada vez, definido em função do resultado obtido no teste anterior, visando atingir uma condição operacional ótima de separação do par nióbio e tântalo.



Figura 13: Unidade piloto de extração por solvente
Fonte: Arquivo do autor (2020).

Para a construção das isotermas de extração, utilizou-se a metodologia de contatos sucessivos, qual seja: a fase orgânica é carregada através de contatos contínuos com solução aquosa de alimentação, sob condições constantes de temperatura (25 °C) e agitação da mistura (90 RPM), favorecendo a separação e obtenção do equilíbrio das fases líquidas.

O equilíbrio líquido líquido só existirá devido às diferentes interações entre as espécies na mistura (SMITH et al., 2007), matematicamente atingimos o ELL conforme as Equações 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23 (Prausnitz, J.; Anderson, T.; Grens, E.; Eckert, C.; Hsieh, R; 1980). O potencial químico para cada espécie de interesse é o mesmo em todas as fases do sistema de extração em equilíbrio, e as mesmas estão em condições constantes de temperatura, uma variante alternativa e constante às características aparece da Equação 16 expressa através da igualdade de fugacidades, considerando uma mistura binária formada pelos componentes a e b:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad (16)$$

\hat{f}_i = fugacidade da espécie *i* em solução

A fugacidade de uma fase líquida pode ser representada empregando-se a referência de Lewis/Randall. O coeficiente de atividade está relacionado com o arranjo molecular na solução, incluindo também a formação ou quebra das ligações no sistema de mistura das espécies de interesse, produzindo assim as interações moleculares, definindo as formas das curvas de equilíbrio representado a seguir.

$$\gamma_i^\alpha X_i^\alpha f_i^\alpha = \gamma_i^\beta X_i^\beta f_i^\beta \quad (17)$$

Para os componentes presentes na mistura temos:

$$X_a^\alpha \gamma_a^\alpha = X_a^\beta \gamma_a^\beta \quad (18)$$

$$X_b^\alpha \gamma_b^\alpha = X_b^\beta \gamma_b^\beta \quad (19)$$

Empregando o modelo de Margules para representar não idealidade da espécie “a” na solução tem-se:

$$X_a^\alpha \exp \left[\frac{A}{RT} (X_b^\alpha)^2 \right] = X_a^\beta \exp \left[\frac{A}{RT} (X_b^\beta)^2 \right] \quad (20)$$

Para a não idealidade da espécie “b” a solução tem-se:

$$X_b^\alpha \exp \left[\frac{A}{RT} (X_a^\alpha)^2 \right] = X_b^\beta \exp \left[\frac{A}{RT} (X_a^\beta)^2 \right] \quad (21)$$

Sabe-se que a soma das frações dos compostos em cada fase deve ser igual a 1, portanto:

$$X_a^\alpha + X_b^\alpha = 1 \quad (22)$$

$$X_a^\beta + X_b^\beta = 1 \quad (23)$$

De maneira análoga, a solução aquosa efluente da primeira contactação é esgotada após várias extrações com soluções orgânicas isentas de nióbio e tântalo. As concentrações destes elementos em ambas as fases são determinadas, após atingido o equilíbrio das fases.

4.8 CONSTRUÇÃO DA ISOTERMA DE EXTRAÇÃO

De posse dos resultados analíticos da fase aquosa, iniciou-se os cálculos das concentrações dos elementos de interesse na fase orgânica em cada contato e construção da isoterma de equilíbrio. Estas concentrações são calculadas, através do balanço de massas, utilizando as medidas de volume inicial e final, as concentrações dos metais na alimentação orgânica e nas fases aquosas de cada contato.

Neste procedimento experimental foi considerado a variação volumétrica das fases decorrentes de reações de solvatação. Na maioria dos processos empregados industrialmente os volumes das duas fases se mantêm e as concentrações dos metais na fase orgânica, são calculadas a partir das concentrações destes metais na fase aquosa.

Na Figura 14 é apresentado o processo descrito na seção materiais e métodos.

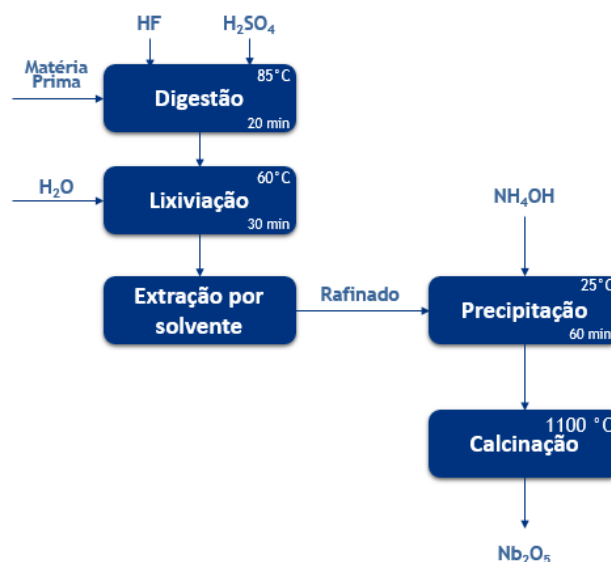


Figura 14: Fluxograma do processo
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

A variação percentual do metal extraído em função das variáveis de processo é uma forma comum de avaliação do processo, porém o método de apresentação de dados mais

frequentes é plotando os valores do coeficiente de extração e ou log e em função dos níveis dos parâmetros de processo (SMITH et al., 2007).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentadas as análises e resultados obtidos dos experimentos descontínuos realizados em laboratório e os testes contínuos de extração em escala piloto.

5.1 DIGESTÃO ÁCIDA E LIXIVIAÇÃO DO ÓXIDO DE NIÓBIO AMORFO

Os resultados obtidos nas amostras digeridas com diferentes concentrações de H_2SO_4 (2,6; 2,00; 1,4; 0,80 e 0,20 mol/L), estão apresentados na Tabela. 7 e Figura. 15.

Tabela 7: Teste de Abertura de Matéria Prima para Extração por Solvente

	Massa	H_2SO_4		HF		Água	[Nb]	[Fe]	[Ta]	Recuperação
	g	mL	mol/L	mL	mol/L	mL	g/L	g/L	g/L	%
Teste 1	50,08	18,22	2,60	42,74	4,5	189,0	64,7	0,069	0,089	92,5%
Teste 2	50,08	14,02	2,00	42,74	4,5	193,2	71,7	0,304	0,095	102,4%
Teste 3	50,08	9,81	1,40	42,74	4,5	197,4	70,9	0,065	0,090	101,2%
Teste 4	50,08	5,61	0,80	42,74	4,5	201,7	67,1	0,051	0,091	95,8%
Teste 5	50,08	1,40	0,20	42,74	4,5	205,9	68,3	0,049	0,093	97,6%

Fonte: Dados do Autor.

Esse resultado mostra que o ataque ácido com uma mistura de HF e H_2SO_4 , se mostrou eficiente para obter um alto percentual de recuperação do metal de interesse. Damodaran et al realizaram estudos com extração de solvente de nióbio e tântalo na Índia com tributil fosfato (TBP). Em seu sistema, o nióbio e o tântalo foram extraídos juntos da solução de fluoreto pH ácido e, subsequentemente, separados seletivamente da fase orgânica. Ele relatou que uma concentração de solvente de 50% de TBP no querosene deu características de extração ideais. N. Thakur (2009) relatou que uma solução contendo tântalo e nióbio com algumas impurezas foi submetida ao tratamento de extração com solvente usando o extratante MIBK e TBP. Ambos extratos de nióbio e tântalo em alta concentração de H_2SO_4 (>8N), nessas condições, a maioria das impurezas, como ferro, manganês e magnésio, permanecem na fase aquosa.

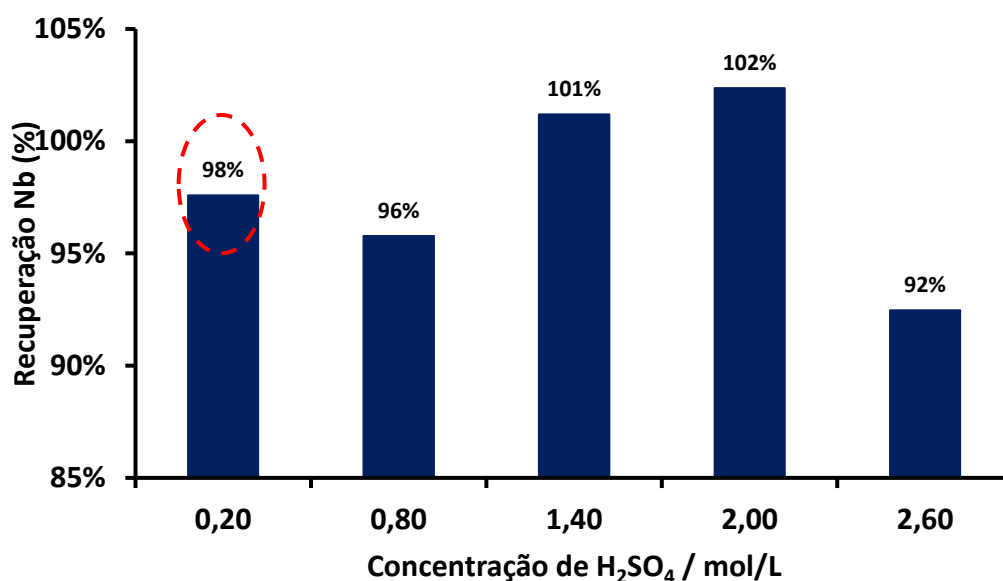


Figura 15: Recuperação de Nb obtido da digestão ácida e lixiviação do óxido de nióbio amorfo
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

No resultado expresso no gráfico, é possível observar que as condições utilizando uma menor concentração de H₂SO₄ (0,2 mol/L) combinado com HF (4,5 mol/L) é eficiente para a solubilidade dos compostos de interesse, além de reduzir os custos de produção. Esses resultados confirmam a literatura estudada, onde para obter uma eficácia favorável na digestão, não é necessária uma alta concentração de ácido. A análise semi-quantitativa do material obtido demonstrou, portanto, grau de recuperação expressivo, atingindo cerca de 98% de nióbio presente.

5.2 EXPERIMENTOS DESCONTÍNUOS DE EXTRAÇÃO

A seguir são apresentadas as curvas de equilíbrio para os sistemas estudados e os resultados obtidos no estudo.

5.3 DADOS DE EQUILÍBRIO

Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Tabela 8 a seguir por isotermas de extração de cada solvente.

O escopo destes ensaios foi conhecer melhor a eficiência dos solventes orgânicos e o comportamento dos metais nióbio e tântalo, frente a estes sistemas. O principal objetivo foi levantar dados de equilíbrio que seriam utilizados em um modelo termodinâmico, a partir do

qual a coleta de dados de processos e informações relevantes a serem aplicados nos ensaios contínuos, tais como: número de estágios, estágio de alimentação e outros, conforme apresenta a Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros e Análise Química Primeira Etapa de Testes

Teste	Extração por solvente		Análise Química (Fase Aquosa)					
	Solvente	Concentração	Nb	Nb	Ta	Ta	Extração	Extração
			(Entrada)	(Saída)	(Entrada)	(Saída)	Nb	Ta
			g/L	g/L	g/L	g/L	%	%
Teste 1	Octanol	Sem diluição	57,4	57,0	0,16	0,09	0,7%	41%
Teste 2	Octanol	Sem diluição	57,4	57,3	0,16	0,09	0,2%	43%
Teste 3	Octanol	Sem diluição	57,4	57,4	0,16	0,09	0,0%	42%
Teste 4	Octanol	Sem diluição	62,1	62,1	0,17	0,10	0,1%	42%
Teste 5	Octanol	Sem diluição	70,9	69,9	0,19	0,10	1,4%	47%
Teste 1	TBP	2,0 mol/L	57,4	54,6	0,16	<0,010	4,8%	94%
Teste 2	TBP	2,0 mol/L	57,4	56,6	0,16	<0,010	1,4%	94%
Teste 3	TBP	2,0 mol/L	57,4	57,1	0,16	<0,010	0,5%	94%
Teste 4	TBP	2,0 mol/L	62,1	55,8	0,17	<0,011	10,1%	94%
Teste 5	TBP	2,0 mol/L	70,9	66,4	0,19	<0,010	6,4%	95%

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Houve formação de emulsão nos experimentos que empregaram o solvente Cynaex 923 quando este entrou em contato com a fase aquosa. Desta forma, esses experimentos não foram submetidos à análise química.

De acordo com Sudderth e Kordosky (1986), para que um extratante tenha desempenho aceitável na recuperação e purificação dos metais presentes em soluções aquosas de lixiviação o circuito orgânico aprontado deve tolerar o material bruto e não deve promover mudanças a sua formação.

Devido a esse fator os testes com o extratante Cyanex 923 foram descartados. Dessa maneira o solvente não se mostrou adequado para separação de nióbio e tântalo em meio ácido, nas condições utilizadas.

Extratantes ácidos incluem reagentes simples, tais como ácidos carboxílicos, ácidos organofosforados, assim como ácidos quelantes. Estes últimos são frequentemente derivados de reagentes analíticos, tais como β -dicetonas, 8-hidroxiquinolina, e hidroxioximas. A extração ocorre por uma alteração na acidez da solução. A alteração do pH de operação pode aumentar ou diminuir a extração, dependendo do metal a ser extraído e do extratante utilizado.

Para a continuação do estudo foi realizado outra bateria de testes utilizando os solventes orgânicos 2-octanol e TBP, os resultados dos mesmos são apresentados na Tabela 9 e Figura 16.

Tabela 9: Parâmetros e Análise Química Segunda Etapa de Testes.

Teste	Extração por solvente			Análise Química (Fase Aquosa)					
	Solvente	Concentração	A/O	Nb (Entrada) g/L	Nb (Saída) g/L	Ta (Entrada) g/L	Ta (Saída) g/L	Extração Nb %	Extração Ta %
Teste 6	Octanol	Sem diluição	1	70,0	70,0	0,092	0,033	0,1%	64%
Teste 7	Octanol	Sem diluição	2	70,0	69,9	0,092	0,051	0,1%	45%
Teste 8	Octanol	Sem diluição	5	70,0	69,9	0,092	0,070	0,1%	24%
Teste 9	Octanol	Sem diluição	10	70,0	69,9	0,092	0,083	0,1%	10%
Teste 10	Octanol	Sem diluição	15	70,0	70,0	0,092	0,086	0,0%	7%
Teste 6	TBP	2,0 mol/L	1	70,0	66,2	0,092	0,016	5,4%	83%
Teste 7	TBP	2,0 mol/L	2	70,0	70,0	0,092	0,016	0,1%	83%
Teste 8	TBP	2,0 mol/L	5	70,0	70,0	0,092	0,015	0,0%	84%
Teste 9	TBP	2,0 mol/L	10	70,0	69,9	0,092	0,017	0,1%	82%
Teste 10	TBP	2,0 mol/L	15	70,0	69,8	0,092	0,018	0,3%	80%

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Essas foram as condições experimentais para extração por solvente de Tântalo a partir do óxido de nióbio amorfo com diferentes extratantes e relação A/O. Fase aquosa: [H₂SO₄] 0,4 M, [HF] 4,5 M, [Nb] 70 g/L, [Ta] 0,092 g/L. Fase Orgânica: Extratante Octanol ou TBP 2,0 M em Exxsol. Apenas um contato.

Conforme os resultados, podemos avaliar cada solvente da seguinte forma:

TBP:

No primeiro contato da solução aquosa com o solvente orgânico TBP, obteve uma eficiência de extração de Ta de aproximadamente de 84%. Não há alteração significativa na quantidade de Ta extraído ao variar a relação A/O.

Octanol:

Analisando a eficiência de extração do 2-Octanol, percebeu-se a baixa eficácia para extração de Ta, pois nos experimentos realizados a percentagem de extração não passou de 64%. Conforme mostrado no gráfico, a extração de Ta decresce conforme a diminuição da relação A/O.

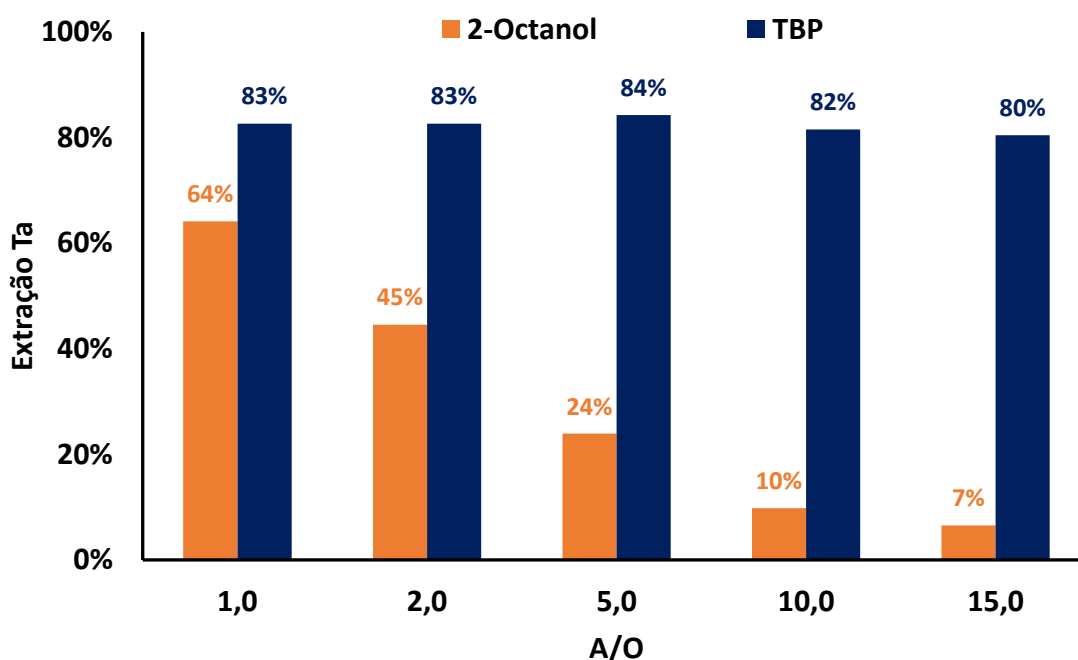


Figura 16: Gráfico comparativo 2-Octanol x TBP na extração de Ta em relação A/O
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Os resultados obtidos demonstram e comprovam a melhor eficiência do solvente extrator TBP na extração do metal tântalo (~84%). A melhor relação entre a fase aquosa e a orgânica (A/O) foi de 5. A separação de nióbio e tântalo de impurezas como ferro, estanho, titânio, manganês e silício para obter seus produtos puros foram relatada como sendo mais eficaz com TBP do que com 2-Octanol em $\text{HF} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (NISHIMURA *et al.*, 1963, 1964a).

5.4 PRECIPITAÇÃO E CALCINAÇÃO DO PENTÓXIDO DE NIÓBIO

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10, em função da variação da temperatura (15 e 25 °C) e dosagem do hidróxido de amônio (NH_4OH) (0,88, 1,4 e 2,8 $\text{kgNH}_4\text{OH/kg Nb}$).

A finalidade dessa etapa foi selecionar os melhores parâmetros para precipitação do pentóxido de nióbio, visando a obtenção do material com menor interferência de contaminantes.

Testes com temperatura de 15 °C (Testes 1 a 3), tiveram um bom comportamento, exceto o Teste 1 no qual não ocorreu a formação de precipitado, os Testes 2 e 3 tiveram uma recuperação superior a 80%.

Nos testes com temperatura de 25 °C (Testes 4 a 5), os resultados foram bastante propícios, destacando o teste 5 com recuperação superior a 90%.

Tabela 10: Parâmetros dos Testes de Precipitação.

	Temperatura	pH	Filter Cake	Massa Nb ₂ O ₅	Recuperação
	°C		g	g	%
Teste 1	15	6,89	0,0	0,0	0%
Teste 2	15	8,67	46,1	8,7	84%
Teste 3	15	9,78	41,0	8,5	81%
Teste 4	25	6,55	3,3	1,6	15%
Teste 5	25	8,17	52,1	9,8	95%
Teste 6	25	9,75	49,0	9,0	86%

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Ao comparar às duas temperaturas estudadas (15 e 25 °C), pode-se analisar comportamentos semelhantes na relação de dosagem do NH₄OH onde, os testes 1 e 4 (0,88 KgNH₄OH/KgNb) indicam que uma baixa dosagem do NH₄OH é ineficiente para que ocorra a precipitação do Nb₂O₅. Nota-se que nos testes 2 (15 °C e 1,40 KgNH₄OH/KgNb) e 5 (25 °C e 1,40 KgNH₄OH/KgNb), tiveram as melhores recuperações.

Na Tabela 11 são apresentados os resultados do Nb₂O₅ calcinado.

Tabela 11: Especificações e Análise Química Nb₂O₅.

	Fe (ppm)	Nb ₂ O ₅ (%)	Ta (ppm)
Especificação Nb ₂ O ₅	1000	98,5	2000
Matéria Prima	312	99	943
Exatção por solvente (TBP)	386	98,9	157

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Comparando o Nb₂O₅ proveniente da extração por solvente realizado no presente trabalho, obteve-se um excelente resultado com um teor de 157 ppm de Ta, ficando muito abaixo da especificação comercial e da matéria prima de origem. Verificou-se que ocorreu uma contaminação de Fe provavelmente do recipiente na calcinação do *Cake*, um estudo para redução de interferentes foi sugerido para trabalhos futuros. A porcentagem de Nb₂O₅, foi superior à especificação comercial que é de 98,5%.

5.5 EXTRAÇÃO COM TBP ESTAÇÃO PILOTO CONTÍNUA

Realizou-se ensaios experimentais para construção das isotermas de equilíbrio, utilizando as melhores condições definidas no estudo das variáveis de processo.

Utilizou-se a metodologia de contatos sucessivos para obter a isoterma de equilíbrio de extração do Ta, para definição do número de estágios teóricos de forma a subsidiar o processo em escala piloto. Os dados extraídos obtidos são apresentados na Figura 17.

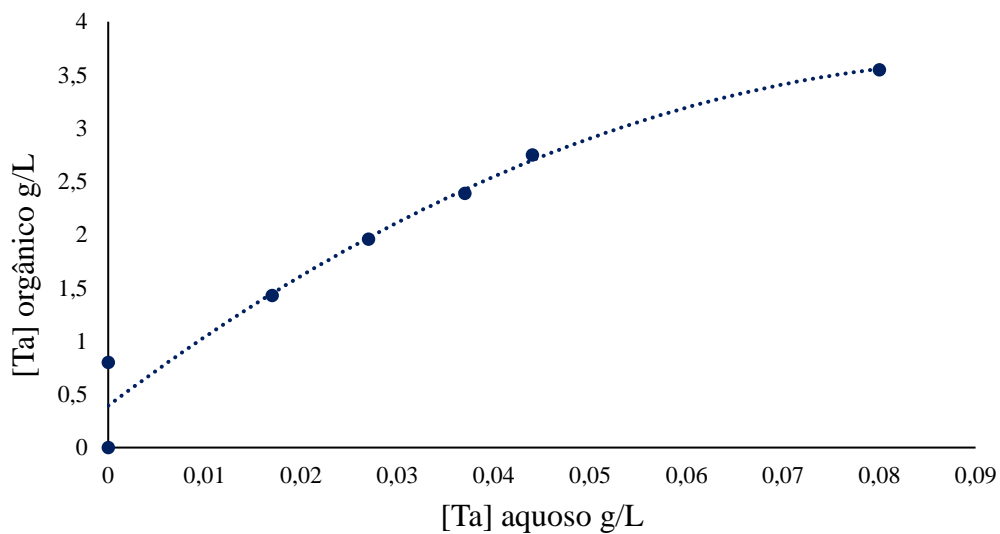


Figura 17: Isoterma de equilíbrio de extração de Ta. Fase aquosa: [H₂SO₄] 0,4 M, [HF] 4,5 M, [Nb] 70 g/L, [Ta] 0,08 g/L. Fase Orgânica: TBP 2,0 M em Exxsol.

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Quantificou-se através do balanço de massa a seguir a relação entre as vazões volumétrica das fases aquosa e orgânica (A/O).

$$(Aq \cdot X_i) + Or + Y_i = (Aq \cdot X_f) + Or + Y_f \quad (28)$$

Onde:

Aq = vazão volumétrica aquosa

Or = vazão volumétrica orgânica

X = concentração de Ta na fase aquosa

Y = concentração de Ta na fase orgânica

Os índices “i” e “f” indicam entrada e saída

Resolução do balanço de massa:

$$(0,05 \cdot 0,08) + Or + 0 = (0,05 \cdot 0) + Or + (3,55 \cdot 0,84)$$

Então:

$$A/O = 37,5$$

Conforme o balanço de massa, para se obter um refinado praticamente isento de tântalo, mantendo uma relação volumétrica de alimentação A/O, análoga a 37,5, são necessários 4 a 5 estágios de extração. Nestas condições, é possível obter uma fase orgânica carregada com, cerca de, 0,08 g/L de Ta.

A linha de operação foi definida pelos pontos extremos da extração; (X_i, Y_f) e (X_f, Y_i) , ou seja (0,08, 3) e (0, 0).

Representando a linha de operação graficamente pela Figura 18.

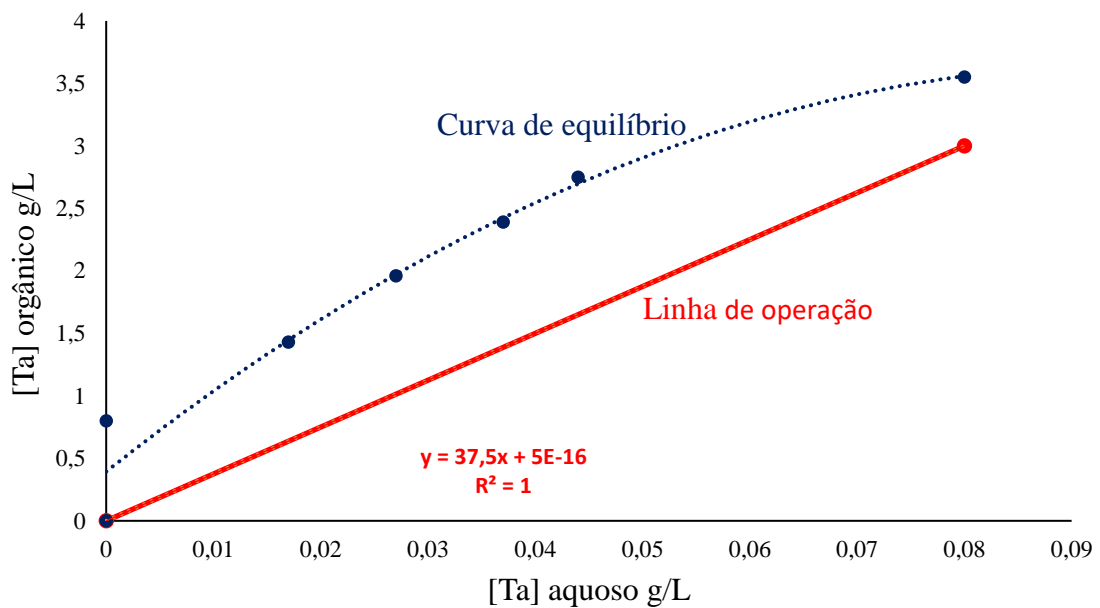


Figura 18: Representação da linha de operação
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Pode-se observar que o coeficiente angular da linha de operação (37,5) é igual à razão das duas fases (A/O).

No seguimento do estudo, determinou-se o número teórico de estágios e da relação volumétrica de alimentação do licor e do solvente para a realização dos experimentos contínuos (Merritt, 1971). Na resolução analítica é habitual iniciar-se o cálculo pelo primeiro estágio, onde é alimentada a solução aquosa, demonstrada na Equação (29) (JACKSON, 1986).

$$(Aq * X_0) + (Or * Y_2) = (Aq * X_1) + (Or * Y_1) \quad (29)$$

A curva de equilíbrio foi construída utilizando a técnica de contatos sucessivos para o carregamento da fase orgânica e o esgotamento da fase aquosa. A concentração do TBP,

solvente utilizado foi de 2 M, conforme a Tabela 12. Para o esgotamento do Ta, foram necessárias 4 etapas. Conforme apresentado na Figura 19, para uma relação volumétrica de alimentação licor/solvente igual a 37,5, a obtenção de um refinado isento de Ta, demanda de 4 estágios de misturadores-decantadores. Nesta condição é possível obter um solvente carregado com 3 g/L de Ta.

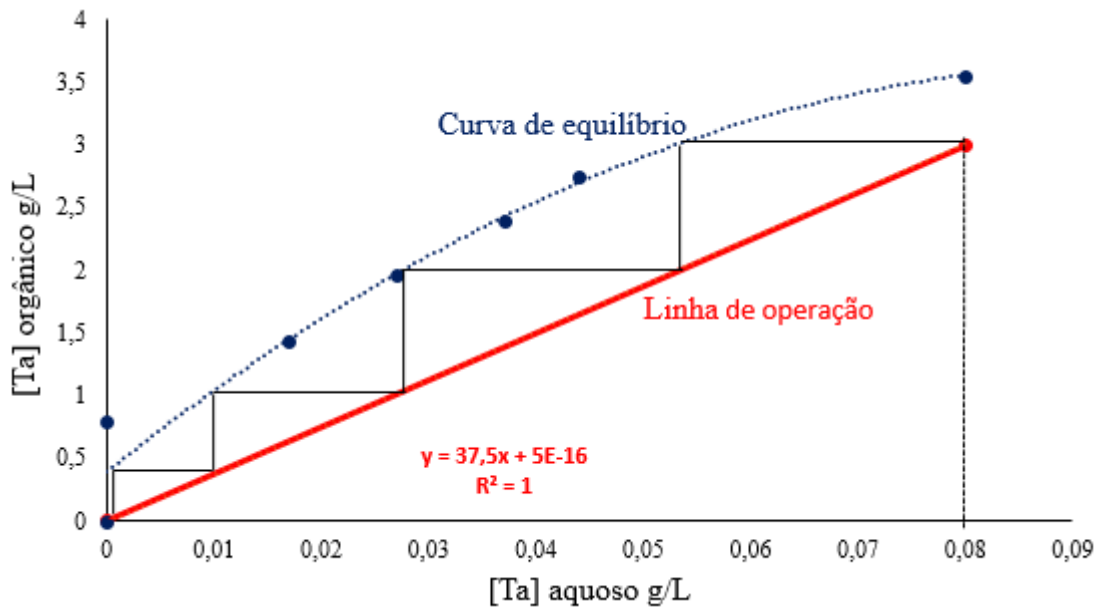


Figura 19: Isoterma de equilíbrio de extração de Ta
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Tabela 12: Preparo da Fase Orgânica

Preparo do TBP			
266,3	g/mol	Peso Molecular	
973	g/L	Densidade	
3,5	mol/L	Concentração	
M1	V1	M2	V2
M	mL	M	mL
3,5	230,5	2,0	400
Volume TBP		230,5	mL
Volume Exxsol		169,5	mL

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

As condições operacionais da estação piloto de extração são apresentadas a seguir:

Vazões no misturador:

$$V_A + V_O = 430 \text{ mL}/5\text{min} = 86 \text{ mL}/\text{min};$$

$$5VO + VO = 86 \text{ mL/min} \rightarrow VO = 86/6 \text{ mL/min} \rightarrow VO = 14,3 \text{ mL/min}$$

$$VA = 5VO \rightarrow VA = 71,7 \text{ mL/min}$$

Tempo de residência na extração:

$$5 (\text{células}) \times 20 \text{ min} = 100 \text{ min}$$

Tempo de equilíbrio:

$$300 \text{ min} = 5 \text{ h}$$

Volumes de solução alimentadas até o equilíbrio:

$$\text{Aquoso: } 71,7 \text{ mL/min} \times 300 \text{ min} = 21,5 \text{ L}$$

$$\text{Orgânico: } 14,3 \text{ mL/min} \times 300 \text{ min} = 4,3 \text{ L}$$

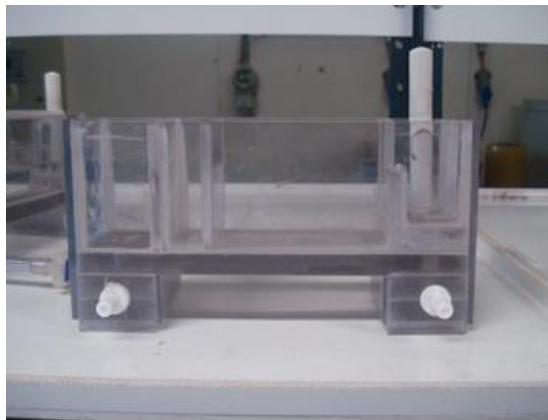


Figura 20: Célula de extração utilizada no trabalho
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Para melhor compreensão da técnica, a operação da estação piloto de extração foi dividida em três fases, conforme mostrado Figura 21.

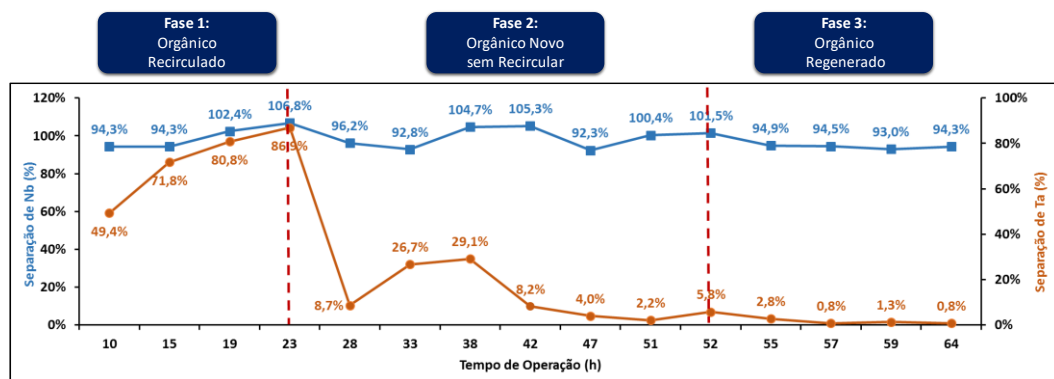


Figura 21: Porcentagem de Nb e Ta no Refinado após a Extração por Solvente Contínua
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Fase 1: Recirculação da fase orgânica, esse procedimento teve como objetivo atingir o equilíbrio do sistema de extração. Como podemos observar essa operação não foi satisfatória, devido ao alto tempo de residência (23 horas) até chegar no equilíbrio total. É mencionado no procedimento de extração um tempo para atingir o equilíbrio de 5 horas, essa diferença foi devido à circulação do orgânico gera sua saturação assim diminuindo a eficiência da extração, consequentemente não extraindo o metal de interesse.

Fase 2: Fase orgânica nova sem recirculação do orgânico. Nessa fase o sistema começa a entrar em equilíbrio e conforme os dados de processo ilustrado na Figura 22. Já nas primeiras horas dessa fase, pode-se observar a extração do Ta para fase orgânica e o Nb ficando na fase aquosa.

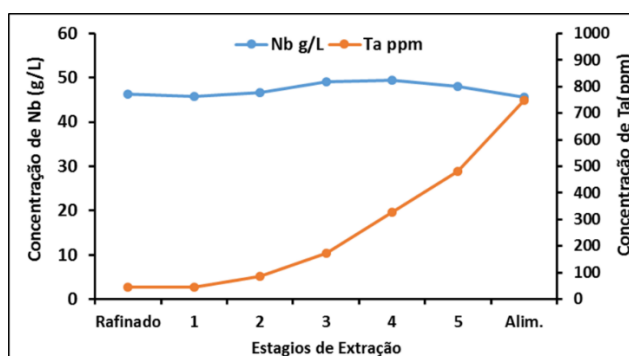


Figura 22: Fase 2 perfil das células de extração
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Fase 3: De maneira análoga à fase 2, a unidade piloto permaneceu, apresentada na Figura 23 em equilíbrio durante as 9 horas de operação. Aqui foi utilizado o solvente regenerado, construído usando os seguintes parâmetros ótimos: A / O= 1: 1, H₂O como agente de extração e 15 minutos de contato. Assim tornando satisfatória a extração de Ta e mantendo o Nb na solução aquosa, os dados de tempo de operação e eficiência de extração estão expressos na Tabela 13.

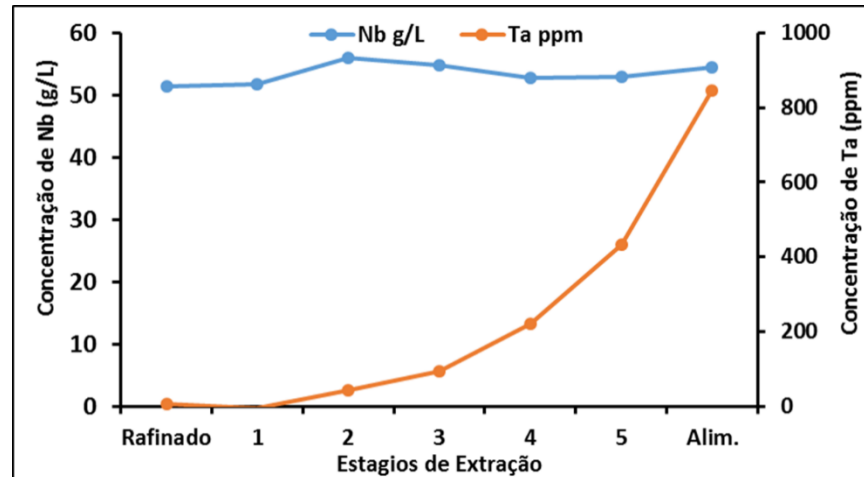


Figura 23: Fase 3 perfil das células de extração
Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Tabela 13: Tempo de Operação da Estação Piloto e (%) de Extração

		Tempo de operação	Extração de Nb	Extração de Ta
		(h)	(%)	(%)
1	Fase	10	94,3	49,9
		23	99,0	86,9
2	Fase	28	96,2	8,7
		52	99,0	5,8
3	Fase	55	95,0	2,8
		64	94,3	0,8

Fonte: Dados da Pesquisa (2020).

Na Tabela 13, podemos observar a evolução da planta piloto de extração, nas primeiras 10 horas a fase aquosa apresentava cerca de 50% de Ta na solução e no final do processo (64 horas) esse índice caiu para 0,8% de Ta no refinado.

6 CONCLUSÃO

A extração por solvente é largamente aplicada nos processos de purificação e separação em indústrias químicas e metalúrgicas e, da mesma forma, fornece extração e recuperação seletiva de nióbio e tântalo de solução aquosa. A história da descoberta dos compostos e seu valor econômico e científico foi apresentada, com, algumas propriedades de suas aplicações tecnológicas.

O estudo também mostra que para o desenvolvimento do processo de extração e separação dos respectivos elementos, o material de partida é submetido a um tratamento químico de digestão ácida. Esses experimentos aqui descritos possibilitaram avaliar importantes parâmetros envolvidos no processo de extração por solvente para separação de nióbio e tântalo.

Com base nos objetivos e análises dos resultados dos ensaios da pesquisa, pode-se concluir que:

Excelentes resultados foram obtidos para os ensaios de digestão ácida a partir do óxido de nióbio amorfo, extraíndo em média 68,5 g/L de Nb e 0,093 g/L de Ta, alcançando uma recuperação do nióbio de 97,6%.

Nos experimentos em bancada, utilizando os três extratantes presentes (Cyanex 923, 2-Octanol e TBP) no trabalho, o Cyanex 923 não permitiu extração relevante nas condições propostas. A extração com os solventes TBP e 2-octanol, alcançaram um desempenho expressivo.

Os ensaios com 2-Octanol, indicaram a extração do Ta, com uma média de extração em torno de 30%. Um dado interessante no uso desse extratante é que, ao decrescer a relação A/O a percentagem de extração do Ta aumenta, já que uma relação A/O de 15 obteve-se em torno de 7% de extração e diminuindo A/O para 1 ocorreu o aumento da extração para 64%.

Dentre os solventes estudados o TBP se comportou de maneira mais constante, obtendo-se uma média aritmética de extração de cerca de 70%. O estudo realizado permitiu a remoção de tântalo da fase aquosa com as condições operacionais propostas. Obtendo um refinado com alta concentração de nióbio e baixa concentração de tântalo.

Os experimentos para precipitação do Nb_2O_5 , levaram a uma recuperação de 95% quando em temperatura de 25 °C e uma dosagem de 1,40 kg NH_4OH /kg Nb. Em seguida o precipitado foi calcinado a 1100 °C por 60 minutos, obtendo-se o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) com 98,9% de pureza e baixo teor de tântalo, 157 ppm. Comparando as análises obtidas do trabalho com as especificações comerciais, pode-se concluir que os resultados foram relevantes

com redução de mais de 90% do teor de tântalo, onde as determinações comerciais para o Nb_2O_5 e Ta são 98,5% e 2000 ppm respectivamente.

Os resultados poderão ser empregados para uma estimativa técnico-econômica preliminar, visando a comparação de extratantes.

A realização desta investigação colabora para o acervo tecnológico do país, no que se refere a obtenção dos elementos nióbio e tântalo de alta pureza.

Para trabalhos futuros, propõe-se a realização de testes para reextração do Ta da fase orgânica proveniente da etapa de extração.

Também novos experimentos em bancada, visando melhorar a recuperação de nióbio. Ainda, avaliar reagentes alternativos para substituir o HF na digestão acida e realizar cálculos de estimativa de custo de produção. Realizar estudos de precipitação e calcinação do nióbio concentrado na fase aquosa, assim alcançando um produto final (Nb_2O_5) com o menor teor de contaminantes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ABRÃO, A. *Química e tecnologia de TR*. Centro de Tecnologia Mineral, Série Tecnológica Mineral, Rio de Janeiro, n.66, 1994. 212p.

ABRÃO, Alcídio. *Química e tecnologia das terras-raras*. Editora. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, 1994

ALDERS, L., *Liquid-liquid extraction, theory and laboratory experiments*, Elsevier Publishing Company, Netherland, 1955, 206p

ALGUACIL, F.J., LOPEZ, F.A., *The extraction of mineral acids by the phosphine oxide Cyanex 923, Hydrometallurgy*, v 42, p. 245-255, 1996.

ALVARENGA. D. **Monopólio brasileiro do nióbio gera cobiça mundial, controvérsia e mitos**. G1 Economia e Negócios, acessado em Set/2020

ALY, M.I., MASRY B.A, GASSER, M.S., KHALIFA N.A., DAOUD J.A., *Extraction of Ce (IV), Yb (III) and Y(III) and recovery of some rare earth elements from Egyptian monazite using Cyanex 923 in querosene, International Journal of Mineral Processing*, v.153 p.71–79, 2016.

AMER, S. *Aplicaciones de la extracion con disolventes a la hidrometalurgia - III Parte*. Níquel, cobalto, *manganeso y nodulos oceanicos*, Revista de Metalurgia - CENIM, v. 17, p. 31-49, 1981

ANDRADE, R.H.P. **Sumário Mineral 2015**, Departamento Nacional de Produção Mineral p.88-89. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015/view>. Consultado em 09.09.2020.

ANDRADE, R.H.P., **Sumário Mineral 2012, Departamento Nacional de Produção Mineral**, p.113-114. Disponível em https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=7366 Consultado em Set/2020

ANGELIM, L. A. de A. *et al.* **Geologia e Recursos Minerais do Rio Grande do Norte: Programa Mapeamento Geológico e Interações Geológicas Regionais**.

ATANASSOVA, M., DUKOV, I.L., *Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanoids with mixtures of 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and crown ethers*, Acta ChimicaSlovenica. v. 53, p.457–463, 2006.

ATANASSOVA, M., KURTEVAB, V., DUKOV, I., *The interaction of extractants during synergistic solvent extraction of metals*. Is it an important reaction? RSC Adv. v.6, p. 81250–81265, 2016.

BALAJI, T.; GOVIDAIAH, R.; SHARMA, M. K.; PURUSHOTHAM, U.; KUMAR, A.; PRAKASH, T. L. *Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications*. *Materials Letters*, v.56, p.560-563, 2002.

BARBOSA, C. M. **Síntese e caracterização do carbetto misto de nióbio e tântalo nanoestruturado a partir da columbita** [(Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆]. 73 f. 201

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R.; **Quim. Nova** 2009, 32, 1926.

BINNEMANS, K., JONES, P. T., BLANPAIN, B., GERVEN, T. V., YANG, Y., WALTON, A. E BUCHERT, M. *Recycling of rare earths: a critical review*. *Journal of Cleaner Production* 51, 2013.

BIRNINGER, R. *Nanocrystalline materials*. *Materials Science and Engineering*, A 117, p. 33- 43. 1989.

BISWAS, R. K.; BEGUM, D. A.; *Hydrometallurgy* 2000, 55, 57

BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M., 2004, **Manual de Operações Unitárias**. Brasil, Editora Hemus.

BORDIGNON, P.; STUART, H.; CARNEIRO, T.; TAGUSAGAWA, S.; HULKA, K. **Nióbio, Usos e Usuário**. Disponível em: http://www.cbmm.com.br/portug/sources/uses/f_uses.htm. Acesso em 10/09/2020

BRAUER, G. Z.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1941, 248.

BRITE, D.W. *The determination of dibutyl phosphate Richland/ Hanford Atomic Products Operation*, 1955.

BRNICEVIC, N. DJORDJEVIC, C. *Coordination Complexes of Niobium and Tantalum. VI. seven-coordinated oxalatonioabates* (V) and tantalates (V). 1968.

BURCHAM, L. J., DATKA, J., I. WACHS E., *J. Phys. Chem. B*, 1999, 03, 6015.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M.; *Chem. Rev.* 2005, 105, 1025

BURGETT, C.A., FRITZ, J.S., *Separation and quantitative determination of yttrium group lanthanides by gas-liquid chromatography*, *Analytical chemistry*, v.44 (11), p. 1738-1742, 1972.

BUTLER, J. N.; COGLEY, D. R.; *Ionic Equilibrium _ Solubility and pH calculations*, John Wiley & Sons: New York, 1998.

CAIFENG, W. *Global Rare Earth Demand to Rise to 210,000 Metric Tons* by 2015. Bloomberg News, 2010.

CALETKA, R., HAUSBECK, R., KRIVAN, V., 1989. *Distribution of niobium and tantalum on DOWEX- 1 and polyurethane form in HF–H₂SO₄ and HF–HCl medium*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 131 (2), 343–352.

CASTELLAN, G., **Fundamentos de Físico-Química**, 1ed. LTC, 2003, 529p

CHANELIERE, C.; AUTRAN, J. L.; DEVINE, R. A. B.; Balland, B., *Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications, Materials Science and Engineering*, 22, 269-322, 1998.

CHEN, Y.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. J. *Nanocrystalline lead titanate and lead titanate/vinylidene fluoride – trifluoroethylene 0-3 nanocomposites*. Am. Ceram. Soc., vol. 81, n. 5, p. 1231-1236, 1998.

CHENG, C.Y., *Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA, Hydrometallurgy*, v. 56, p. 369–386, 2000.

CHERAGHI, A., ARDAKANI, M.S., ALAMDARI, E.K., FATMESARI, D.H, DARVISHI, D., SADRNEZHAAD, S.K., *Thermodynamics of vanadium (V) solvent extraction by mixture of D2EHPA and TBP, International Journal of Mineral Processing*, v.138, p. 49–54, 2015.

CIARAVINO, C. MEDEIROS, F. F. P. SOUZA, C. P. ROUBIN, M. *Elaboration of mixed tantalum and niobium carbides from tantalite mineral (Fe,Mn)(Ta_{1-x} Nb_x)₂O₆*. Journal of Materials Science. v. 37. 2000. p. 2117-2123.

CLARKE, F.W. *Columbium versus niobium*. Science, v. 39, p. 139-140, 1914.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O’CONNOR, C. J. *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*. Chemical Reviews , v.104, p 3893-3946, 2004.

DANA, J. D.; HURLBUT JR, C. S..**Manual de Mineralogia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 1976. v. 1

DINIZ, R. F. **Principais recursos minerais do Rio Grande do Norte**. CDM – Companhia de Desenvolvimento de Recursos Minerais do RN, 1993.

DROBOT, D.; NIKISHINA, E.; LEBEDEVA, E.; NOVOSELOV, A.; YOSHIKAWA, A. *Synthesis of complex oxide phases by using of flow hydrated niobium and tantalum hydroxides. Materials Research Bulletin*, v.43, p.1232-1238, 2008.

DUKOV I.L., JORDANOV V.M. *Synergistic solvent extraction of lanthanides with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and primary ammonium salts, Hydrometallurgy*. v.48, 145–151, 1998.

DUKOV, I.L., ATANASSOVA, M., *Synergistic solvent extraction and separation of trivalent lanthanide metals with mixtures of 4-benzoyl-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and Aliquat 336*, Separation and Purification Technology, v. 40, p.171–176, 2004.

E.S.DANA., "A Text Book of Mineralogy", John Wiley & Sons, 4ª edição, pg. 693 (1943).
A.P. Paiva, **Apontamentos da disciplina de Processos Químicos Industriais II**, Licenciatura em Química Tecnológica, DQB-FCUL, 2006.

Earle, R. (2004). *Contact Equilibrium Process* - Applications: Extraction and Washing.

EGAN, D.; MELODY, S. *EDS as method of manufacturing diamond tools*. Metal Powder Report, Oxford, UK; v. 65, n. 6, jun. 2009. p. 10-13.

EL-NADI, Y.A., *Effect of diluents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitrate medium, Journal of Rare Earth*. v.28 (2), p.215-220, 2010.

EL-NADI, Y.A., EL-HEFNY, N.E., DAOUD, J.A., *Extraction of lanthanum and samarium from nitrate medium by some commercial organophosphorus extractants*, Solvent Extraction and Ion Exchange. v.25, p.225-240.

FERREIRA FILHO, JPF **Estudo Faz Equilíbrio e da Cinética Faz Sistema NiSO₄ / CoSO₄ / D2EHPA / n-heptano**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

FIELD, B.O. *Thermal degradation of diluents of TBP*. Harwell, Atomic Energy Research Establishment, 1961.

FORREST, C., HUGHES, M.A., *The modelling of equilibrium data for the liquidliquid extraction of metals, Hydrometallurgy*, v.1, p.25-37, 1975.

FOUCAULT, A.; RAOULT, J. F. *Dictionnaire de Géologie*. 4. ed. Paris: Masson, 1995.

FOUST A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C.W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B., **Princípios das Operações Unitárias**, Editora Guanabara dois S.A., Rio de Janeiro, 1982.

FREUNDLICH, H.M.F. *Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry*. 1906, Vol. 57, p. 385-470.

FRIEND, J. N. *Man and the chemical elements*. London: Griffin, 1951, pp. 239-242.

GAINES, R. V. *et al.* A. *Dana's New Mineralogy*. 8 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

Geankoplis, C.J. *Transport Processes and Separation Process Principles*, 4th ed, Prentice Hall PTR, 2003

GLEITER, H. *Nanostructured materials: State of the art and perspectives. Nanostructured Materials*, vol. 6, p. 03-14, 1995.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.; *Chemistry of Materials*; ed. Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998

GREENWOOD, N.N. *Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity. Catalysis Today*, v. 78, p. 5-11, 2003.

GRIFFITH, W.P. e MORRIS, P.J.T. Charles Hatchett FRS (1765- 1847), *chemist and discoverer of niobium*. Notes & Records of the Royal Society, v. 57, p. 299-316, 2003.

GRILL, Robert. *Niobium for coins. TIC Tantalum - Niobium International Study Center*. Bulletin n.129, p.6-8. Bruxelas, Bélgica,2007.

GRUNSKY, D.; KUPICH, M.; HOFFERBERTH, B.; SCHROEDER, B. *Investigation of the tantalum catalyst during the hot wire chemical vapor deposition of thin silicon films*. Thin Solid Films, v.501, p.322-325, 2006.

GUPTA, C. K. *Chemical Metallurgy. Principles and Practice*. Wiley-VCH, Weinheim, 811 p., 2003. GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earth. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2005.

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N. *Extractive metallurgy of rare earths*. International Materials Reviews, 1992.

GUPTA, C.K., KRISHNAMURTHY, N., *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC PRESS, Florida, 2004, 484p

GUPTA, C.K., MUKHERJEE, T.K. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, v. I e II, CRC Press, 1990.

HABASHI F.; AWADALLA F.T. *In situ and dump leaching of phosphate rock*, Ind. & Eng. Chem. Res., 27 (11), 2165-2169, 1988.

HABASHI F.; AWADALLA F.T. *The recovery of uranium during the purification of phosphoric acid by organic solvents*. Separation Science and technology, 21(4), p. 327-337, 1986.

HABASHI, F. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. Canadian Metallurgical Quarterly 2013, vol. 52, p. 224-233, 2013.

HABASHI, F. *Handbook of Extractive Metallurgy*. New York: Wiley-VCH, 1997. v. III, 1183-1757 p.

HABASHI, F. *Principles of Extractive Metallurgy*, Volume 2. Hydrometallurgy. New York - London - Paris (1970).

HABASHI, F. *Principles of extractive metallurgy*. 2. Hydrometallurgy, Volume 2. New York: Gordon and Breach, 1970. 457p

HABASHI, F. *The recovery of the lanthanides from phosphate rock*. *Journal of chemical technology and biotechnology*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 35A, p. 5- 14, 1985.

HANSON, C, *Chem. Eng.*, v.75, p.76, 1978.

HENCH, L. L.; WEST, J. K.; *Chem. Rev.* 1990, 90, 33.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. S.; PULCINELLI, S. H.; *Quim. Nova* 1995, 18, 171

HUDSON, M.J., *An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy*, *Hydrometallurgy*, v.9, p.149-168, 1982.

HUMPHRIES, Marc. *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain Congressional Research Service Report*, Sept, 2012.

HURST, C. *China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn?* Washington Institute for the Analysis of Global Security (IAGS), 2010, 42p.

IMCOA STUDY 2010. < <http://treo.typepad.com/>. > , Acessado em Setembro/2020

J. S. BENEDETTO. V. S. T. Ciminelli. and J. O. Neto. "*Comparison of Extractant in the Separation of Samarium and Gadolinium.*" *Miner. Eng.* .. 6(61). 597-605 (1993).

JACKSON, E.: *Hydrometallurgical extraction and reclamation*, Ellis Horwood, Chichester, 1986

JHA, M. K.; KUMARI, A; PANDA. R.; KUMAR, J. R.; YOO, K.; LEE, J. Y. *Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals*, *In Hydrometallurgy*, Volume 165, Part 1, 2016.

JIA Q., TIAN M., LIAO W., *Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with Cyanex 301 or Cyanex 302*, *Journal of Rare Earth*, v.31, p. 604-608, 2013.

JIA Q., ZHIYING, L., WEIHONG, Z., HONGFEI, L., *Studies on the solvent extraction of rare earths from nitrate media with a combination of di-(2ethylhexyl)phosphoric acid and*

sec-octylphenoxyacetic acid, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.84, p.565–569, 2008.

JYOTHI, A., RAO, G.N., *Solvent extraction behavior of lanthanum(III), cerium(III), europium(III), thorium(IV) and uranium(VI) with 3-phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone*, Talanta, v.37, p. 431-433, 1990.

KABANGU, M.J., CROUSE, P.L., 2012. *Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction*. Hydrometallurgy.

KANAZAWA, Y., KAMITANI, M. *Rare earth minerals and resources in the world*, Journal of Alloys and Compounds, v.408–412, p.1339–1343, 2006.

KANDIL, A.T., FARAH, K.N., *The solvent extraction of terbium and europium by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid and various organophosphorous compounds*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v.32, p.277-280, 1979.

KAO, H.C., RUEY-SHIN JUANG, R.S., *Kinetic analysis of non-dispersive solvent extraction of concentrated Co(II) from chloride solutions with Aliquat 336: Significance of the knowledge of reaction equilibrium*, Journal of Membrane Science, v.264, p.104–112, 2005.

KHRISHNAMURTY, K.V. AND HARRIS, G.M., *The Chemistry of Metal Oxalates Complexes*. Chem. Rev, 61, 3, pp. 213-246 (1961).

KILBOURN, B. T.; *A Lanthanide Lanthology*, MolyCorp, Inc., White Plains: New York, 1993

KORDOSKY, G.A. Champion, W.H., Dolegowski, J.R., Olfason, S.M. and Jensen, W.S., March 1981 - *Use of pH control in Solvent Extraction Circuits. Mining Engineering*. AIME.

LAKSHMANAN V. I., LAWSON G. J., *Extraction of cobalt by KELEX 100 and KELEX100/VERSATIC 911 mixtures*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v.35 p.4285-4294, 1973.

LANGMUIR, I. *The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of American Chemical Society. 1918, Vol. 40, P. 1361-1403.

LAPIDO-LOUREIRO, F.E., SANTOS, R.L.C., *O Brasil e a Reglobalização da Indústria das TR*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013, 216p.

LEITE, R.C.C.; COMIN, A.; MACHADO JUNIOR, D.L.; PEREIRA, E.S.; MITLAG, H. e QUEIROZ, S.R. *Nióbio, uma conquista nacional*. São Paulo: DuasCidades, 1988. LIU, H..

SUN, X.; YIN, C.; HU, C. *Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂*. Journal of Hazardous Materials v. 151, p.616-622, 2008.

LI, D., SUN, X., WANG, J., LI, H., *Synergistic extraction of rare earths by mixture of bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid and Sec- b nonylphenoxy acetic acid*, *Separation and Purification Technology*, v.50 , p.30–34, 2006.

LIMA, P.C.R., TR: **Elementos estratégicos para o Brasil. Câmara dos Deputados**, Brasília, 2012. 226p.

LINS, F.A.F., SANTOS, R.L.C., SOARES, P.S., NASCIMENTO, M., MASSON, I.O.C., **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013, 254p.

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; AZKARATE, I.; PELAYO, A. *Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels*. Materials Science and Engineering A, v. 229, n.1-2, p. 123-8, Apr. 1997.

MATSUMOTO, M.; MOCHIDUKI, K.; FUKUNISHI, K.; KONDO, K. *Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to Lactobacillus rhamnosus*. *Separation and Purification Technology*, v.40, p.97- 101, 200

MCCABE, W.L., THIELE, E;W., *Graphical design on fractionating columns. Industrial and Engineering Chemistry*, v.17 (6), p.605-611, 1925.

MEERA, R. T. FRANCIS, M.L.P. REDDY, B.R., *Studies on the liquid–liquid extraction of mercury from acidic chloride solutions using Cyanex 923, Hydrometallurgy*, v.61, p.97–103, 2001.

MINCZEWSKY, J.; CHWASTOWSKO, J.; DYBCZYWKI, R.; *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*; John Wiley: New York, 1982.

MONTGOMERY, D.C. *Design and analysis of experiments*. 4ed, New York, John Wiley & Sons, Inc, 1997.

MORAIS, C.A., ABREU, R.D., *Study on separation of heavy rare earth elements by solvent extraction with organophosphorus acids and amine reagents*, *Minerals Engineering*, v.61, p.82–87P, 2014.

MORAIS, C.A., CIMINELLI, V.S.T., *Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium(III) and gadolinium(III)*, *Minerals Engineering*, v.20, p.747–752, 2007.

MORAIS, C.A., **Fracionamento de terras-raras com obtenção de produtos de elevada pureza**, 2002. 147f. Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

MORONEY, A. and DUDLEY, K., 1997 - *Chemical iron Transfer in Solvent extraction: Operating Experience at Girilambine Copper Co.* Copper Hydrometallurgy Forum. ALTA Melbourne.

MORRISON, G.H., Freiser, H., 1962. *Solvent Extraction in Analytical Chemistry.* JohnWiley& Sons, Inc., New York.

MURTHY, K.S.R., KRUPADAM, R.J., ANJANEYULU, Y., *Studies o the solvent extraction of trivalent lanthanides with hexafluoroacetylacetone (HFFA) and trin-octylphosphineoxide (TOPO)*, Proceedings Indian Academy Science- Chemistry Science, v.10 (2), p. 83-88, 1998.

NAG, K., ROY, A., *Solvent extraction behavior of rare earth ions with 1-ph enyl3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone.* *JournalofInorganicand Nuclear Chemistry*, v. 40, p.331-334,1978.

NETE, M., 2009. *Dissolution and analytical characterization of tantalite ore, niobium metal and other niobiumcompounds*[MSc thesis] University of the Free State, Bloemfontein ([cited 2011 Sep 23]. Available from: University of the Free State Library).

NIKOLAEV, A.I. AND MAIOROV, V.G., 2007. *New approaches to niobium and tantalum extraction technology.* *Doklady Chemistry*, 415: 167-169.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M.; *Chem. Rev.*1999, 99, 3603

PEGANINE, J., GUEDES, S., BRASIL, TEIXEIRA, J.C., **Terras -Raras: Estratégia para o futuro.** *Revista em Discussão: Revista de audiências públicas do Senado Federal*, 4 (17), p.35, 2013.

PEPPARD, D.F., DRISCOLL, W.J., SIROMEN, S.J., MASON, G.W., *Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates,* *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v.4, p.334–343, 1957a.

PEPPARD, D.F., DRISCOLL, W.J., SIRONEN, R.J., MCCARTY, S., *Nonmonotonic ordering of lanthanides in tributyl phosphate-nitric acid extraction system,* *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v.4, p.326–333, 1957b.

PERRY, R.H., CHILTON, C.H., *Chemical Engineers Handbook, 5aed, International Student Edition,* McGraw-Hill Kogakusha, LTD. Tokyo - Japan. 1973.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. *Perry's Chemical engineers handbook.* Editor in Chief Don W. Green; Late Editor Robert H. Perry New York: McGraw-Hill, 1997

PETROVA, M.A., KURTEVA, V.B., Lubomir A. Lubenov , L.A., *Synergistic effect in the solvent extraction and separation of lanthanoids by 4-(4-fluorobenzoyl)-3methyl-1-phenyl-pyrazol-5-one in the presence of monofunctional neutral organophosphorus extractants,* *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.50, p.12170–12176, 2011.

PITZER, K. S.; *Phys. Chem. Earth* 1973, 13, 249.

PRATT, H.R.C. *IndChem.*, (a) 437, (b) 475, (c) 597 (1954) e (d) 552 (1955).

PRAUSNITZ, J.; ANDERSON, T.; GRENS, E.; ECKERT, C.; HSIEH, R.; O'CONNEL, J.. "*Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*", Prentice-Hall, New Jersey ; 1980.

PRESTON, J.S., DU PREEZ, A.C., COLE, P.M., FOX M.H., *The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3. The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide*, Hydrometallurgy, v.42 p.131-149, 1996.

REDDY, B.R., KANTAN, M.K., RADHIKA, S., KUMAR, B.N., KIM, J.S., *Studies on selection of solvent extractant system for the separation of trivalent Sm, Gd, Dy and Y from chloride solutions*, International Journal of Mineral Processing, v. 112-113, p.37-42, 2012.

REISSINGER, K.H., SCHRÖTER, J. *Selection Criteria for Liquid-Liquid Extractors*, *Chem. Eng.*, v. 85, p. 109-118, 1978.

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKURST, J. R., *Coulson & Richardson's Chemical Engineering Vol. 2: Particle Technology and separation processes, Vol. 2, 5th ed.*, Butterworth-Heinemann, 2002.

RITCEY, G. M. *Solvent Extraction – Principles and applications to process metallurgy; Revised 2nd Edition*; G.M. Ritcey and Associates Incorporated, vol.2, Ottawa, 2006

RITCEY, G. M.; ASHBROOK, A. W. *Solvent extraction: Principles and Applications to Process Metallurgy*, Part I. Amsterdam: Elsevier, 1984. 361p

RUSSEL, J.B., *Química Geral*, v.I e II., 2ªed., Pearson Makron Books, São Paulo, 1994

SALUM, A.; KONZEN, C. (2008). **Extração Líquido-Líquido. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.** Apostila do Curso de Extração Líquido-Líquido ministrado para a VALE.

SCHAFFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1966, 5, 40

SCHMITT, T.E.A., WANG, S., *Rare earth separations by selective borate crystallization*, *Nature Communications*, vol 8, p1-8, 2017.

SHRIVER, D., ATKINS, P., *Química Inorgânica*, 4ª ed., Bookman, Porto Alegre, 2008, 848p.

SILVERSTEIN, R.M., BASSIER, G.C., MORRIL, T.C., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5ª ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994, 387p.

SRIVASTAVA, R.R., KIM, M.S., LEE, J.C., ILYAS, S., *Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from an acidic chloride solution using Cyanex 923, Hydrometallurgy*, v.157, p.33–38, 2015.

STASZAK, K., PROCHASKA, K., *Investigation of the interaction in binary mixed extraction systems by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Hydrometallurgy*, v.90, p.75–84, 2008.

SUDDERTH, R.B. and KORDOSKY, G.A., 1986 - *Some Practical Considerations in the Evaluation and Selection of Solvent Extraction Reagents*. Chemical Reagents in the Mineral Processing Industry. Ed Malhotra and Riggs. S.M.E. Littleton Colorado. S.I.]: CPRM, 2006.

TIESMAN, J. *Mining techniques, products, and shortages of rare earth elements*, Outubro/2010.

TONG, S., SONG, N., JIA, Q., ZHOU, W., LIAO, W., *Solvent extraction of rare earths from chloride medium with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazalone-5 and sec-octylphenoxyacetic acid*, Separation and Purification Technology, v. 69.p 97–101, 2009

TOPF, A. Disponível em: <http://www.mining.com/mountain-pass-sells-20-5million/>. Consultado em Setembro/2020

TREYBAL, R.E. *Mass-Transfer Operations*. 3th ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, 1988. 784 p.

UEDA, T, AKAMA, Y., *Spectroscopic proof for intermolecular or intramolecular hydrogen bonds in keto-enol tautomers of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazalone*, Chemical Physics Letters, v.222, p.559-562, 1994.

USGS-United States Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2016*. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>. Consultado em 10/09/2020

USGS-United States Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2017*. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>. Consultado em 26 de setembro 2020

VASCONCELLOS, M.E. **Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras ítricas**. Teses de Doutorado – IPEN, 2006.

VIEIRA, E.V., LINS, F.F., **Concentração de minérios de TR: uma revisão**. Série Tecnológica Mineral, Rio de Janeiro, nº73, 1997. 51p.

VILT, M.E., 2010, *Supported Liquid Membranes with Strip Dispersion for Recovery of Cephalixin. Ph.D Thesis*, The Ohio State University, Ohio, USA.

VOGEL, A. I. “ **Análise Química Quantitativa** “ 5^oed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1992,p345.

WALLIS, T. L., CHLUMSKY, G. F., 1999, “**Economic considerations is SX / EW operations**”, In: Jer-gensen, G. V (ed), “**Copper leaching, solvent extraction, and electrowinning technology**”, Society for Mining, Metallurgy and Exploration,. vol. 2, pp. 89-91, Littleton, CO.

Wankat, P. C. (1988). *Extending McCabe-Thiele Analysis and the Kremser Equation to Other Separations (chapter 17) in Equilibrium Staged Operations*. New Jersey: Prentice Hall.

Wankat, P. C. (2012). *Washing, Leaching and Supercritical Extraction (chapter 14) in Separation Process Engineering (3^a Edição ed.)*. New Jersey: Prentice Hall.

WEISSMAN, J. G.; KO, E. I.; *Catal. Today* **1990**, 8, 27.

XIE, F., ZHANG, T.A., DREISINGER, D., DOYLE, F., *A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous Solutions, Minerals Engineering*, v.56, p.10–28, 2014.

YANG RUIDONG,, WANG Wei, ZHANG Xiaodong , LIU Ling, WEI Huairui, BAO Miao, WANG Jingxin. *A new type of rare earth elements deposit in weathering crust of Permian basalt in western Guizhou,NW China*, *Journal of Rare Earths*, v. 26, p. 753-759, 2008.

YANG, L.R., SHAO, C.Y., WANG, .Z.L., LIU, J.T., ZHOU, L.F., *Crystal structure and thermodecomposition kinetics of mn(II) complex with 1-phenyl-3-methyl-4benzoyl-5-pyrazolone*, *Journal of Chemical Crystallography*, v.40, p.58–63, 2010.

YIN, X., WANG, Y., BAI, X.,WANG, Y. , CHEN, L. , XIAO, C., DIWU, J. , DU, S., CHAI, ZHANG, A., *Study of de antagonistic extraction of palladium(II) with 1-phenyl3-methyl-4-propionylpyrazolone-5-one and an organic amine, Solvent Extraction and Ion Exchange*, v.19 (5), p.925-938, 2001.

ZHANG, F., DAI, J., WANG, A., WU, W., *Investigation of the synergistic extraction behavior between cerium (III) and two acidic organophosphorus extractants using FT-IR, NMR and mass spectrometry*, *InorganicaChimica Acta*, v.466, p.333-342, 2017.