



## Técnicas de recuperação e separação de elementos terras raras empregando resinas de troca iônica

Tamara Monteiro<sup>1</sup>

Sabrina Oliveira Passos<sup>2</sup>

Ana Carolina Silva Machado Tameirão<sup>3</sup>

### RESUMO

Os Elementos Terras Raras (ETR) são de suma importância para tecnologia de ponto, porém sua oferta é bastante restrita. A obtenção desses elementos é financeiramente onerosa e causadora de muitos impactos ambientais. Uma alternativa versátil e eficiente de obtenção de ETR é a extração em fase sólida com resinas de troca iônica. Diante disso, este trabalho tem como objetivo, realizar um estudo bibliográfico sobre a recuperação e separação dos elementos terras raras de efluentes ácidos por meio da técnica de troca iônica utilizando resinas. O estudo foi realizado através de uma revisão de literatura no intervalo temporal de 2015 a 2020, utilizando as bases de dados *Science Direct* e *Google Scholar*. A partir da análise criteriosa do levantamento bibliográfico foram selecionadas 18 referências onde observou-se uma diversidade de agentes lixiviantes, eluentes e resinas, tornando-se assim, inviável chegar a um senso comum acerca das melhores condições a serem adotados para melhor cenário para extração e recuperação dos ETR, pois os parâmetros indicados são relativos à especificidade da matriz a ser tratada.

**Palavras-chave:** Extração de ETR. Extração em Fase Sólida. Tecnologia de Extração.

<sup>1</sup>Graduada em Engenharia Química pelo Centro Universitário de Belo Horizonte – UniBH, MG, Brasil.  
E-mail: [tamarac.monteiros@gmail.com](mailto:tamarac.monteiros@gmail.com).

<sup>2</sup>Graduada em Engenharia Química pelo Centro Universitário de Belo Horizonte – UniBH, MG, Brasil.  
E-mail: [passos.ols2@gmail.com](mailto:passos.ols2@gmail.com).

<sup>3</sup>Graduada em Engenharia Química pelo Centro Universitário de Belo Horizonte – UniBH, MG, Brasil.  
E-mail: [anacsm31@gmail.com](mailto:anacsm31@gmail.com).

## ***Recovery and separation techniques for rare earth elements employing ion exchange Resins***

### ***ABSTRACT***

*Rare Earth Elements (ETR) are of paramount importance for point technology, but their offer is quite restricted. Obtaining these elements is financially costly and causes a lot of environmental data. An alternative to minimize the impacts of obtaining ETR is its extraction in solid phase with ion exchange resins, which is an efficient versatile separation technology. Therefore, this work aims to carry out a bibliographical study on the recovery and separation of rare earth elements from acidic effluents through the ion exchange technique using resins. The study was carried out through a literature review in the time interval from 2015 to 2020, using the Science Direct and Google Scholar databases. From the careful analysis of the bibliographic survey, 18 references were selected where a diversity of leaching agents, eluents and resins was observed, making it impossible to reach a common sense about the best conditions to be adopted for a better scenario for extraction and recovery of the REE, as the indicated parameters are related to the specificity of the matrix to be treated.*

**Keywords:** *ETR Extraction. Solid Phase Extraction. Extraction Technology.*

Artigo recebido em: 20/09/2021

Aceito em: 11/10/2021



incluiu esses elementos no seletivo grupo de minerais estratégicos (SENADO FEDERAL, 2013). Atualmente, um dos principais desafios para a retomada dos processos de lavra e mineração de Terras Raras no Brasil envolve questões financeiras, legais e ambientais. Estes desafios estão associados ao fato de que os ETR são encontrados em baixíssimas concentrações nos minerais em que estão disponíveis, geralmente a monazita e xenotima, e estes, estão associados a elementos radioativos como Tório (Th) e Urânio (U) que acabam se tornando resíduos perigosos no processo de beneficiamento de Terras Raras. Além disso, os processos de separação desses elementos em compostos individuais envolvem etapas complexas, que requerem utilização de reagentes químicos, também de alto impacto ambiental, tornando-se assim, o processo oneroso (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

Na década de 60, quando os elementos radioativos começaram a ter reconhecimento, a estatal Indústrias Nucleares Brasileiras (INB), passou a ser exclusivamente responsável pela exploração da monazita. No entanto, em 2006, a mesma suspendeu a mineração de Terras Raras, pois seu principal foco passou a ser a exploração de urânio (SENADO FEDERAL, 2013). Desde então, a produção de ETR do Brasil não condiz com a reserva mensurada (USGS, 2020).

A lavra e beneficiamento de urânio geram graves impactos ambientais, sendo um deles, a drenagem ácida da mina (DAM). Este fenômeno ocorre quando sulfetos metálicos se oxidam por exposição ao oxigênio e água, produzindo assim, ácido sulfúrico e metais dissolvidos (CAMPANER; LUIZ-SILVA, 2009; CETEM, 2013).

Os Elementos Terras Raras podem fazer parte dos metais de forma dissolvida, nos quais são considerados contaminantes em efluentes da DAM. Uma excelente opção para reduzir os danos ao meio ambiente, agregando valor aos resíduos da mineração de urânio é a recuperação e separação dos ETR, a partir do efluente de drenagem ácida de mina, mas esse processo requer ainda mais estudos (LIMA, 2014; ALBERTI, 2017). A recuperação de ETR por essa via secundária poderia gerar capital, reduzindo assim, os custos dos tratamentos e ainda corroborar para o desenvolvimento econômico sustentável (MORAES *et al.*, 2020).

Muitos países têm dedicado esforços na área de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias voltadas à concentração, recuperação e separação dos Terras Raras, tanto de lavra, quanto de fontes alternativas (GIESE, 2017).

As principais técnicas de recuperação e separação de ETR exploradas são a cristalização fracionada, normalmente utilizando nitrados duplos de amônia ou por alteração no estado de oxidação, como ocorre por exemplo, na separação de Cério como  $Ce^{4+}$  e Európio como  $Eu^{2+}$ . Além disso, têm-se as técnicas cromatográficas que, conforme a literatura, foram as primeiras técnicas capazes de separar efetivamente os ETR em compostos de alta pureza, com aplicação da cromatografia de troca iônica, cromatografia de deslocamento e troca iônica líquido-líquido (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

De acordo com Braga (2014), o Brasil tem potencial para elevar sua disputa de mercado na exploração de ETR em níveis internacionais, mas nota-se ainda que há uma carência de tecnologia aplicada à separação dos Elementos Terras Raras. Diante disso, este trabalho tem como objetivo, realizar um estudo bibliográfico sobre a recuperação e separação dos Elementos Terras Raras de efluentes ácidos por meio da técnica de troca iônica utilizando resinas.

## **2. METODOLOGIA**

A prospecção bibliográfica iniciou-se no *Google Scholar* utilizando as palavras-chave “Terras Raras”, “troca iônica”, “resina”, “recuperação” e “separação” (juntas e separadas), em inglês e português. Muitos resultados encontrados eram provenientes do *Science Direct*. Diante disso, optou-se por pesquisar diretamente nessa base de dados. Utilizou-se os mesmos critérios de busca na aba de pesquisa avançada e posteriormente os resultados foram filtrados por artigo de pesquisa com publicação de 2015 a 2020 e pela área de Engenharia Química, encontrando-se assim, 67 resultados. Voltando ao *Google Scholar*, excluíram-se os resultados que eram análogos aos encontrados no *Science Direct*, e adicionou-se 56 referências.

Após a prospecção, o resultado foi de 123 referências e definiu-se que os critérios de seleção seriam trabalhos que: utilizam resina de troca iônica; material tratado em meio ácido; regime de operação em batelada ou em coluna. Em seguida, iniciou-se a avaliação dos resumos, onde foram selecionadas 18 referências para compor este artigo.

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os Elementos Terras Raras possuem oferta restrita no mercado, sendo assim, nos últimos anos houve um aumento acentuado no número de estudos para compreender o comportamento desses elementos, e assim corroborar com o desenvolvimento de novas tecnologias de recuperação e concentração dos mesmos, seja diretamente de rochas que possuam estes minerais ou de fontes secundárias. Uma dessas tecnologias é a extração em fase sólida com resina de troca iônica que é particularmente versátil e eficiente.

### 3.1 Estudos estáticos

Estudos estáticos de adsorção são válidos para otimização e avaliação aos efeitos dos parâmetros operacionais, como a concentração, a massa do trocador iônico, o tempo de contato, a concentração inicial dos Elementos Terras Raras e a temperatura, assim com, a afinidade de trocadores de íons para os ETR e possibilidade de sua regeneração após o processo de sorção.

Mediante estudos estáticos também é possível realizar estudos cinéticos que descrevem a taxa de adsorção de íons e a partir dessa taxa, controlar o tempo de residência do íon metálico na interface solução-sólido. Além disso, esses estudos viabilizam a análise de dados de equilíbrio e criação de isotermas apropriadas para comparar sorventes sob várias condições. Estes modelos de isotermas de adsorção são amplamente aplicados para ajustes de dados e avaliação de relação entre as capacidades de equilíbrio ( $q_e$ ) e concentrações aquosas de equilíbrio ( $C_e$ ). É possível analisar também os parâmetros termodinâmicos, como por exemplo, energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), alterações de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ), que auxiliam na investigação sobre a natureza da sorção de íons. Na Tabela 1, são relatados estudos em modo batelada da sorção dos Elementos Terras Raras de efluentes ácidos.

**Tabela 1:** Resinas utilizadas para estudos estáticos acerca da sorção de Terras Raras

Resina	Material tratado	Meio	ETR estudado	Rendimento	Referência
Purolite (sulfônico)	Solução sintética de ETR(III)	HCl pH 1,5	La, Sm e Ho	64 g L <sup>-1</sup> (La)	(PAGE <i>et al.</i> , 2017)
Purolite S957, S950 e S930Plus					

Amberlite 200C Na e H		HNO <sub>3</sub> 0,2M	La, Ce e Nd	1,51 mg g <sup>-1</sup> (La)	(KOŁODYŃSKA <i>et al.</i> , 2019)
Dowex M-4195					
Lewatit MDS 200 H	Amostra de água ácida de mina (enriquecida)	pH 1,4 2,4 e 3,4	La, Ce, Nd, Gd, Dy e Y	0,212 mmol g <sup>-1</sup> (La)	(FELIPE <i>et al.</i> , 2020)
Dowex 50W-X8 H					
Purolite C160					
Dowex 50W-X8	Efluente dos processos de recuperação de urânio	HCl pH 1,25	Ce, Eu, Gd, Er, Yb, Sc e Y	85,47 mg g <sup>-1</sup> (Total)	(KHAWASSEK <i>et al.</i> , 2018)

Continua...

... Conclusão

Resina	Material tratado	Meio	ETR estudado	Rendimento	Referência
Amberlite IR120 Na	Efluente gerado durante o processamento da monazita	HCl pH 1,3	La, Ce, Pr, Nd e Sm	81% a 99% de pureza	(KUMARI <i>et al.</i> , 2020)
Purolite C150	Amostra de Fosfogesso	HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> NaCl	La, Ce, Pr e Nd	74% (Total) S940	(VIROLAINEN <i>et al.</i> , 2019)
Finex CS16GC					
Purolite S940					

Fonte: Autoria própria, 2020.

Page, Soldenhoff e Ogden (2017) investigaram a sorção dos ETR de uma solução sintética contendo La, Sm e Ho em meio clorídrico a pH 1,5. Como material trocador de íons utilizou-se as resinas, em desenvolvimento (SA), Purolite S957 (SP), Purolite S950 (AP) e Purolite S930 (IDA), contendo o grupo funcional sulfônico, sulfônico/fosfônico, aminofosfônico e iminodiacético, respectivamente.

Um ajuste estreito entre o modelo de Langmuir e os dados experimentais foi observado. A capacidade máxima de adsorção para a sorção de íons La<sup>3+</sup> foi igual a 64 g L<sup>-1</sup> para resina SA e 52, 39 e 49 g L<sup>-1</sup>, para as resinas quelantes SP, AP e IDA, respectivamente.

A afinidade da resina para o La é explicada em parte pela contração de lantanídeos, isto é, o raio iônico dos íons ETR diminui à medida que o número atômico aumenta. Quanto menor o raio iônico apresentado pelo elemento, maior será a camada de hidratação.

Íons com menores raios, como o lantânio, apresentam menor concha de hidratação possibilitando o acesso aos sítios ativos da resina.

Kolodyńska, Hubicki e Fila (2019) desenvolveram um estudo acerca da eficácia de adsorção de La, Ce e Nd em solução de ácido nítrico utilizando três diferentes trocadores de íons, Amberlite 200C Na, Amberlite 200C H e Dowex M 4195.

A resina Amberlite 200C com ativação  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  se adaptou melhor ao modelo de Langmuir, e apresentaram um bom potencial para remoção de ETR de soluções ácidas devido à alta capacidade de sorção obtida, de 1,51 e 0,86 mg g<sup>-1</sup> para íons  $\text{La}^{3+}$ . O modelo Freundlich é mais adequado para a resina Dowex M 4195, e essa foi caracterizada por uma capacidade máxima de adsorção para íons  $\text{La}^{3+}$  de 0,13 mg g<sup>-1</sup>, significativamente menor.

Para as resinas Amberlite 200C Na e Amberlite 200C H, a cinética de adsorção é controlada pela difusão dos íons metálicos através do grânulo de polímero, pois contêm grupos sulfônicos com oxigênio como átomos doadores, enquanto Dowex M 4195 contém grupos bis-picolilamina que consistem em três nitrogênios como ligação de átomos, a cinética de adsorção é controlada pela formação da ligação de coordenação no grupo funcional da resina. Os ETR como  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  preferem ligar-se a ligantes contendo oxigênio como um átomo doador.

A abordagem proposta por Felipe, Batista e Ladeira (2020) foi a investigação das resinas Dowex 50W-X8, Lewatit MDS 200 H e Purolite C160, para processo de troca iônica dos elementos La, Ce, Nd, Gd, Dy e Y em água ácida de mina (enriquecida), que contém vários outros metais além dos ETR.

A competição entre esses diferentes metais pelos sítios ativos das resinas pode inibir sua seletividade e capacidades de carga, pois as resinas também removem outros elementos da água ácida, como algumas impurezas, isto é, Mn, Ca, Mg, Zn e Al. Foi observado um aumento na sorção de impurezas em valores de pH mais elevados, o carregamento das impurezas foi cerca de 10% do carregamento total em pH 1,3 e cerca de 30 a 40% em valores de pH 2,4 e 3,4.

O modelo de Langmuir foi ajustado satisfatoriamente aos dados da Dowex 50W-X8 e resinas Lewatit MDS 200 H. Para o Purolite C160, a isoterma não atingiu o platô necessário para o bom ajuste do modelo Langmuir e, portanto, os valores de  $q_{\text{máx}}$  foram superestimados. As maiores capacidades de carga foram 0,212 mmol g<sup>-1</sup> para La e 0,169

mmol g<sup>-1</sup> para Ce (Dowex 50W-X8) e 0,210 mmol g<sup>-1</sup> para La e 0,173 mmol g<sup>-1</sup> para Ce (Lewatit MDS 200 H). Os valores de q<sub>máx</sub> para elemento individual como para total foram ligeiramente mais elevados a pH 1,4.

O aumento do pH favoreceu a mudança da ordem de seletividade dos elementos. No entanto, a ordem de seletividade do ETR leve > ETR pesado não obteve mudança.

Khawassek *et al.* (2018) utilizando a resina Dowex 50W-X8, estudaram a sorção de ETR provenientes de uma solução de sulfato oriundo de tratamentos hidrometalúrgicos para recuperar o conteúdo de urânio de licores, em meio clorídrico.

A eficiência de adsorção foi aumentada de 4,3 para 91,4% quando o pH foi aumentado de 0,25 para 1,25 e o aumento da temperatura reduziu a eficiência de adsorção. Segundo o modelo de Langmuir a constante de equilíbrio de adsorção (KL) e a capacidade de adsorção da monocamada saturada (q<sub>máx</sub>) foram de 0,0201 L g<sup>-1</sup> e 85,47 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Kumari *et al.* (2020) investigaram a sorção de La, Ce, Nd, Pr e Sm provenientes de efluente gerado durante o processamento da monazita utilizando resina catiônica Amberlite IR120 Na, pela técnica de batelada. Além de Elementos Terras Raras, este efluente continha como componentes indesejáveis, Cu e Fe.

Durante os estudos, notou-se que houve menor adsorção em pH baixo (~0,94), pois a concentração e mobilidade de íons de hidrogênio é alta no efluente estudado, e isso gerou competitividade com os ETRL (Elementos Terras Raras leves) e fez com que houvesse adsorção destes íons de hidrogênio pela resina. Por outro lado, acima de 1,5; o efeito foi significativo na extração de interferentes. Observou-se que a adsorção de 92,63% La, 92,79% Ce, 91,45% Nd, 90,95% Pr e 95,09% Sm foi obtida em pH ideal para o estudo de 1,3.

Os mecanismos de adsorção foram analisados sendo que os dados se ajustaram de acordo com modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir.

Em relação a eluição, a resina carregada foi tratada com diferentes soluções de ácido (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>) e a eluição máxima foi obtida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, onde houve ~81% de recuperação dos ETR com 99% de pureza.

O processo para recuperação de Terras Raras do fosfogesso foi investigado por Virolainen, Repo e Sainio (2019), utilizando as resinas de troca iônica Purolite C150, Finex CS16GC (ácido forte) e Purolite S940 (aminofosfônica). E, como agentes de lixiviação, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaCl.

Com base nos experimentos em batelada, o rendimento de recuperação dos ETR e pureza no processo de estágio único foram maiores quando a resina quelante foi usada. A diferença foi significativa em múltiplos estágios, onde rendimentos de 45 a 74% foram obtidos. Com a resina quelante, 19,2 g kg<sup>-1</sup> foram obtidas em quatro estágios de corrente cruzada, enquanto que com um trocador de cátions de ácido forte, a carga foi de 5,6 g kg<sup>-1</sup>.

Os Elementos Terras Raras foram eluídos dos trocadores de cátions fortes usando uma solução saturada de cloreto de sódio, enquanto EDTA ou ácido clorídrico concentrado foi necessário no caso da resina quelante.

### 3.2 Estudos dinâmicos

A abordagem de estudos dinâmicos permite a avaliação dos parâmetros característicos de uma sorção de leito fixo, como tempos de ruptura, onde a concentração de íons metálicos no efluente é relacionada com a concentração de íons metálicos na solução em função do volume do eluente; tempos de saturação; comprimentos críticos do reator e comprimentos da zona de transferência de massa. Esses podem ser usados para projetar e avaliar o processo de sorção para a separação de íons de Terras Raras a partir de soluções aquosas. Na Tabela 2, são relatados estudos em colunas de leito fixo da sorção dos ETR em efluentes ácidos.

**Tabela 2:** Resinas utilizadas para estudos dinâmicos acerca da sorção de Terras Raras

Resina	Material tratado	Eluente	ETR estudado	Eficiência	Referência
Amberlite IRC747 e IRC748	Solução sintética de ETR(III)	HCl 2M pH 1,5 e 5,0	La	99,73% (Purolite S950)	(KOŁODYŃSKA; FILA; HUBICKI, 2020)
Lewatit Monoplus TP208					

Purolite S930, S940 e S950					
Dowex 50W-X8		Meio HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ce	Sorção 61,6% (Sulfato)	(MILLER; SIRIWARDANE; MCINTYRE, 2018)
		HNO <sub>3</sub>	Ce, Sm e Yb	294 mg g <sup>-1</sup> (Yb)	(MONAZAM <i>et al.</i> , 2018)
Bayer Co. S-100	Concentrado do tratamento da monazita	EDTA 0,015M pH 8,3	La, Pr e Nd	99,9% de pureza (Pr)	(ABDOU; ABDELFATTAH; WEHEISH, 2019)
		NH <sub>4</sub> EDTA 0,01M pH 4,0	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Y	80% a 99,9% de pureza (Nd)	(QUEIROZ; SENEDA; PEDREIRA FILHO, 2015)
Amberlite IRN77 H	Amostras de planta hiper- acumuladora	HNO <sub>3</sub> 3M	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd e Y	78% a 81,4% de pureza	(CHOUR <i>et al.</i> , 2018)

Fonte: Autoria própria, 2020.

Kołodzyńska, Fila e Hubicki (2020) investigaram a sorção de íons La<sup>3+</sup> de soluções ácidas para trocadores de íons quelantes com diferentes funcionalidades, Amberlite IRC748, Purolite S930 e Lewatit Monoplus TP208 com grupos funcionais iminodiacéticos, bem como Amberlite IRC747, Purolite S940 e Purolite S950 com grupos funcionais aminofosfônicos. Usando estudos estáticos e dinâmicos.

A capacidade máxima de equilíbrio para sorção de íons La<sup>3+</sup> em regime batelada, pH 1,5 em meio de ácido nítrico, foi igual a 89,20 mg g<sup>-1</sup> para Purolite S950, de acordo com a isoterma de Langmuir.

Os estudos dinâmicos utilizando ácido clorídrico como eluente em pH 1,5 e 5,0 confirmaram que a sorção era possível, especialmente usando trocadores de íons aminofosfônicos. Comparando os regimes propostos (pH 1,5), a mesma série de afinidade dos trocadores de íons para os íons La<sup>3+</sup> foi alcançada: Purolite S950 > Purolite S940 > Amberlite IRC747 > Purolite S930 > Lewatit® Monoplus TP208 > Amberlite IRC748.

Nos experimentos, em pH 5,0 a dessorção de íons  $\text{La}^{3+}$  prosseguiu com alto rendimento (66,61 - 99,73%), sendo a eficiência máxima para Purolite S950.

Miller, Siriwardane e McIntyre (2018) avaliaram o efeito do ânion na solução de nitrato de Ce e sulfato de Ce com resina Dowex 50W-X8. Os estudos do reator de fluxo líquido contínuo mostram que a capacidade de sorção para o nitrato de Ce foi de 101,7  $\text{mg g}^{-1}$  e para o sulfato de Ce foi de 134,9  $\text{mg g}^{-1}$ , com eficiências de 46,3% e 61,6%, respectivamente. Esses resultados indicam que o tipo de ânion afetou a capacidade de sorção, e o tempo de ruptura para o íon  $\text{Ce}^{3+}$  na forma de sulfato foi de 15,3% maior do que com a forma de nitrato.

Monazam *et al.* (2018) investigaram a sorção de Ce, Sm e Yb de soluções aquosas usando Dowex 50W-X8 em reator de leito fixo de fluxo contínuo. As capacidades de sorção da resina para  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  são 191, 252 e 294  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente.

Os dados experimentais foram avaliados usando modelos de leito fixo para obter os melhores ajustes para curvas de ruptura características. O tempo de ruptura e a capacidade de sorção foram os mais altos para  $\text{Yb}^{3+}$ , que tem a maior taxa de carga e foram os mais baixos para  $\text{Ce}^{3+}$ . A cinética do processo de sorção segue um modelo de ordem zero e as análises confirmam que a difusão do filme é o mecanismo controlador no leito do reator.

Abdou, Abdelfattah e Weheish (2019) relatam a separação individual altamente pura de  $\text{Pr}^{3+}$  do concentrado de Elementos de Terras Raras, preparado a partir de ensaios de monazita Rosetta. A separação com 99,99% de pureza do Pr dos elementos La e Nd foi alcançada usando a resina de troca iônica Dowex 50W-X8 e solução de EDTA 0,015  $\text{mol L}^{-1}$  a pH 8,3.

Queiroz, Seneda e Pedreira Filho (2015) avaliaram o fracionamento dos ETR de um concentrado brasileiro obtido a partir do tratamento da monazita, usando uma resina de troca iônica catiônica S-100, com 0,01  $\text{mol L}^{-1}$  de sal de amônio de EDTA a pH 4,0 como eluente, e obtiveram um óxido de neodímio altamente puro com rendimento  $\geq 80\%$ . Esse produto foi usado substituindo o importado em pesquisas e trabalho de desenvolvimento de Terras Raras no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/Comissão Nacional de Energia Nuclear - São Paulo.

As soluções de nitrato dos ETR passaram continuamente por um sistema de 3 colunas em série, preenchidas com a resina. Os ETR carregados foram eluídos e coletados

em frações. O sistema de troca iônica foi capaz de lidar com 10 kg de óxidos de Terras Raras, no total. Esta configuração produziu um eluato a partir do qual foi possível obter óxido de neodímio com rendimento de 80% e pureza entre 90 a 95%.

O óxido de neodímio obtido, foi ainda refinado, usando o mesmo procedimento, mas em cinco colunas conectadas em série e a capacidade máxima de carga do sistema foi de 500 g para totalidade dos elementos. Também obtidos pela metodologia,  $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$ ,  $\text{CeO}_2 \geq 99,9\%$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \geq 99,9\%$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 99,9\%$ . O procedimento de purificação testado pode ser ampliado para um nível semi industrial.

Chour *et al.* (2018) investigaram a recuperação de Elementos Terras Raras provenientes da biomassa da planta hiperacumuladora *Dicranopteris dichotoma* coletadas dos rejeitos da mina de ETR na província de Jiangxi (China). Utilizando a resina catiônica Amberlite IRN77 H. O material tratado tinha em sua composição La, Nd, Ce, Pr, Sm, Y e Gd, continha ainda outros elementos como Mn, Mg, Pb, Si e Al.

Para eliminar elementos interferentes houve uma primeira eluição com  $\text{HNO}_3$  0,75M e a perda de ETR foi de 4%. Uma segunda eluição com concentração de 3M do ácido levou a eluição de 78% do conteúdo total de ETR com pureza de 81,4%.

### **3.3 Resina Impregnada Com Solvente (SIR)**

Como citado, há técnicas consolidadas para a sorção de elementos Terras Raras. Entre elas, a extração por solvente é um método de separação simples e eficaz (TORKAMAN *et al.*, 2013), porém, como sua principal desvantagem, a perda de extratante, emulsão e formação de terceira fase (NGUYEN *et al.*, 2013). A troca iônica é muito mais simples em comparação com a extração por solvente. No entanto, também apresenta desvantagens, como menor seletividade para íons metálicos e baixa taxa de absorção.

O conceito de resina impregnada com solvente (SIR) surgiu para combinar as características superiores da extração por solvente e da troca iônica. SIRs podem ser considerados como materiais alternativos de sorção, compostos por matriz polimérica impregnada com extratores líquidos iônicos. Na Tabela 3, são relatados estudos nos quais essa metodologia é empregada para sorção dos Elementos Terras Raras de efluentes ácidos.

**Tabela 3:** Resinas com extratores seletivos utilizadas para estudos acerca da sorção de Elementos Terras Raras

Resina	Material tratado	Meio	ETR estudado	Eficiência	Referência
Amberlite XAD-7 impregnada com Cyanex 272	Solução sintética de ETR(III)	HNO <sub>3</sub> 0,1M	La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd	85,7% (Pr) 94,4% (Nd)	(İNAN <i>et al.</i> , 2018)
Diaion HP-2MG impregnada com Cyanex 572		HCl 0,01M pH 1,8	Yb	20,24 mg L <sup>-1</sup>	(NAZARI; MCNEICE; GHAHREMAN, 2018)
Resina aminada enxertada com PAA, BPG e DTPADA		NaCl pH 2,5 a 6,5	Nd, Gd Ho	5,0 mg g <sup>-1</sup> (PPA)	(CALLURA <i>et al.</i> , 2019)
Resina sintetizada contendo ácido glicolâmico	Soluções sintéticas de ETR(III) e Al(III)	HCl 2M, pH 1,0	La, Ce e Sc	Adsorção seletiva do Sc	(NGUYEN <i>et al.</i> , 2016)
Amberlite IRA-910 enxertada com DEHDGA	Soluções sintéticas de ETR(III), Al(III) e Fe(III)	HCl pH 1,0 a 3,5	Lu e Y	Interferentes < 5% (pH 3,0)	(CUI <i>et al.</i> , 2020)
Resina PSt-DVB com SLIP	Soluções sintéticas de ETR(III), Al(III), Fe(III) e Ca(II)	HNO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sc, Y Nd e Dy	71,7-100% (Nitrato)	(AVDIBEGOVIĆ; REGADÍO; BINNEMAN, 2018)

**Fonte:** Autoria própria, 2020.

İnan *et al.* (2018) investigaram os comportamentos da extração de ETR (La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd) em solução de ácido nítrico para Cyanex 272 diluído em querosene impregnado na resina Amberlite XAD-7, por experimentos em batelada. O ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico, Cyanex 272, é um tipo ácido extratante organofosforado.

Dados experimentais revelaram que os coeficientes de distribuição (K<sub>d</sub>) dos ETR diminuem no intervalo de Gd > Eu > Sm > Nd > Pr > La, e indicaram que os ETR têm uma tendência a se comportar como dois grupos La, Pr, Nd e Sm, Eu, Gd que podem ser separados em duas frações. Os elementos leves foram deslocados pelos elementos mais

pesados à medida que foram carregados. Os dados cinéticos se ajustam ao modelo de pseudo segunda ordem para todos os elementos.

A partir dos dados de separação com  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido nítrico, é claramente visto que Pr e Nd, tendo eficiências de 85,7% e 94,4% diferem de Sm, Eu e Gd com eficiências consideravelmente menores, 36,7%, 22,8% e 17,7%, respectivamente. Observando que a SIR tem mais afinidade por elementos mais pesados - Sm, Eu e Gd. O aumento adicional na concentração de ácido nítrico, em até  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  apresentou apenas um ligeiro aumento na eficiência de separação dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

Nazari, McNeice e Ghahreman (2018) estudaram a extração seletiva de Elementos de Terras Raras pesadas de uma solução de lixiviação diluída utilizando resina impregnada com Cyanex 572 (SIR). Os dados adquiridos de adsorção de  $\text{Yb}^{3+}$  usando SIR foram bem ajustados pelo modelo de isothermas de Langmuir. Isso sugere que o processo de adsorção é explicado pela formação de cobertura em monocamada e a capacidade máxima de adsorção calculada foi de  $20,24 \text{ mg L}^{-1}$  para  $\text{Yb}^{3+}$ .

Callura *et al.* (2019) abordaram estudos sobre resinas aminadas que foram funcionalizadas enxertando três diferentes ligantes, nos adsorventes poliméricos, sendo, dianidrido dietilenotriaminopentaacético (DTPADA), ácido fosfonoacético (PAA) e N, N-bis (fosfonometil) glicina (BPG).

As tendências de absorção de lantanídeos foram avaliadas para a resina normal e funcionalizada, usando experimentos de adsorção em lote com uma mistura de Nd, Gd e Ho.

Estudos cinéticos revelaram que as resinas funcionalizadas seguiram uma cinética de ligação de pseudo-segunda ordem com taxas limitadas pela difusão intrapartícula. Estimativas de capacidade máxima para adsorção de ETR total com base em Langmuir, foram:  $0,12 \text{ mg g}^{-1}$  para resina aminada e 5, 3 e  $2,9 \text{ mg g}^{-1}$  para resinas PAA, BPG e DTPADA, respectivamente. Anexar ligantes às resinas melhorou muito sua força de ligação e eficiência de adsorção.

Nguyen *et al.* (2016) realizaram estudos contínuos e descontínuos, relativos a uma nova resina sintetizada por pesquisadores na empresa Kuraray (Japão), contendo grupo

ácido glicolâmico, para a separação de escândio de uma solução modelo contendo Sc, Ce, La e Al.

A resina mostra que a seletividade de adsorção de Sc sobre os outros metais foi obtida em pH 1,0. A cinética de adsorção foi lenta, e um tempo de contato de 24 h foi escolhido neste estudo. A capacidade de adsorção da resina para Sc em uma configuração de coluna foi de  $7,0 \text{ mg mL}^{-1}$ , e foi eluído da resina carregada usando solução de HCl 2,0M a  $80^\circ\text{C}$ . O ponto de enriquecimento mais alto de escândio alcançado foi de  $540 \text{ mg L}^{-1}$ .

Cui *et al.* (2020) realizaram a extração de  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  avaliando o impacto de íons concorrentes, pela técnica de adsorção em batelada. A resina polimérica de poliestireno-divinilbenzeno, Amberlite IRA-910 foi enxertada com ácido bis(2-etilhexil) diglicolamida (DEHDGA) e, avaliada em relação a resina DGA comercial para investigar seu comportamento de adsorção e separação de ETR em soluções diluídas.

A resina proposta demonstra maior seletividade para ETR na presença de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em comparação com a resina DGA, seguindo a tendência:  $\text{ETRP} > \text{ETRL} \gg \text{Fe} > \text{Al}$ . Estes resultados estabelecem que o esqueleto do polímero pode fornecer uma geometria favorável ao ligante DEHDGA para complexar ETR. Além disso, a resina foi reutilizada após quatro ciclos consecutivos sem perda substancial da capacidade de adsorção.

A adsorção de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foi menos de 1,0% em pH 1,8 chegando a 17,92% para  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 3,5. E em comparação, a resina enxertada apresentou capacidades de adsorção significativamente eficientes, com baixo grau de competição,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+} < 5,0\%$  em pH 3,0.

Avdibegović, Regadío e Binnemans (2018) estudaram o carregamento de Sc, Y, Nd e Dy utilizando uma nova fase líquida iônica suportada (SILP) betainium sulfonil (trifluorometanossulfonilimida) poli (estireno-co-divinilbenzeno) na presença de elementos de base (Ca, Al, Fe) do lixiviado de resíduo da bauxita. A adsorção foi avaliada em meio de nitrato e de sulfato, pH de 0,5 a 2,5. O SILP exibiu uma afinidade superior para ETR em ambos os meios, exceto no caso de  $\text{Sc}^{3+}$  na alimentação de sulfato. As taxas de recuperação das quantidades residuais de ETR da alimentação de nitrato foram notavelmente altas, entre 71,7% e 100%.

#### 4. CONCLUSÃO

O presente artigo é baseado em estudos estáticos que avaliam os efeitos dos parâmetros operacionais, como a concentração, a massa do trocador iônico, o tempo de contato, a concentração inicial dos Elementos Terras Raras, a temperatura, e estudos dinâmicos, que avaliam parâmetros característicos de uma sorção de leito fixo, como tempos de ruptura realizados globalmente acerca da eficiência de extração e separação dos ETR de recursos secundários, utilizando a rota hidro metalúrgica de troca iônica. Tecnologias foram desenvolvidas conforme a ocorrência dos elementos e viabilidade de engenharia, a fim de contribuir significativamente na criação de fluxogramas de processo para o setor tecnológico.

No entanto, foi observado avaliação de uma diversidade de agentes lixiviantes, eluentes e resinas, tornando-se assim, inviável chegar a um senso comum acerca das melhores condições a serem adotadas, ou seja, o melhor cenário para extração e recuperação dos ETR, pois os parâmetros indicados são relativos à especificidade da matriz a ser tratada.

Com a utilização da metodologia de troca iônica, a obtenção de concentrados de alto grau de pureza a baixo custo operacional é factível, pois trata-se de um processo tecnologicamente simples, capaz de eliminar a necessidade de um custo com unidade de separação sólido/líquido e permite a remoção eficiente de concentrações traço de metais das soluções, sendo particularmente útil no tratamento de grandes volumes de soluções diluídas.

Resinas de troca iônica convencionais com diferentes propriedades físico-químicas foram avaliadas e têm o importante potencial de contrabalançar parte da extração primária dos Elementos Terras Raras. Os resultados de desempenho dos trocadores iônicos deixam evidente a dependência da acidez das soluções e das concentrações empregadas e podem ser usados para compreender e otimizar o processo de remoção de ETR em resíduos diversos, onde vantagens de custo podem ser obtidas na regeneração da resina e por sua seletividade.

Os trabalhos citados indicam informações notáveis que podem corroborar para estudos futuros, e evidente desenvolvimento de novas tecnologias, como por exemplo a

técnica utilizando resinas impregnadas com solvente, pois essa tem um grande potencial de sucesso na extração e recuperação de Elementos Terras Raras por combinar as vantagens dos métodos de troca iônica e a extração por solvente, fazendo com que o processo seja otimizado e mais rentável.

Em conformidade ao objetivo do presente trabalho, nota-se que a recuperação de ETR de fontes secundárias é extremamente eficaz. No passado, o Brasil foi um grande produtor de urânio e sabe-se que a lavra e beneficiamento deste elemento gera excesso de águas residuais causadoras de graves impactos ambientais. Em consonância a revisão bibliográfica realizada, poderia ser aplicado no Brasil a recuperação de ETR provenientes da DAM, pois essa tem características coerentes aos efluentes encontrados na literatura. Seria portanto uma excelente opção para minimizar os danos ambientais, agregar valor aos resíduos da mineração de urânio e corroborar para o desenvolvimento econômico sustentável, porém a carência de tecnologia e falta de investimento são grandes empecilhos.

## REFERÊNCIAS

ABDOU, A. A. *et al.* *Development of a procedure for spectrophotometric determination of Pr(III) from rare earth elements (REEs) concentrate.* **SN Applied Sciences**. Basingstoke, v. 1, n. 479, p. 1-9, 2019.

ALBERTI, H. L. C. *Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas impactadas pela drenagem ácida da mina de urânio – Osamu Utsumi, planalto de Poços de Caldas (MG).* Tese de Doutorado., IT/UNICAMP. Campinas: Brasil, 2017.

AVDIBEGOVIĆ, D. *et al.* *Efficient separation of rare earths recovered by a supported ionic liquid from bauxite residue leachate.* **RSC Advances**. Londres, v. 8, p. 11886-11893, 2018.

BRAGA, G. B. *A Química das Terras Raras e suas Potencialidades.* Trabalho de Conclusão de Curso., DBQIO/UFSJ. São João del-Rei: Brasil, 2014.

CALLURA, J. C., PERKINS, K. M., BALTRUS, J. P., WASHBURN, N. R., DZOMBAK, D. A., KARAMALIDIS, A. K. *Adsorption kinetics, thermodynamics, and isotherm studies for functionalized lanthanide-chelating resins.* **Journal of Colloid and Interface Science**, Leiden, v. 557, p. 465-477, 2019.

CAMPANER, V. P.; LUIZ-SILVA, W. *Processos físico-químicos em drenagem ácida de mina em mineração de carvão no sul do Brasil*. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 146-152, 2009.

CETEM (Centro de Tecnologia Mineral). *Disposição incorreta de resíduos gerou drenagem ácida de minas (DAM) na mineração de urânio em MG*. Poços de Caldas, Caldas, 2013. Disponível em: <http://verbetes.cetem.gov.br/verbetes/ExibeVerbete.aspx?verid=136>. Acesso em: 30 set. 2020.

CHOUR, Z., LAUBIE, B., MOREL, J. L., TANG, Y., QIU, R., SIMONNOT, M. O., MUHR, L. *Recovery of rare earth elements from *Dicranopteris dichotoma* by an enhanced ion exchange leaching process*. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**. Londres, v. 130, p. 208-213, 2018.

CUI, H., FENG, X., SHI, J., LIU, W., YAN, N., RAO, G., WANG, W. *A facile process for enhanced rare earth elements separation from dilute solutions using N, N-di(2-ethylhexyl)-diglycolamide grafted polymer resin*. **Separation and Purification Technology**. Londres, v. 234, n.1160961, p.1383-5866, 2019.

FILHO, P. C. S.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. *Terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no brasil e aplicações*. **Química Nova**, São Paulo, v. 42, n. 10, p. 1208-1224, 2019.

FELIPE, E. C. B.; BATISTA, K.A.; LADEIRA, A. C. Q. *Recovery of rare earth elements from acid mine drainage by ion exchange*. **Environmental Technology**. Londres, v.49, p. 2721-2732, 2020.

GIESE, E.C. *Tendências europeias para o uso dos recursos de Terras-Raras*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, p. 28, 2017. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br:8080/handle/cetem/2093>. Acesso em: 30 set. 2020.

İNAN, S., TEL, H., Ş. SERT, Ş., ÇETINKAYA, B., SENGÜL, S., ÖZKAN, B., ATLAS, Y. *Extraction and separation studies of rare earth elements using Cyanex 272 impregnated Amberlite XAD-7 resin*. **Hydrometallurgy**, Londres, v. 181, p. 156-163, 2018.

KHAWASSEK, Y. M., ELIWA, A. A., HAGGAG, E. S. A. *Adsorption of rare earth elements by strong acid cation exchange resin thermodynamics, characteristics and kinetics*. **SN Applied Sciences**. Basingstoke, v. 1, n. 51, p.1-11 2018.

KOŁODYŃSKA, D.; HUBICKI Z.; FILA D. *Recovery of rare earth elements from acidic solutions using macroporous ion exchangers*. **Separation Science and Technology**. Lublin, v. 54, n.13, p. 2059-2076, 2019.

KOŁODYŃSKA, D.; FILA D.; HUBICKI Z. *Hide details Static and dynamic studies of lanthanum(III) ion adsorption/desorption from acidic solutions using chelating ion exchangers with different functionalities*. **Environmental Research**, Amsterdã, v. 191, n.46, p.625-639, 2020.

KUMARI, A., SINGH, S., PARMAR, K., PATHAK, D. D., JHA, M. K. *Treatment of monazite processed effluent to recover rare earth metals (REMs)*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. Amsterdã, v. 83, p. 421-429, 2020.

LIMA, P. *Recuperação de urânio e de terras raras do resíduo gerado no tratamento de águas ácidas*. 2014. Dissertação de Mestrado., UNIFAL. Poços de Caldas: Brasil. 2014.

MILLER, D. D.; SIRIWARDANE R.; MCINTYRE D. *Anion structural effects on interaction of rare earth element ions with Dowex 50W X8 cation exchange resin*. **Journal of Rare Earths**. Amsterdã, v. 36, n. 8, p. 879-890, 2018.

MONAZAM, E., SIRIWARDANE, R., MILLER, D., MCINTYRE, D. *Rate analysis of sorption of  $Ce^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ , and  $Yb^{3+}$  ions from aqueous solution using Dowex 50W-X8 as a sorbent in a continuous flow reactor*. **Journal of Rare Earths**. Londres, v.36, v.6, p.648-655, 2018.

MORAES, L. C.; SEER, H. J. *Recursos Minerais de Minas Gerais. Terras Raras*. Araxá: CEFET, 2018. Anual. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/terras-raras/>. Acesso em: 29 out. 2020.

MORAES, M. L. B., MURCIEGO, A., AYUSO, E. A., LADEIRA, C. Q. *The role of All3-polymers in the recovery of rare earth elements from acid mine drainage through pH neutralization*. **Applied Geochemistry**. Amsterdã, v. 113, n. 104466, p. 543-556, 2020.

NAZARI, A. M.; MCNEICE, J.; GHAREMAN, A. *Selective heavy rare earth element extraction from dilute solutions using ultrasonically synthesized Cyanex 572 oil droplets and Cyanex 572-impregnated resin*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. Amsterdã v. 59, p. 388-402, 2018.

NGUYEN, N. V., LEE, J. C., JEONG, J., PANDEY, B. D. *Enhancing the adsorption of chromium(VI) from acidic chloride media using solvent impregnated resin (SIR)*. **Chemical Engineering Journal**, v. Amsterdã, v. 219, n.88 p. 174-182, 2013.

NGUYEN, N. V., LIZUKA, A., SHIBATA, E., NAKAMURA, T. *Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium from aqueous solutions*. **Hydrometallurgy**, Sheffield v. 165, p. 51-56, 2016.

PAGE, M. J.; SOLDENHOFF, K.; OGDEN, M. D. *Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery*. **Hydrometallurgy**, Sheffield, v. 169, p. 275-281, 2017.

QUEIROZ, C. A. S.; SENEDA, J. A.; PEDREIRA FILHO, W. R. *Preparation of High Purity Neodymium Oxide from Brazilian Monazite by Ion Exchange*. **Journal of Energy and Power Engineering**. Wilmington, v. 9, p. 616-621,

SENADO FEDERAL, *Revista de audiências públicas. Terras-Raras: Estratégia para o Futuro*. Brasília: Senado Federal. ano 4, n. 17, 2013. Disponível em <https://www12.senado.leg.br/jornal/revista-em-discussao>. Acesso em: 14 set. 2020.

SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. *Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas*. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

TORKAMAN, R., MOONSAVIAN, M. A., SAFDARI, M. MOSTAEDI, M. T. *Synergistic extraction of gadolinium from nitrate media by mixtures of bis (2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid*. **Annals of Nuclear Energy**. Amsterdã, v. 62, p. 284-290, 2013

USGS (United States Geological Survey). *Mineral Commodity Summaries 2020*. [S. l.: s. n.], DOI: <https://doi.org/10.3133/mcs2020>. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 15 set. 2020.

VIROLAINEN, S.; REPO, E.; SAINIO, T. *Recovering rare earth elements from phosphogypsum using a resin-in-leach process: Selection of resin, leaching agent, and eluent*. **Hydrometallurgy**, Sheffield, v. 189, p.105-125, 2019.