

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

**Cério: fontes, propriedades, processos de separação,
e mercado atual – Revisão.**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Dilma Vana Rousseff

Presidente

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

Clelio Campolina Diniz

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia e Inovação

Alvaro Toubes Prata

Secretário-Executivo

Kayo Julio Cesar Pereira

Coordenação-Geral das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Cosme Antônio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

Francisco Hilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS

ISSN 0103-6319

ISBN – 978-85-8261-016-9

SED - 85

Cério: fontes, propriedades, processos de separação, e mercado atual – revisão

Thiago de Moraes Moutinho

Químico Industrial e colaborador da equipe de pesquisa do projeto PROTERRAS.

Ysrael Marrero Vera

Centro de Tecnologia Mineral - CETEM

CETEM/MCTI

2014

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Claudio Schneider

Editor

Zuleica Castilhos

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Francisco E. de Vries Lapido-Loureiro (CETEM), Francisco R. C. Fernandes (CETEM), Gilson Ezequiel Ferreira (CETEM), Alfredo Ruy Barbosa (consultor), Gilberto Dias Calaes (ConDet), José Mário Coelho (CPRM), Rupen Adamian (UFRJ), Saul Barisnik Suslick (UNICAMP).

A Série Estudos e Documentos publica trabalhos na área minero-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Andrezza Milheiro

Revisão

Moutinho, Thiago de Moraes

Cério: fontes, propriedades, processos de separação e mercado atual - revisão / Thiago de Moraes Moutinho, Ysrael Marrero Vera. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014.

58p. (Série Estudos e Documentos, 85)

1. Terras-raras. 2. Cério. 3. Lixiviação. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Vera, Ysrael Marrero. III. Título. IV. Série.

CDD – 553.494

Sumário

Resumo.....	8
1 Introdução	10
1.1 Ocorrência	10
1.2 Reservas mundiais e brasileiras.....	13
2 O mercado brasileiro de cério	19
3 Propriedades físico-químicas do cério e seus compostos	27
3.1 Estados de valência.....	28
3.2 Principais compostos de cério.....	30
4 Principais processos de separação do cério: conceitos e estudos	35
4.1 Oxidação seletiva	36
4.2 Precipitação fracionada	37
4.3 Troca iônica	39
4.4 Processo eletroquímico	41
4.5 Lixiviação	42
5 Considerações finais	46
6 Referências Bibliográficas	48
ANEXO I Importação e exportação de compostos de terras raras. 51	

Lista de tabelas

Tabela 1 - Principais ocorrências de minerais contendo ETRs	12
Tabela 2 - Principais reservas da China.....	14
Tabela 3 - Principais reservas dos EUA.....	15
Tabela 4 - Principais reservas da Austrália	16
Tabela 5 - Principais reservas do Canadá	16
Tabela 6 – Principais reservas brasileiras de ETRs.....	17
Tabela 7 - Produção, importação e exportação de cério e outras ETRs.....	21
Tabela 8 - Produtos de solubilidade de hidróxidos	33
Tabela 9 - Agentes de lixiviação mais comuns	44

Lista de Figuras

Figura 1 - Exportação de CeO_2	23
Figura 2 - Importação de CeO_2	24
Figura 3 - Média de importações: 2011-2013.....	25
Figura 4 - Média de exportações: 2011-2013.....	26
Figura 5 - Separação do cério	45

Resumo

Devido à similaridade das propriedades químicas e físicas dos elementos de terras raras, torna-se um desafio sua separação. O cério, em particular, é um dos elementos mais estudados devido a sua grande disponibilidade em relação aos demais elementos de terras raras.

A evolução dessa disponibilidade tem causado uma grande mudança no mercado de terras raras. Atualmente a China é a detentora das maiores reservas e da maior fatia do mercado de terras raras e tem preocupado os países com quem mantém relações comerciais.

O presente trabalho apresentará uma revisão sobre as reservas globais de minério de TR, projetos futuros e o mercado desses elementos e seus compostos nos últimos três anos. Além disso, serão abordados as propriedades químicas e físicas do cério e seus compostos, que servirão de base para entender os processos utilizados para sua separação.

Palavras-chave: cério, compostos de cério, separação, oxidação.

Abstract

Due to the similarity of chemical and physical properties of the REE, it becomes a challenge their separation. Cerium is the element more abundant of all RRE. Because of this, many studies concern your properties and separation processes are made.

This work will show a review the available mineral resources containing rare earths and the market situation in the last three years. In addition, cerium and cerium compounds properties were introduced to help to explain how they influence the separation processes.

Key-words: cerium, cerium compound, separation, oxidation

1 | Introdução

São denominados elementos de terras raras (ETRs) os elementos de número atômico 57 (lantânio) até o elemento de número atômico 71 (lutécio), incluindo ademais o ítrio (Y) e o escândio (Sc), que devido às suas propriedades químicas, podem ser incluídos no grupo dos elementos de terras raras (KIRK e OTHMER, 2007; ABRÃO, 1994).

Os ETRs podem ser classificados em três grupos: grupo do cério, que inclui o lantânio (57) até o samário (62); grupo do térbio, incluindo o európio (63) até o disprosio (66) e o grupo de ítrio que consiste nos elementos hólmio (67) até lutécio (71). O ítrio nomeia este último grupo, pois é encontrado na natureza junto a esses elementos e por ter propriedades químicas semelhantes. A classificação dos ETRs em três grupos é amplamente utilizada para realização de estudos de separação desses elementos, como será visto no Capítulo 4.

1.1 | Ocorrência

Dentre os minerais de elementos de terras raras que apresentam algum interesse econômico destacam-se a monazita, xenotima, gadolinita, alanita, euxenita, bastnasita e apatita. A monazita é o mineral de maior importância entre eles devido a que 90% de sua composição se dá pela presença de La, Ce, Pr e Sm (ABRÃO, 1994). Segundo o relatório do BNDES, ROCIO (2012), as principais fontes de ETRs são:

a. Minerais contendo ítrio e lantanídeos pesados (do térbio ao lutécio):

- gadolinita: silicato de ítrio, lantânio, neodímio, berilo e ferro;
- xenotímio: fosfato de ítrio;
- samarskita: óxido de nióbio-tântalo, ítrio e itérbio;
- euxenita: óxido de nióbio-tântalo, ítrio, cério e tório; e
- fergusonite: óxido de nióbio-tântalo, ítrio, cério e lantânio.

Principal depósito contendo ítrio e lantanídeos pesados:

- Ontário (Canadá) – ítrio como subproduto de minérios de urânio.

b. Minerais contendo lantanídeos leves (do lantânio ao gadolínio):

- bastnasita: combinação de fluoretos e carbonatos de cério, lantânio e ítrio;
- monazita: fosfato de ETRs e tório;
- loparita: óxido de titânio e cério; e
- allanita: silicato de ferro, manganês, cério e ítrio.

Principais depósitos mundiais contendo lantanídeos leves:

- Califórnia (EUA) e vários locais na China – bastnasita;
 - África do Sul – monazita em pegmatito; e
 - Península de Kola (Rússia) – loparita.
- c. Ocorrem, também, retidos na forma iônica em argilas lateríticas (mistura de óxidos e silicatos), como nos depósitos de ítrio e lantanídeos pesados no sul da China, ao teor de 65% de óxido de ítrio.

O grupo do cério, particularmente representado pelo cério, pode ser considerado o mais abundante e importante grupo de terras raras, enquanto o grupo do ítrio tem menor importância econômica, devido a pouca quantidade desses elementos nos minerais comerciais (KIRK e OTHMER, 2007).

Na Tabela 1, podem ser observados, resumidamente, os principais tipos de ocorrência de minerais contendo ETRs.

Tabela 1 - Principais ocorrências de minerais contendo ETRs

Mineral	Ocorrência
Gadolinita	Em veios pegmatíticos, principalmente.
Bastnasita	Em pegmatitos de granitos alcalinos e depósitos metamórficos
Monazita	Em granitos, gnaisses, aplitos e pegmatitos e em depósitos detríticos (areias).
Allanita	Em granitos, sienitos, dioritos e pegmatitos; em rochas metamórficas, ocorre em gnaisses, anfíbolitos, skarnitos e outras; raramente como espécie detrítica (areias)
Xenotímio	Em granitos e pegmatitos
Loparita	Em rochas metamórficas e associado a intrusões máficas,

	sienitos nefelínicos e carbonatitos
Fergusonite	Em pegmatitos graníticos e rochas alcalinas
Samarskita	Em pegmatitos de granitos
Euxenita	Em pegmatitos
Argilas lateríticas	Adsorção iônica

Fonte: www.mindat.org

Até agora, viu-se, de forma geral, onde se podem encontrar geologicamente os elementos de terras raras. Para entender a dinâmica do mercado dos ETRs é necessário conhecer as principais reservas a nível mundial e nacional, assim como produtores e consumidores a nível mundial e nacional.

1.2 | Reservas mundiais e brasileiras

As principais reservas de minerais contendo terras raras encontram-se na China, no Brasil, nos Estados Unidos da América, na Austrália, na Índia, no Canadá, nos Países Escandinavos e nos países da antiga União Soviética. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), até o final de 2012, a China e o Brasil possuíam as maiores reservas de ETRs, com 40,52% e 16,21% das reservas mundiais respectivamente. Contudo, a China lidera a produção mundial com 86,9% da produção dos óxidos de terras raras (OTR) e seu consumo representa 67% do consumo mundial.

Na China, a principal fonte de ETRs é a bastnasita, mineral encontrado nas províncias da Mongólia Interior, como subproduto da extração do ferro, garantindo custos mais baixos e maior

competitividade. Nas províncias de Gansu e de Sichuan, o mineral é obtido através da mineração direta da bastnasita. A Tabela 2 mostra com detalhes os dados para as principais reservas da China.

Tabela 2 - Principais reservas da China

Localidade	Reserva (10 ⁶ t)	Teor de ETR ₂ O ₃ (%)	Recuperação (%)	Composição
Mongólia Interior	300	1,5	25 - 50	Ce(50%), La(23%), Nd(19%), Pr(6%), Sm(1%), Pesados(1%)
Sichuan	17	3,0	50	Semelhante à reserva da Mongólia Interior

Fonte: ROCIO (2012)

Outras fontes de ETRs também são exploradas na China, nas províncias de Hunan, Jiangxi e Jiangu. Contudo, o teor de cério nessas reservas é baixo (2%), enquanto o teor de elementos pesados e de ítrio é elevado (23%).

Os Estados Unidos da América possuem 4 principais reservas de ETRs. A reserva de *Mountain Pass*, que já abrigou a maior mina do mundo; *Deep Sands*, cujo projeto baseia-se no aproveitamento de areias enriquecidas em ETRs; *Bokan Mountain*, que explora os ETR como um dos seus objetivos; e a reserva de *Bear Lodge*. Os dados referentes a essas reservas são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais reservas dos EUA

Localidade	Reserva (10 ⁶ t)	Teor de ETR ₂ O ₃ (%)	Recuperação ^(*) (%)	Composição
Mountain Pass	50	8,6	-	Ce(49%), La(33%), Nd(12%), Pr(4%), Sm(1%), Pesados(1%)
Mountain Pass	30	9,4	-	Ce(46%), La(24%), Nd(16%), Pr(5%), Sm(3%), Pesados(6%)
Deep Sands	120	0,14 - 0,80	-	Pesados (>50%)
Bokan Mountain	170	-	-	-
Bear Lodge	8,9	4,1	-	-

Fonte: ROCIO (2012)

(*) Não foram fornecidos os dados.

Na Austrália são três as principais reservas. *Mount Weld* abriga a reserva contendo o maior teor de minério de monazita. Contudo, seu tratamento é dificultado pela fina granulação do minério. As outras reservas ficam situadas em *Dubbo* e *Nolans*. Na Tabela 4 estão explicitados os valores referentes à reserva, teor de óxidos de ETR e composição.

Tabela 4 - Principais reservas da Austrália

Localidade	Reserva (10 ⁶ t)	Teor de ETR ₂ O ₃ (%)	Recuperação (%)	Composição
Mount Weld	12,2	9,70	-	Ce(46%), La(26%), Nd(19%), Pr(5%), Sm(2%), Pesados(2%)
Nolans	30,3	2,80	-	Ce(47%), La(20%), Nd(23%), Pr(6%), Sm(2%), Pesados(2%)
Dubbo	73,2	0,75	-	-

Fonte: ROCIO (2012)

No Canadá podem ser destacados quatro grandes projetos de exploração de reservas de ETRs. São eles: *Hoidas Lake*, *Thor Lake*, além de *Benjamin River* e *Douglas River*, que podem ser citados por possuírem elevado teor de elementos pesados. A Tabela 5 mostra os valores das duas principais reservas do Canadá.

Tabela 5 - Principais reservas do Canadá

Localidade	Reserva (10 ⁶ t)	Teor de ETR ₂ O ₃ (%)	Recuperação (%)	Composição
Hoidas Lake	1,4	2,56	-	Ce(46%), La(20%), Nd(22%), Pr(6%), Sm(3%), Pesados(3%)
Thor Lake	64,2	1,79	-	Ce(44%), La(18%), Nd(20%), Pr(5%), Sm(4%), Pesados(9%)

Fonte: ROCIO (2012)

No Brasil

Segundo o relatório do Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM, 2013), foram aprovadas novas reservas lavráveis, em Araxá, com 14,2 Mt e 7,73 Mt contendo óxidos de terras raras e uma reserva em Itapirapuã Paulista, com 97,96 mil toneladas de minério contendo OTR. Essas novas reservas levaram o Brasil à segunda posição dos países com maiores reservas de ETRs, ficando somente atrás da China. A Tabela 6 mostra os dados atualizados de algumas reservas brasileiras de ETRs que foram confirmadas pelo DNPM por trabalhos realizados pelas empresas.

Tabela 6 – Principais reservas brasileiras de ETRs

Localidade	Empresa	Reserva* (10 ⁶ t)	Teor de ETR ₂ O ₃ (%)	Composição
Araxá	CBMM	14,200	3,020	-
Araxá	CODEMIG	7,730	2,350	-
Itapirapuã Paulista	-	0,098	4,900	-
-	Mineração Terras Raras	6,000	0,500	-
-	INB	0,609	0,103	-
-	VALE S/A	0,017	57% monazita	-

Fonte: DNPM, 2013.

A CBMM, em Araxá, através do rejeito da mineração do nióbio, concentra quantidades expressivas de terras raras com potencial de aproveitamento.

Um trabalho realizado por Lapido-Loureiro (2013) aborda com mais detalhes o histórico das reservas de ETRs destacando as de

maior importância econômica e comercial. O estudo também destaca as reservas pioneiras no Brasil e no mundo, a importância estratégica dos elementos de terras raras, a relação comercial entre o Brasil e o mundo, a política chinesa em relação às terras raras e o impacto em outros países. O livro “O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras” é um excelente livro para se aprofundar na história das terras raras e sua evolução no panorama mundial.

2 | O mercado brasileiro de cério

A produção de terras raras no Brasil ainda limita-se à produção de concentrado de monazita. A produção desse concentrado vem caindo expressivamente ao longo dos anos, em consequência do esgotamento das reservas de minério contendo ETRs. Nos anos de 2011 e 2012, o Brasil exportou, respectivamente, 1500 t e 2700 t de concentrado de monazita para a China. Será fácil observar, através de uma rápida análise de mercado, que essa exportação é proveniente dos estoques de monazita, particularmente da INB (Indústrias Nucleares do Brasil), já que de 2011 para 2012 a produção caiu quase 30% (DNPM, 2013).

Uma análise mercadológica foi realizada para os últimos três anos através do Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior via Internet, denominado *AliceWeb*, da Secretaria de Comércio Exterior (SECEX), pertencente ao Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC). O resultado pode ser visto na tabela 7 e anexo I

Os principais compostos contendo cério que se destacam comercialmente e economicamente são classificados, segundo o MDIC, como: compostos de cério, óxido de cério (IV), outros compostos de cério, ferrocérico e ligas pirofóricas, liga de cério com teor de ferro igual ou inferior a 5% em peso. O óxido cérico que é obtido a partir da monazita e bastnasita, possui larga aplicação na indústria química e é usado para síntese de outros compostos de cério.

A partir do estudo foi possível analisar os dados de importação e exportação das terras raras e dos principais compostos contendo cério para a série histórica 2011, 2012 e 2013.

Em 2011 o Brasil importou mais de US\$ 50 milhões (FOB) de compostos químicos e manufaturados de terras raras. Os principais países de onde o Brasil importou esses compostos químicos foram China (92%), EUA (3%), França (3%) e Espanha (1%). Já os manufaturados foram importados da China (74%), Bulgária (11%), EUA (9%), Austrália (2%) e Bélgica (2%). A Tabela 7 mostra com detalhes os dados da produção, importação, exportação e consumo aparente para os produtos de cério.

Tabela 7 - Produção, importação e exportação de cério e outros ETRs.

Discriminação		Unidade	2011	2012	2013	Representatividade		
Produção	Concentrado de monazita*	kg	290.000	205.000	140.000	-		
Importação	Compostos químicos de TR	Óxido cérico	kg	45.398	32.247	43.913	4,43%	
			US\$ FOB	999.478	996.812	792.915		
		Outros compostos de cério	kg	34.257	47.632	26.090	3,94%	
			US\$ FOB	715.300	1.335.304	665.451		
	Manufaturados	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc		kg	694.280	1.002.059	816.607	91,63%
				US\$ FOB	37.704.209	20.650.254	6.579.445	
		Ferrocério e outras ligas pirofóricas		kg	117.283	176.233	191.240	35,50%
				US\$ FOB	1.935.109	6.235.770	2.768.748	
			Liga de cério com peso<=5% de ferro		kg	178.268	214.960	339.694
				US\$ FOB	10.092.123	5.919.225	4.210.177	
Preços / Variação	Outros metais de terras raras, escândio e ítrio		kg	100.586	34.647	12.553	10,82%	
			US\$ FOB	3.205.054	1.168.938	297.157		
	Óxido de cério		US\$ FOB/kg	22,02	30,91	18,06	-17,98%**	
	Liga de cério		US\$ FOB/kg	57	28	12	-78,11%**	
Exportação	Concentrado de monazita	kg	1.500.000	2.700.000	ND*	-		
	Compostos químicos de TR	Óxido cérico	kg	423	160	129	92,95%	
			US\$ FOB	16.315	2.240	6.405		
		Outros compostos de cério		kg	0	21	30	6,66%
				US\$ FOB	0	2.203	87	
		Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	kg	0	3	0	0,39%	
	US\$ FOB	0	1.703	0				

Tabela 7 (cont.) - Produção, importação e exportação de cério e outros ETRs.

Discriminação		Unidade	2011	2012	2013		
Exportação	Manufaturados	Ferrocério e outras ligas pirofóricas	kg	174.821	237.777	129.112	39,67%
			US\$ FOB	446.973	612.613	692.015	
		Liga de cério com peso<=5% de ferro	kg	0	0	0	0,00%
		US\$ FOB	0	0	0		
	Preços / Variação	Outros metais de terras raras, escândio e ítrio	kg	0	0	260	0,02%
			US\$ FOB	0	0	56.330	
Óxido de cério		US\$ FOB/kg	38,57	14,00	49,65	28,73%**	
	Liga de cério	US\$ FOB/kg	-	-	-	-	

Fonte: AliceWeb

*ND: Não disponível

**Variação de preço ao longo do período

A partir da Tabela 7 é possível observar uma queda de 78% no preço da liga de cério e de 13% de ferrocério de 2011 para 2013 e um aumento expressivo das importações. Deve-se atentar ao fato de que o Canadá entrou no mercado em 2012 com preços bem abaixo que os praticados pela China. Em 2013 75% das importações da liga ferrocério vieram do Canadá. Ainda assim, a China comercializa, em geral, com melhores preços e maior disponibilidade e, por isso, é o principal país de onde o Brasil importa.

A exemplo da maioria dos produtos químicos que fazem parte desse segmento da indústria brasileira, a balança comercial é extremamente deficitária para o CeO_2 , atingindo o déficit de quase 3 milhões de dólares FOB (121 t).

Nota-se que a quantidade exportada desse óxido é decrescente com o tempo, enquanto a importação teve ligeira queda em 2012, voltando ao mesmo patamar em 2013 (Figura 1 e 2).

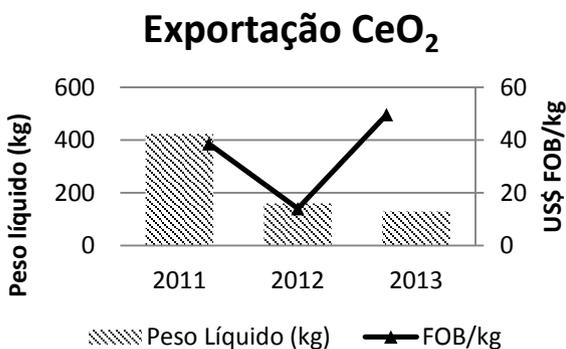


Figura 1 - Exportação de CeO_2
Fonte: AliceWeb

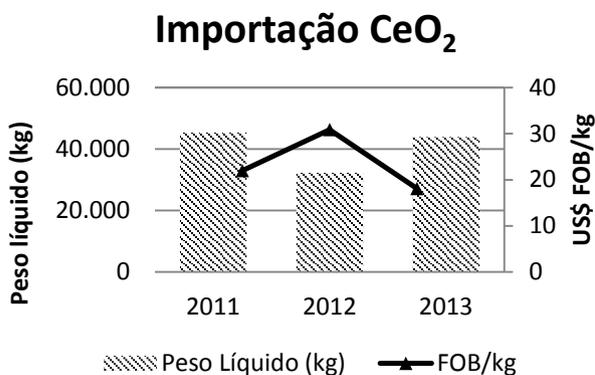


Figura 2 - Importação de CeO₂
 Fonte: AliceWeb

Quanto aos valores praticados no mercado, no ano de 2012, a quantidade importada foi menor e os preços por quilograma (US\$ FOB /kg) foram maiores, o que deve ter motivado a baixa na importação (ver coluna FOB/kg). Em contrapartida, o preço por massa praticado na exportação teve o menor valor da série nesse mesmo ano. Por outro lado, em 2011 e 2013 o preço de exportação manteve-se superior ao de importação.

As Figuras 3 e 4 mostram o fluxo total de importações e exportações por país para o triênio 2011-2013.

Importações 2011-2013

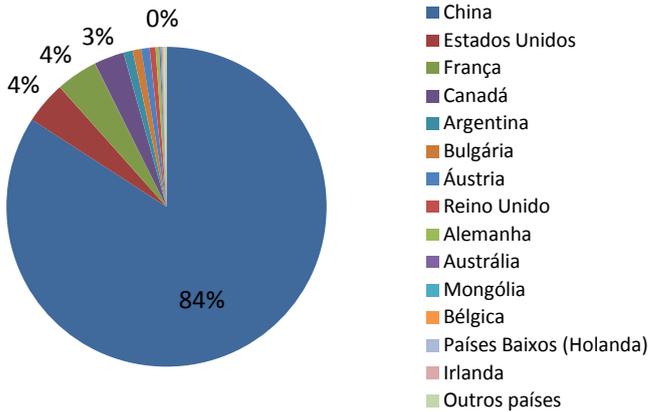


Figura 3 - Total de importações: 2011-2013

Fonte: AliceWeb

A Figura 3 mostra que 84% das importações de compostos químicos e manufaturados de cério e outras ETRs, nesses últimos três anos, provêm da China, seguido de 4% dos EUA e 4% do Canadá.

O fato da China ser responsável pela maior parte das importações tanto de produtos básicos como de produtos com alta tecnologia, nos permite entender que a China investe tanto na extração do minério como em seu processamento, ou seja, desenvolvendo tecnologia.

Exportações 2011-2013

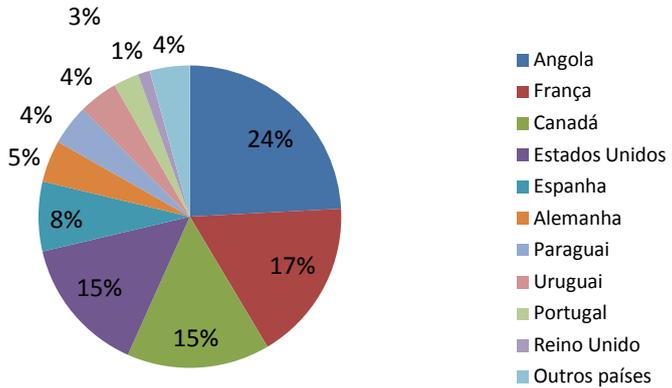


Figura 4 - Total de exportações: 2011-2013
Fonte: Extraído e adaptado de AliceWeb

Os principais países para onde o Brasil exporta são Angola, França, Canadá e EUA, com respectivamente 24%, 17%, 15% e 12% do total exportado. A maior parte das exportações, cerca de 95%, é de manufaturados.

De acordo com o Anuário da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), o Brasil não possui planta de produção de óxido cérico, ou seja, o CeO_2 é importado, processado e revendido com maior valor agregado, o que justificaria a diferença nos preços de importação e exportação tanto como a exportação de ferrocério.

3 | Propriedades físico-químicas do cério e seus compostos

Os ETRs têm propriedades químicas muito semelhantes e são encontrados juntos na natureza em diversas fontes minerais com composições diferentes como já visto. O estado de oxidação trivalente é a principal característica desses compostos. Todos os lantanídeos, Y e Sc formam cátions trivalentes. Alguns lantanídeos podem apresentar os estados II e IV, mas em geral esses íons são menos estáveis que os cátions trivalentes, com exceção do Ce^{+4} e Tb^{+4} .

Cinco elementos, entretanto, podem ser destacados por apresentarem somente íons trivalentes: Sc, Y e La que na retirada de três elétrons são levados à configuração de gás nobre; Gd e Lu, que possuem seus estados estáveis nos subníveis $4f^7$ e $4f^{14}$, respectivamente. Nesses cinco casos não é possível retirar menos de três elétrons, de suas camadas, pois os raios dos íons mono e divalentes seriam muito maiores, alterando totalmente suas propriedades químicas (ABRÃO, 1994).

À exceção do Y e Sc, outra propriedade importante dos ETRs é o fenômeno conhecido como “contração lantanídica”, que consiste na diminuição do raio atômico conforme o número atômico aumenta na série. Essa diminuição no raio se deve ao aumento efetivo na carga do núcleo do átomo, fazendo com que os elétrons se aproximem deste.

Os ETRs no estado trivalente formam óxidos do tipo R_2O_3 , absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar carbonatos e hidróxidos respectivamente. Devido ao fenômeno da contração lantanídica, conforme o número atômico aumenta a basicidade dos hidróxidos diminui, já que o raio atômico também diminui (ABRÃO, 1994). A separação dos ETRs por técnicas de fracionamento se baseia nessa diferença de basicidade, que é responsável pela extensão da hidrólise dos cátions em solução aquosa. A espécie tetravalente do cério é estável em meio aquoso, é menos básica que qualquer espécie trivalente e insolúvel em meio aquoso (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2004).

A seguir, serão abordadas com mais detalhes as principais características físico-químicas dos principais compostos de cério.

3.1 | Estados de valência

Todos os ETRs possuem o estado trivalente e formam óxidos do tipo R_2O_3 . Esses óxidos são higroscópicos e absorvem CO_2 , formando, respectivamente, seus hidróxidos e carbonatos. Além de óxidos, as terras raras podem formar outros compostos como: hidróxidos, precipitados com soluções aquosas de NH_4OH , $NaOH$, $Ca(OH)_2$; haletos, dentre eles os fluoretos de ETRs leves que são insolúveis e de ETRs pesadas levemente solúveis, os cloretos, que são solúveis em água e podem ser recristalizados como hidratos. Os brometos e iodetos possuem características semelhantes aos cloretos. Os íons trivalentes de ETR podem ainda formar sulfetos que apresentam propriedades semicondutoras. Podem ser

formados também compostos de terras raras com a família V, como RN (nitretos) e RP (fosfetos), por exemplo.

Outra característica importante é a possibilidade de formação de sais duplos de ETR. Esses sais desempenham um importante papel no fracionamento dos elementos de terras raras. Os sulfatos duplos, por exemplo, podem ser divididos em dois grupos: grupo do cério, poucos solúveis em sulfato de sódio; grupo do ítrio, mais solúveis, permitindo uma separação entre esses dois grupos (ABRÃO, 1994).

Ainda podem-se destacar; os oxalatos de ETR, que, quando submetidos à calcinação, formam óxidos; os fosfatos, sais pouco solúveis em ácidos diluídos; e os carbonatos.

O cério, praseodímio e o térbio são os únicos elementos de ETR que possuem espécies tetravalentes. Dos três, o cério é a única espécie tetrapositiva suficientemente estável para existir tanto em solução aquosa quanto em compostos sólidos. Os compostos que o Ce (IV) pode formar são o dióxido, CeO_2 , óxido hidroso, $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CeF_4 e $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

O praseodímio é conhecido pelo seu composto mais comum, o óxido misto de cor preta, não estequiométrico, formado pela calcinação de seus compostos de Pr (III). O óxido formado, Pr_6O_{11} , tem 5 fases estáveis, apresentando entre Pr_2O_3 e o dióxido PrO_2 .

O Pr (IV) é um excelente oxidante. O par Pr(IV)/Pr(III) tem um potencial elevado (+2,9V) que pode oxidar até a água. Assim, é

difícil encontrar em solução aquosa a espécie tetravalente. A dissolução do óxido misto em ácido clorídrico, por exemplo, leva o Pr(IV) a Pr(III), libera oxigênio e cloro (ABRÃO, 1994).

O térbio (IV) possui características muito semelhantes às do praseodímio tetravalente. Seu óxido misto de fórmula Tb_4O_7 possui Tb^{+3} e Tb^{+4} em proporções iguais.

3.2 | Principais compostos de cério

A seguir serão mostrados os principais compostos de cério, suas principais características e, de forma resumida, as principais formas de obtenção desses compostos segundo Kirk *et al* (1978).

Carbonato de cério

A única espécie de cério que forma carbonato é o Ce (III), cujo nome do composto é carbonato ceroso ou carbonato de cério III, $Ce_2(CO_3)_3$. O carbonato de cério precipita como pentahidrato quando uma solução alcalina de bicarbonato é adicionada a solução de sal de cério. Uma adição rápida do álcali forma um precipitado gelatinoso, que cristaliza sob repouso prolongado. Para obtenção de um precipitado com granulometria homogênea, deve-se misturar lentamente as duas soluções em proporções estequiométricas a pH entre 4,5 e 6. O precipitado é composto de carbonato de cério III e $CeOHCO_3$, carbonato básico de cério III. Ambos são secados e calcinados a $500^\circ C$ para formar CeO_2 , CO e CO_2 .

Haletos de cério

Cloreto de cério III, CeCl_3 , é obtido a partir da dissolução de carbonato de cério ou hidróxido de cério em ácido clorídrico. Também é possível prepara-lo dissolvendo-se o hidróxido cérico em ácido clorídrico concentrado, onde ocorrerá a redução a Ce^{+3} e a formação de gás cloro.

O cloreto ceroso, contendo uma pequena quantidade de cloreto básico de cério e umidade, pode ser obtido através do aquecimento do cloreto ceroso hidratado em panela de ferro fundido e restrição de ar. Anidrido ceroso livre de umidade e sais básicos pode ser obtido aquecendo-se os cloretos hidratados através da passagem de uma corrente de ácido clorídrico gasoso.

Cloreto cérico existe sob a forma de ácido clorocérico, H_2ClO_6 . Na presença de excesso de cloreto, o cério IV é reduzido a cério III, com liberação de gás cloro.

Nitratos de cério

Nitrato ceroso hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é preparado dissolvendo carbonato de cério em ácido nítrico ou dissolvendo hidróxido cérico em ácido nítrico na presença de ácido oxálico ou peróxido de hidrogênio para reduzir o Ce^{+4} a Ce^{+3} . Após essa etapa, o nitrato ceroso sólido é recuperado através de cristalização.

Nitrato cérico, obtido pela dissolução de hidróxido cérico em ácido nítrico, existe somente em solução aquosa.

Oxalato de cério

Somente um oxalato estável de cério pode ser formado, o oxalato ceroso nonahidratado, $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$. É um sal pouco solúvel formado como um precipitado cristalino incolor quando uma solução de cério ligeiramente ácida é tratada com ácido oxálico.

Óxidos e hidróxidos de cério

A calcinação de oxalato de cério e hidróxido ceroso ou cérico, leva a formação de um dos principais compostos de cério, o óxido cérico. Sais de ácidos voláteis, quando submetidos a calcinações prolongadas, também formam óxido cérico. Suas cores podem variar de marrom escuro a branco, dependendo da presença de outros ETRs. A cor marrom pode ser atribuída à presença de praseodímio, na forma de óxido, Pr_6O_{11} . O óxido cérico é refratário e pouco solúvel em ácidos, sendo mais solúvel na presença de agentes redutores.

O óxido ceroso, Ce_2O_3 , é formado pela redução do CeO_2 aquecido com uma corrente de hidrogênio a 1200-1400°C.

Hidróxido cérico (óxido cérico hidroso), $CeO_2 \cdot x \cdot H_2O$ ($x = \frac{1}{2}$ a 2), é um precipitado gelatinoso formado a partir da precipitação de sais de cério com hidróxido de sódio ou amônio. Após a secagem, é obtido um sólido amarelo de óxido hidratado contendo 85-90% de CeO_2 .

Os hidróxidos de ETRs têm propriedades peculiares que podem ser exploradas nos estudos de separação de elementos de terras raras. Devido à diferença de basicidade e dos produtos de solubilidade, podem-se aplicar algumas técnicas como será visto no próximo capítulo. A Tabela 8 mostra os produtos de solubilidade desses hidróxidos de ETRs e de alguns outros metais.

Tabela 8 - Produtos de solubilidade de hidróxidos

Hidróxido	pK_{ps}
Ce(OH) ₃	19,5
Ce(OH) ₄	50,4
Er(OH) ₃	23,4
Eu(OH) ₃	23,1
La(OH) ₃	19,0
Lu(OH) ₃	23,7
Nd(OH) ₃	21,5
Pr(OH) ₃	21,2
Sc(OH) ₃	29,4
Tm(OH) ₃	23,5
Y(OH) ₃	22,8
Yb(OH) ₃	23,6
Th(OH) ₄	44,0
UO ₂ (OH) ₂	21,6
Al(OH) ₃	21,6
Be(OH) ₂	21,2
Fe(OH) ₂	14,7
Fe(OH) ₃	37,9
Hf(OH) ₄	25,4
ZrO(OH) ₂	47,0

O hidróxido cérico se destaca em relação ao valor do seu produto de solubilidade, muito maior que os dos demais ETRs. Isso

permite sua separação prévia dos demais elementos.

Sulfatos de cério

Existem cinco formas de sulfato ceroso, hidratados com 4, 5, 7, 9 e 12 moléculas de água. São preparados sob diferentes condições de evaporação da solução de sulfato ceroso. Seu anidrido é obtido através do aquecimento do sulfato hidratado a 350-400°C. O sulfato ceroso pode ser feito a partir da redução de sulfato cérico em solução de ácido sulfúrico diluído na presença de peróxido.

Como já visto, é possível a formação de sais duplos de ETR. Sulfato ceroso duplo do tipo $Ce_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4 \cdot xH_2O$, onde M é um metal alcalino ou amônio, são formados através da precipitação da solução de sulfato utilizando sulfato alcalino. O sódio e o potássio são os álcalis mais comuns utilizados e são parcialmente solúveis em água, enquanto os sais de amônio são mais solúveis.

Sulfato cérico, $Ce(SO_4)_2$, pode ser formado a partir da adição de ácido sulfúrico e do aquecimento de óxido cérico e óxido cérico hidratado.

4 | Principais processos de separação do cério: conceitos e estudos

Muitos processos de separação de misturas de ETRs podem ser realizados utilizando-se as pequenas diferenças na basicidade entre esses elementos, decorrente da contração lantanídica. Essas diferenças podem influenciar na solubilidade dos sais, no grau de hidrólise dos íons, na formação de diferentes espécies de complexo e também é a base para direcionar os principais processos de separação: cristalização e precipitação fracionada, troca iônica e extração com solvente (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2005).

Antes de se iniciar o processo de separação dos ETRs, é necessário separar previamente os elementos do grupo do cério e do grupo do térbio, que são relativamente fáceis de serem separados dos demais grupos. O cério, por exemplo, quando entra no circuito de extração por solvente, necessita de muitos estágios de extração para lograr ser separado, tornando o processo de separação como um todo dos ETRs muito mais custosa. Por isso se torna economicamente mais interessante a separação do cério do licor das terras raras. A menor solubilidade em água do $\text{Ce}(\text{OH})_4$ com relação aos outros hidróxidos de terras raras e a maior facilidade para a oxidação do Ce^{3+} a Ce^{4+} , são características que possibilitam a remoção do cério de uma mistura de ETRs. Nesta revisão serão abordadas somente as principais técnicas utilizadas para essa separação prévia do cério como: técnicas de oxidação seletiva, precipitação fracionada, lixiviação seletiva e oxidação por via eletroquímica.

4.1 | Oxidação seletiva

O elemento de terra rara mais abundante, cério, pode ser separado de forma relativamente simples no início da sequência de separação dos demais ETRs, simplificando a posterior separação individual ou em grupos dos demais elementos. A oxidação do cério ocorre espontaneamente de Ce (III) a Ce (IV) em meio básico. A mudança de valência ocorre quando os hidróxidos de terras raras são secos ao ar a 120 - 130°C ou quando o mineral, bastnasita, por exemplo, é aquecido em presença de oxigênio a 650°C (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2004).

Em meio ácido, a oxidação do Ce (III) a Ce (IV) ocorre na presença de oxidantes fortes como persulfato, permanganato, peróxido, etc. A espécie tetrapositiva do cério é a mais estável em meio aquoso, assim, a separação por esta técnica baseia-se na diferença entre os produtos de solubilidade dos hidróxidos dos elementos trivalentes que variam de 10^{-19} ($\text{La}(\text{OH})_3$) a $10^{-23,7}$ ($\text{Lu}(\text{OH})_3$) e o $\text{Ce}(\text{OH})_4$ que possui um produto de solubilidade em torno de 10^{-51} (TOPP, 1965).

Gomes (2014) utilizou a técnica de oxidação seletiva, como etapa preliminar de uma extração por solventes, comparando três metodologias. A primeira utilizando o par $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (oxidação/precipitação) em um sistema aberto a temperatura ambiente; as segunda e terceira técnicas utilizaram o par $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ureia}$ em sistema fechado e controle de temperatura. A metodologia mais eficiente, onde ocorreu

precipitação de 99,99% do cério e apresentou melhor seletividade, foi a que utilizou permanganato de potássio para oxidação do cério (III) e carbonato de sódio para sua precipitação à temperatura de 90°C.

4.2 | Precipitação fracionada

Precipitação fracionada é a operação de remover parte dos compostos solúveis da solução através da utilização de um agente precipitante para formar um novo produto, menos solúvel. As terras raras podem ser recuperadas por precipitação como oxalatos, hidróxidos ou outros compostos (GUPTA, 2004).

Alguns compostos vêm sendo estudados para a separação de terras raras através de precipitação fracionada como os hidróxidos e sulfatos duplos.

Os sulfatos duplos $\text{ETR}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ são geralmente precipitados pela adição de sulfato de sódio à solução de terras raras. Os sulfatos duplos de La, Pr, Nd, Ce e Sm formados são moderadamente solúveis. Eu, Gd e Dy formam sulfatos de solubilidade intermediária. Já os sulfatos duplos de Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y são solúveis.

Em geral, essa técnica é utilizada para uma separação mais grosseira que permite o fracionamento em três grupos. Contudo, esta técnica aliada a técnica de oxidação seletiva, permite uma separação ainda mais seletiva, como mostram alguns estudos a seguir.

Jiang-Tao *et al.* (2000) estudaram um método para produzir hidróxido cérico ($\text{Ce}(\text{OH})_4$) com melhores propriedades físicas. Foi preparado um licor com carbonato de cério (III) e ácido clorídrico. A solução de cério foi tratada com sulfato de sódio, obtendo-se $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$ como precipitado. Esse precipitado foi dissolvido em solução alcalina e em seguida foi adicionado peróxido de hidrogênio, formando um precipitado marrom ($\text{Ce}(\text{OH})_3\cdot\text{OOH}$) após 4 horas de reação. Durante meia hora o meio foi aquecido para transformar esse intermediário em $\text{Ce}(\text{OH})_4$ de elevada pureza.

Um estudo conduzido por Vasconcelos *et al.* (2004) pesquisou a separação de ítrio através de precipitação. Carbonato de ítrio contendo 76,7% de ítrio e 23,3% de impurezas de outros lantanídeos foi dissolvido em ácido clorídrico aquecido. Na etapa de precipitação do licor de pH 2-3, foram testados carbonato de amônio e uréia como agentes precipitante dos lantanídeos e o precipitado foi separado por filtração. Em seguida, o filtrado foi novamente precipitado, mantendo o ítrio no filtrado. Nesse filtrado, rico em ítrio, foi adicionada uma quantidade suficiente de uréia para precipitar o ítrio, obtendo no precipitado final 86,2% de ítrio, enquanto a precipitação com carbonato de amônio conferiu ao precipitado final uma pureza de 52,9% de ítrio.

Morais e Abreu (2010) também estudaram as técnicas de oxidação seguida de precipitação, utilizando sulfato de sódio para produzir um intermediário de $\text{NaCe}(\text{SO}_4)_2$ a partir de um licor sulfúrico lixiviado de monazita. A melhor conversão de duplo sulfato em hidróxidos de terras raras se deu a 70°C utilizando 1,1 vezes a

quantidade estequiométrica de NaOH. Em seguida, $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ foi utilizado como oxidante na razão molar 0,2/0,4. O uso de Na_2CO_3 foi utilizado para melhorar a estabilidade da solução de permanganato. Para melhor oxidação do cério, o pH ideal foi 3 e fez-se necessário o uso de 30% de excesso de permanganato. Nenhum dos parâmetros afetou a pureza final do produto, que foi de 99% CeO_2 .

4.3 | Troca iônica

Essa técnica consiste na utilização de uma coluna ou reator carregado com uma resina orgânica, onde os íons estão fracamente ligados a ela para permitir a troca iônica. Numa troca aniônica, a troca é feita entre o ânion da solução e o ânion ligado à resina. De forma análoga, numa troca catiônica os íons envolvidos são positivos.

O processo de transferência dos íons da solução (lixívia) para a resina é chamado de carregamento e a transferência para a solução aquosa chama-se eluição.

Quando cátions e ânions em maior quantidade na solução apresentam uma boa seletividade nessas trocas, o processo de troca iônica pode ser considerado um processo de separação por troca iônica. Primeiro, uma solução aquosa carregada com os íons de interesse se coloca em contato com a resina, promovendo a separação através da adsorção de uma parte na resina enquanto a outra passa sem interações com a resina (fase 1). Para recuperar os íons adsorvidos na coluna, é utilizada uma solução orgânica

(fase 2).

Em condições de equilíbrio, quando uma substância é distribuída entre duas fases, a razão da concentração da substância nas duas fases será constante. Uma substância A na fase 1 tem uma concentração C_{A1} e na fase 2 C_{A2} . Assim, o coeficiente de distribuição (D_A), constante, é:

$$D_A = C_{A1} / C_{A2}$$

Considerando-se duas substâncias A e B, existem então dois coeficientes de distribuição, D_A e D_B . A razão entre esses coeficientes é dada por:

$$= D_A / D_B$$

Onde é chamado de fator de separação. Quanto mais próximo de 1, pior é a separação e quanto maior ou menor que 1, melhor a eficiência da separação (GUPTA, 2004).

Choppin *et al.* (1956), estudaram a separação de lantanídeos utilizando como solução ácido• -hidróxiisobutírico. O La, Ce e Pr apresentaram os melhores fatores de separação, 34,1, 16,7 e 10,45, respectivamente. Os autores também compararam os resultados obtidos para o Sm, Eu, Tb e Y, com outros estudos que utilizaram EDTA, citrato e lactato. O Sm teve o mesmo resultado que os demais estudos, enquanto para os demais, observa-se uma melhora significativa nos fatores de separação quando se utiliza o ácido• -hidróxiisobutírico.

Minerais de alumino-silicato (argilas) podem ser considerados como trocadores iônicos naturais. Os ETRs contidos nesses minerais estão presentes na forma de cátions adsorvidos e podem ser facilmente recuperados por um processo de troca iônica. Moldoveanu *et al.* (2013), estudou a recuperação de ETRs adsorvidos em argila utilizando sulfato de amônio levando em consideração a influência de alguns fatores como concentração de lixiviante, pH, temperatura e velocidade de agitação. Foi constatado que a lixiviação prolongada não teve qualquer influência na extração e que as extrações variaram muito de um grupo para o outro de ETR, contudo são muito semelhantes quando analisadas dentro do mesmo grupo. Extrações de 80-90% foram alcançadas a temperatura ambiente, pH 3 e tempo menor que 5 minutos. O aumento da temperatura e pH levaram à diminuição da eficiência de recuperação das ETRs da argila.

4.4 | Processo eletroquímico

Ao contrário do processo de redução química, que depende basicamente da disponibilidade de agentes redutores que formam cloretos, fluoretos e óxidos, mais estáveis que os metais de terras raras, a redução eletrolítica de compostos intermediários não é limitada pela estabilidade química desses metais.

O processo eletroquímico pode conduzir à eletrodeposição de metais e ligas ou a produtos não metálicos.

Vasudevan *et al.* (2005) estudaram o processo de separação e purificação eletrolítica de cério. Foi utilizada uma solução

eletrolítica de cloretos de ETRs contendo Ce (45%), La (23%), Nd (21%), Pr (2,5%) e ítrio e outros ETRs pesados (menos de 1%). Aço inox foi usado como catodo e uma liga de titânio como anodo. A separação ocorre devido à oxidação do Ce(III) a Ce(IV) pelo íon hipoclorito que é formado na reação do gás cloro com água. O cloro se forma no anodo devido à oxidação do íon cloreto. O Ce(IV) formado precipita como Ce(OH)_4 . Para evitar a deposição do hidróxido na superfície do catodo foi utilizado um catodo rotativo. A pureza do produto obtido foi de 95% de CeO_2 .

Diferentes tipos de ligas podem ser formadas através da eletrodeposição. Em diferentes potenciais, Lu *et al.* (2014) produziram, através da co-redução do Ce(III) e Al(III), diversos tipos de liga Al-Ce. O Ce (III) foi extraído eletroquimicamente a partir de óxido cérico fundido em LiCl-KCl à 773 K. A eletrorredução do Ce (III) ocorre no catodo de Mo em potenciais -2,07 V, contudo, quando o catodo de alumínio foi utilizado, o Ce (III) passou a se reduzir em potenciais mais positivos (-1,43 V), formando uma liga Al-Ce. No potencial de -1,6 V formou-se $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$. Enquanto que no potencial -1,9 V foram formados dois tipos de compostos intermetálicos: $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ e Al_3Ce . Para potenciais mais negativos que -2,1 V as ligas formadas são ricas em cério.

4.5 | Lixiviação

Até agora vimos os processos de separação das terras raras que inicialmente estão solúveis em solução aquosa (licor). Contudo, pode ser abordada a separação de uma mistura sólida de hidróxidos de terras raras a partir da lixiviação seletiva dos elementos mais

solúveis no agente lixivante.

A lixiviação geralmente não é classificada como um processo de separação de terras raras pela maioria dos autores, e sim como uma das etapas de extração dos elementos de terras raras do minério, como monazita e bastnasita.

A lixiviação é utilizada basicamente com dois propósitos:

- Abertura do minério para solubilização e concentração dos metais de interesse econômico;
- Lixiviar substâncias facilmente solúveis, como um concentrado de minério a fim de obter um produto com maior grau de pureza;

Assim, a escolha do agente lixivante depende dos seguintes fatores:

- a. Solubilidade: solubilidade do material a ser lixiviado pelo agente lixivante;
- b. Custo: a utilização de agentes de alto custo não são aconselháveis num primeiro momento. Qualquer perda em seu manuseio ao longo do processo pode representar um grande prejuízo a médio e longo prazo;
- c. Material do equipamento: se o agente for corrosivo, o material dos tanques utilizados para a lixiviação deve ser composto de aço, titânio ou outras ligas resistentes de maior valor;
- d. Seletividade: o agente ideal será aquele que extrair em

maior quantidade e unicamente o composto de interesse; e

- e. Regeneração: outro importante critério é se o agente escolhido puder ser recuperado para ser reutilizado.

Geralmente a água é um bom reagente para o processo de lixiviação, tem baixo custo, não é corrosivo, porém é limitado a poucos minerais. Na Tabela 9 encontram-se os principais reagentes utilizados na lixiviação de minérios.

Tabela 9 - Agentes de lixiviação mais comuns

Categoria	Reagente
Água	H ₂ O
Ácidos	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , HF, H ₂ SO ₃ , água régia, H ₂ SiF ₆
Bases	NaOH, NH ₄ OH
Soluções aquosas salinas	Na ₂ CO ₃ , NaCN, Na ₂ S, NaCl, (NH ₄) ₂ SO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃
Solução aquosa clorada e hipoclorito	Cl _{2(aq)} , HClO, NaClO

Fonte: Habashi (1999)

A Figura 5 mostra as etapas para separar cério dos demais ETRs presentes em uma mistura de hidróxidos de ETRs a partir da lixiviação com uma solução de HCl.

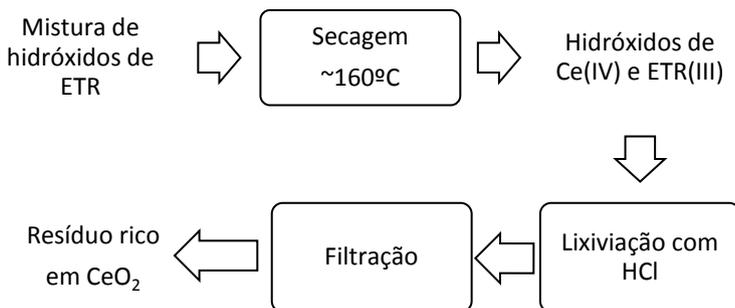


Figura 5 - Separação do cério
Fonte: Adaptado de Gupta (2004)

Esse processo de lixiviação pode ser entendido como uma dissolução seletiva. Enquanto os ETRs são solubilizados no agente lixiviante, o cério, no estado de oxidação (IV), permanece na fase sólida devido a sua baixa solubilidade em solução aquosa. A seletividade da dissolução é influenciada por alguns fatores como agente lixiviante e sua concentração, temperatura, agitação, tempo de lixiviação, tamanho da partícula e constante de solubilidade dos elementos do sólido a serem lixiviados.

5 | Considerações finais

Ao longo desta revisão foi possível entender de forma mais clara o mercado de cério nos últimos anos, e podemos constatar que a balança comercial para os compostos químicos de cério é deficitária. Igualmente foram analisadas as propriedades físico-químicas dos compostos de cério e como essas propriedades influenciam em seu processo de separação dos demais elementos de terras raras.

Os atuais processos de separação de cério são realizados em meios muito agressivos (pH baixo e altas temperaturas), com geração de grande quantidade de efluentes ácidos e alcalinos (extração com solventes e oxidação seletiva) e alto gasto energético (eletroquímica). Isso pôde ser observado no trabalho de Gomes (2014), como foi visto no item 4.1 do capítulo 4.

Quando se parte de uma mistura sólida de hidróxidos de terras raras, na qual o estado de oxidação do cério é (IV), a lixiviação ácida seletiva pode ser utilizada como alternativa aos métodos convencionais para a separação do cério do resto dos ETRs. Estudos experimentais futuros desse processo poderão ser comparados com os resultados da separação do cério já existentes na literatura utilizando os métodos convencionais. Além disso, em teoria, as condições de lixiviação seriam mais brandas que as condições dos demais processos, pois utilizariam, por exemplo, ácido diluído e temperaturas mais baixas.

Como sugestões de futuros trabalhos, pode-se citar:

- Estudos de viabilidade econômica dos diferentes processos de separação e produção de cério, considerando a eficiência de separação, recuperação e os custos envolvidos em cada processo;
- Estudos sobre a modelagem matemática da lixiviação do hidróxido de cério e dos demais hidróxidos de ETRs, a fim de comparar os resultados experimentais com os resultados de um modelo matemático que descreva e otimize o processo de lixiviação.

6 | Referências Bibliográficas

- ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras raras, Série Tecnológica Mineral nº 66, 1994.
- ANDRADE, R. H. P. 2010. **Terras Raras**. Sumário Mineral 2010.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos Numéricos para Engenharia – 12ª Ed.** Editora McGraw Hill interamericana, 2011.
- CHOPPING, G. R.; SILVA, R. J. **Separation of the Lanthanides by Ion Exchange with Alpha-hydroxy Isobutyric Acid**. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. Volume 3, 1956, p. 153–154.
- GOMES, R. C. **Recuperação de cério por oxidação e precipitação seletiva e separação lantânio-didímio por extração por solventes**. Dissertação de Mestrado em tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- JIANG-TAO, J. et al. **Preparation of Ceric Hydroxide through Transformation of Cerium Compounds**. Geosystem Engineering 3, 81-83, 2000.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Wiley Blackwell, 2007. p. 508-520.

LADIPO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras**. Ed. Ronaldo L. C. Santos, CETEM/MDIC, Rio de Janeiro, 2013.

LU, W. *et al.* **Electrochemical extraction of cerium from CeO₂ assisted by AlCl₃ in molten LiCl-KCl**. *Electrochimica Acta* Volume 147, 2014, p. 385–391.

MAN-SEUNG, L. *et al.* **Modeling of Solvent Extraction of Zinc from Sulphate Solutions with D2EHPA**. *Materials Transactions* v. 42, nº 12, 2548-2552, 2001.

MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. **Recovery of rare earth elements adsorbed on clay. minerals: II. Leaching with ammonium sulfate**. *Hydrometallurgy*. Volumes 131–132, 2013, p. 158–166.

MORAIS, C. A. *et al.* **Purification of rare Earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide**. *Minerals Engineering* 23, 536-540, 2010.

ROCIO, M. A. R., SILVA, M. M., CARVALHO, P. S. L., CARDOSO, J, G, R. **Terras raras: situação atual e perspectivas**. *BNDES Setorial* 35, p. 369-420, 2012.

SAMSON, E., LEMAIRE, G., MARCHAND, J., BEAUDOIN, J.J.

Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. Computational Materials Science, v. 15, p. 285-293, 1999.

Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior.

Disponível em < <http://aliceweb.mdic.gov.br>>. Acesso em: Março.

TOPP, N. E. **The Chemistry of Rare-Earth Elements.**

American Elsevier Publishing Company, Amsterdam. 1965.

VASCONCELOS, M. E., QUEIROZ, C. A. S., ABRÃO, A.

Sequential separation of the yttrium-heavy rare earths by fractional hydroxide precipitation. Journal of Alloys and Compounds 374, 405-407, 2004.

ANEXO I | Importação e exportação de compostos de terras raras.

IMPORTAÇÃO - Posição - SH 4 dígitos: 2846 - Compostos, inorgânicos ou orgânicos, dos metais das terras raras, de ítrio ou de escândio ou das misturas destes metais

Código SH8	Descrição do SH8	Código do País	Descrição do País	01/2013 até 12/2013		01/2012 até 12/2012		01/2011 até 12/2011	
				US\$ de P1	Kg Líquido de P1	US\$ de P2	Kg Líquido de P2	US\$ de P3	Kg Líquido de P3
28461010	Óxido cérico	023	Alemanha	0	0	0	0	1.112	3
28461010	Óxido cérico	072	Áustria	1.528	245	0	0	0	0
28461010	Óxido cérico	160	China Taiwan (Formosa)	349.111	24.640	243.511	10.717	556.642	27.590
28461010	Óxido cérico	161	(Formosa)	0	0	36.955	1.620	0	0
28461010	Óxido cérico	190	Coreia do Sul	0	0	9.399	100	0	0
28461010	Óxido cérico	245	Espanha	11.623	100	11.371	100	6.220	25
28461010	Óxido cérico	249	Estados Unidos	368.361	17.763	535.664	17.440	285.693	15.480
28461010	Óxido cérico	275	França	49.714	940	121.794	1.640	135.951	1.800
28461010	Óxido cérico	386	Itália	0	0	21.565	490	3.771	300
28461010	Óxido cérico	399	Japão	10.762	225	14.362	100	0	0
28461010	Óxido cérico	628	Reino Unido	0	0	2.191	40	10.089	200
28461010	Óxido cérico	767	Suíça	1.816	0	0	0	0	0
28461090	Outros compostos de cério	023	Alemanha	4.991	0	22.145	39	12.529	20
28461090	Outros compostos de cério	072	Áustria	1.470	0	14.327	250	0	0
28461090	Outros compostos de cério	087	Bélgica	194	0	0	0	0	0
28461090	Outros compostos de cério	149	Canadá	0	0	0	0	571	2

28461090	Outros compostos de cério	160	China	223.875	15.410	336.302	31.329	264.874	21.751
28461090	Outros compostos de cério	245	Espanha	0	0	0	0	656	4
28461090	Outros compostos de cério	249	Estados Unidos	278.746	7.067	594.258	7.846	337.112	10.080
28461090	Outros compostos de cério	361	Índia	634	5	0	0	0	0
28461090	Outros compostos de cério	628	Reino Unido	151.039	3.600	368.272	8.168	99.558	2.400
28461090	Outros compostos de cério	767	Suíça	4.502	8	0	0	0	0
28469010	Óxido de praseodímio	023	Alemanha	0	0	497	0	0	0
28469010	Óxido de praseodímio	160	China	0	0	50	0	0	0
28469010	Óxido de praseodímio	249	Estados Unidos	338	0	132	0	0	0
28469010	Óxido de praseodímio	767	Suíça	87	0	0	0	0	0
28469020	Cloretos dos demais metais das terras raras	023	Alemanha	2.036	0	864	0	3.064	3
28469020	Cloretos dos demais metais das terras raras	072	Áustria	7.218	26	6.259	4	0	0
28469020	Cloretos dos demais metais das terras raras	160	China	0	0	625.431	70.000	0	0
28469020	Cloretos dos demais metais das terras raras	249	Estados Unidos	3.417	1	2.181	1	163	0
28469030	Gadopentetato de dimeglumina	063	Argentina	0	0	0	0	1.010.668	8.690
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	023	Alemanha	10.360	11	69.489	57	44.775	33
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	072	Áustria	107.877	1.860	129.996	1.200	83.767	820
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	087	Bélgica	523	1	0	0	0	0
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	160	China	5.847.693	782.021	18.375.444	886.062	35.053.005	643.754
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	161	Taiwan (Formosa)	0	0	263	0	0	0
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	249	Estados Unidos	103.706	596	111.008	884	322.179	3.264

28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	275	França	443.999	31.978	1.328.035	43.849	1.183.131	37.691
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	361	Índia	0	0	351	2	3.457	25
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	399	Japão	0	0	254	0	0	0
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	493	México	2.455	5	0	0	0	0
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	741	Cingapura	5.364	6	0	0	0	0
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	756	África do Sul	18.984	80	0	0	0	0
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	767	Suíça	25.388	22	0	0	0	0

IMPORTAÇÃO - Posição - SH 4 dígitos: 3606 - Ferrocério e outras ligas pirofóricas, sob quaisquer formas; artigos de matérias inflamáveis indicados na Nota 2 do presente capítulo

Código SH8	Descrição do SH8	Código do País	Descrição do País	01/2013 até 12/2013		01/2012 até 12/2012		01/2011 até 12/2011	
				US\$ de P1	Kg Líquido de P1	US\$ de P2	Kg Líquido de P2	US\$ de P3	Kg Líquido de P3
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	023	Alemanha	1.630	30	699	14	1.267	19
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	160	China	7.979	316	112	9	0	0
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	190	Coreia do Sul	3.589	2.805	4.355	3.403	9.725	5.028
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	245	Espanha	0	0	0	0	2.448	3.400
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	249	Estados Unidos	129.586	24.111	186.187	34.156	83.024	14.596
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	275	França	0	0	91	0	749	9

36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	351	Hong Kong	22.087	26.115	13.917	12.240	13.774	33.990
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	399	Japão	0	0	13.660	450	0	0
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	628	Reino Unido	3.063	600	0	0	0	0
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	767	Suíça	0	0	0	0	33	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	023	Alemanha	23	0	0	0	101	3
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	069	Austrália	52.897	3.700	62.351	13.776	31.029	7.350
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	072	Áustria	54.331	1.350	299.297	4.950	192.775	5.350
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	111	Bulgária	432.185	96.625	244.529	57.975	240.940	57.975
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	149	Canadá	2.070.533	70.000	1.144.104	18.000	0	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	160	China	6.792	1.164	3.092.032	59.112	1.393.641	43.558
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	245	Espanha	2.232	200	0	0	0	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	247	Eslováquia	0	0	0	0	90	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	249	Estados Unidos	47.421	946	26.866	452	2.048	73
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	275	França	0	0	1.149.682	17.280	59.584	2.098
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	351	Hong Kong	0	0	45.423	1.015	12.710	502
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	375	Irlanda	72.149	15.529	0	0	0	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	497	Mongólia	0	0	127.602	2.000	0	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	573	Países Baixos (Holanda)	27.557	726	43.884	1.673	2.062	333
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	741	Cingapura	24	0	0	0	0	0

36069000	Ferrocerio e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	767	Suíça	0	0	0	0	94	1
36069000	Ferrocerio e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	776	Tailândia	2.604	1.000	0	0	0	0
36069000	Ferrocerio e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	791	Tcheca, República	0	0	0	0	35	40

IMPORTAÇÃO - Sub-Posição - SH 6 dígitos: 280530 - Metais de terras raras, escândio e ítrio, mesmo misturados ou ligados entre si

Código SH8	Descrição do SH8	Código do País	Descrição do País	01/2013 até 12/2013		01/2012 até 12/2012		01/2011 até 12/2011	
				US\$ de P1	Kg Líquido de P1	US\$ de P2	Kg Líquido de P2	US\$ de P3	Kg Líquido de P3
28053010	Liga de cério com peso<=5% de ferro ("mischmetal")	087	Bélgica	0	0	0	0	105.752	2.160
28053010	Liga de cério com peso<=5% de ferro ("mischmetal")	160	China	4.210.177	339.694	5.919.225	214.960	9.986.371	176.108
28053090	Outros metais de terras raras, escândio e ítrio	023	Alemanha	20.978	250	122.150	450	71.539	250
28053090	Outros metais de terras raras, escândio e ítrio	160	China	270.318	12.302	1.046.247	34.197	1.619.037	33.014
28053090	Outros metais de terras raras, escândio e ítrio	249	Estados Unidos	5.507	1	541	0	1.514.478	67.322
28053090	Outros metais de terras raras, escândio e ítrio	767	Suíça	354	0	0	0	0	0

EXPORTAÇÃO - Posição - SH 4 dígitos: 2846 - Compostos, inorgânicos ou orgânicos, dos metais das terras raras, de ítrio ou de escândio ou das misturas destes metais

Código SH8	Descrição do SH8	Descrição do País	01/2013 até 12/2013		01/2012 até 12/2012		01/2011 até 12/2011	
			US\$ de P1	Kg Líquido de P1	US\$ de P2	Kg Líquido de P2	US\$ de P3	Kg Líquido de P3
28461010	Óxido cérico	Argentina	0	0	176	120	515	6
28461010	Óxido cérico	Bélgica	0	0	0	0	1.594	20
28461010	Óxido cérico	Bolívia	0	0	2.064	40	0	0
28461010	Óxido cérico	Chile	0	0	0	0	3.820	100
28461010	Óxido cérico	Colômbia	0	0	0	0	500	10
28461010	Óxido cérico	Paraguai	6.405	129	0	0	443	2
28461010	Óxido cérico	Peru	0	0	0	0	299	5
28461010	Óxido cérico	República Dominicana	0	0	0	0	7.752	240
28461010	Óxido cérico	Venezuela	0	0	0	0	1.392	40
28461090	Outros compostos de cério	Cabo Verde	87	30	0	0	0	0
28461090	Outros compostos de cério	Chile	0	0	1.455	20	0	0
28461090	Outros compostos de cério	México	0	0	748	1	0	0
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	Chile	0	0	215	0	0	0
28469090	Outros compostos dos metais das terras raras, de ítrio, etc	México	0	0	1.488	3	0	0

EXPORTAÇÃO - Posição - SH 4 dígitos: 3606 - Ferrocério e outras ligas pirofóricas, sob quaisquer formas; artigos de matérias inflamáveis indicados na Nota 2 do presente capítulo

Código SH8	Descrição do SH8	Descrição do País	01/2013 até 12/2013		01/2012 até 12/2012		01/2011 até 12/2011	
			US\$ de P1	Kg Líquido de P1	US\$ de P2	Kg Líquido de P2	US\$ de P3	Kg Líquido de P3
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	China	0	0	0	0	1.312	75
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	Paraguai	0	0	42	8	330	0
36061000	Combustíveis liq.etc.util.p/carreg.isqueiro, cap<=300cm3	Uruguai	0	0	0	0	12	1
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Alemanha	0	0	91	1	25.725	9.912
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Angola	103.084	39.740	218.990	104.203	121.895	65.520
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Bolívia	8.933	1.440	0	0	5.385	1.085
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Canadá	56.894	17.707	93.714	36.408	130.073	46.752
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Colômbia	0	0	6.000	53	0	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Espanha	45.575	5.590	44.427	5.590	46.554	5.590
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Estados Unidos	115.297	44.950	129.337	52.035	23.443	9.300
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	França	317.100	5.770	0	0	0	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Guiné Equatorial	13	7	0	0	16	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Jamaica	0	0	0	0	19.038	9.229
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Moçambique e Nova Zelândia	62	1	0	0	0	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Nova Zelândia	0	0	686	890	0	0
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Paraguai	24.125	3.900	35.324	5.409	12.739	3.356
36069000	Ferrocério e outs.ligas pirofósóricas, art.mat.inflamav	Peru	0	0	9.004	820	6.408	792

36069000	Ferrocero e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	Portugal	0	0	49.602	19.200	0	0
36069000	Ferrocero e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	Reino Unido	0	0	0	0	24.029	10.023
36069000	Ferrocero e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	África do Sul	0	0	686	890	0	0
36069000	Ferrocero e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	Uruguai	20.897	10.005	24.752	12.278	31.668	13.262
36069000	Ferrocero e outs.ligas pirofosfóricas, art.mat.inflamav	Venezuela	35	2	0	0	0	0

EXPORTAÇÃO - Sub-Posição - SH 6 dígitos: 280530 - Metais de terras raras, escândio e ítrio, mesmo misturados ou ligados entre si

Código SH8	Descrição do SH8	Descrição do País	01/2013 até 12/2013		01/2012 até 12/2012		01/2011 até 12/2011	
			US\$ de P1	Kg Líquido de P1	US\$ de P2	Kg Líquido de P2	US\$ de P3	Kg Líquido de P3
28053090	Outros metais de terras raras, escândio e ítrio	Alemanha	56.330	260	0	0	0	0