



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

**"Estudo cinético e termodinâmico da adsorção do neodímio
em resina de troca iônica"**



Autora: Rafaela Aparecida Pedro de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Cláudia Queiroz Ladeira

Março de 2020



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Rafaela Aparecida Pedro de Moraes

"Estudo cinético e termodinâmico da adsorção do neodímio em resina de troca iônica"

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais

Área de concentração: Processos de fabricação

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Cláudia Queiroz Ladeira

Ouro Preto, março de 2020

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

M827e Morais, Rafaela Aparecida Pedro de .
Estudo cinético e termodinâmico da adsorção do neodímio em resina
de troca iônica. [manuscrito] / Rafaela Aparecida Pedro de Morais. - 2020.
66 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientador: Prof. Dr. Versiane Albis Leão.

Coorientadora: Profa. Dra. Ana Claudia Queiroz Ladeira.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Adsorção. 2. Gomas e Resinas - Troca iônica. 3. Cinética química .
4. Termodinâmica - Isoterma. 5. Compostos de neodímio . I. Ladeira, Ana
Claudia Queiroz. II. Leão, Versiane Albis. III. Universidade Federal de Ouro
Preto. IV. Título.

CDU 62-5

Bibliotecário(a) Responsável: Maristela Sanches Lima Mesquita - CRB-1716



“Estudo cinético e termodinâmico da adsorção do neodímio em resina de troca iônica”

Autora: Rafaela Aparecida Pedro de Moraes

Dissertação defendida e aprovada, em 18 de março de 2020, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Versiane Albis Leão

Prof. Versiane Albis Leão (Doutor) – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Profª Sônia Denise Ferreira Rocha (Doutora)
Universidade Federal de Minas Gerais
(Participação por videoconferência)

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Profª Aparecida Barbosa Mageste (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Profª Ana Cláudia Queiroz Ladeira (Doutora) - Coorientadora
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
(Participação por videoconferência)

Certifico que a defesa realizou-se com a participação à distância dos membros Profª Sônia Denise Ferreira Rocha, Profª Aparecida Barbosa Mageste e Profª Ana Cláudia Queiroz Ladeira e que, depois das arguições e deliberações realizadas, cada participante a distância afirmou estar de acordo com o conteúdo do parecer da banca examinadora.

Versiane Albis Leão

Prof. Versiane Albis Leão
Presidente da Banca

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Versiane Albis Leão, pela orientação, paciência e pelo aprendizado adquirido.

À minha coorientadora, Prof^a. Ana Cláudia Queiroz Ladeira, pela contribuição ao trabalho.

Aos colegas do laboratório de Bio&Hidrometalurgia pelos momentos de discussão acadêmica e descontração, em especial à Bruna pelo companheirismo e ao Matheus pela amizade e apoio incondicional.

À minha mãe, que sempre esteve ao meu lado acreditando nos caminhos que escolhi, por sempre lembrar de mim em suas orações.

Aos amigos, pela companhia e incentivo nessa caminhada.

Ao apoio financeiro das agências de fomento FINEP, FAPEMIG, CNPq e à CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que não foram mencionados aqui, mas que me apoiaram, incentivaram e contribuíram para a conclusão dessa dissertação.

Muito Obrigada!

*“Se a educação sozinha não transforma a sociedade,
sem ela tampouco a sociedade muda.”*

Paulo Freire

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE NOTAÇÕES	ix
RESUMO	xi
1 INTRODUÇÃO.....	12
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Elementos de terras raras	16
3.1.1 O Neodímio	17
3.1.2 Processos hidrometalúrgicos aplicados a separação e purificação de ETR.....	18
3.2 Fenômeno de adsorção.....	20
3.2.1 Equilíbrio e isotermas de adsorção	21
3.2.2 Modelos de isotermas de adsorção	23
3.2.3 Cinética de adsorção.....	25
3.2.4 Parâmetros termodinâmicos	27
3.3 O processo de troca iônica	27
3.3.1 Resina de troca iônica.....	28
3.4 Estudos de adsorção.....	29
3.4.1 Estudos de adsorção de elementos de terras raras em resinas de troca iônica.....	29
3.4.2 Estudos envolvendo a adsorção do neodímio em adsorventes diversos.....	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Efeito do pH na adsorção do neodímio na resina IR120Na.....	43
4.2 Estudo dos parâmetros cinéticos relacionados à adsorção do Nd em resina de troca iônica	44
4.2.1 Efeito da velocidade de agitação	44
4.2.2 Efeito da concentração inicial de Nd e influência da massa do adsorvente	44
4.2.3 Efeito da temperatura	45
4.3 Ensaios de equilíbrio e determinação dos parâmetros termodinâmicos	45

4.3.1 Efeito da concentração inicial do neodímio na adsorção pela resina IR120Na e determinação dos parâmetros termodinâmicos.....	45
4.4 Descarte final das resinas carregadas utilizadas nos experimentos	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Efeito do pH na adsorção do Nd	47
5.2 Parâmetros cinéticos da adsorção do Nd pela resina IR120Na.....	48
5.2.1 Efeito da concentração inicial de Nd e da massa da resina	48
5.2.2 Efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção	50
5.2.3 Efeito da temperatura na adsorção do Nd.....	51
5.3 Aspectos de equilíbrio e determinação dos parâmetros termodinâmicos	54
5.3.1 Isotermas de adsorção.....	54
5.3.2 Parâmetros termodinâmicos	57
6 CONCLUSÕES	59
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1: Fluxograma dos ensaios experimentais.....	42
Figura 5.1: Efeito do pH na adsorção do Nd.....	47
Figura 5.2: a) Efeito da concentração inicial de Nd e do tempo de equilíbrio; b) Efeito da massa de resina.....	49
Figura 5.3: Efeito da velocidade de agitação na adsorção do Nd.....	51
Figura 5.4: Efeito da temperatura na adsorção do Nd.....	52
Figura 5.5: Diagrama de Arrhenius para o processo de adsorção do Nd na resina IR120Na no intervalo de temperatura entre 25°C e 70°.....	54
Figura 5.6: Isotermas de adsorção.....	56
Figura 5.7: Gráfico $\ln k_L$ versus $1/T$	57

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1:	Características gerais da adsorção física e química.....	21
Tabela III.2:	Parâmetros cinéticos dos estudos de adsorção de elementos de terras raras apresentados.....	37
Tabela III.3:	Dados das isotermas apresentados nos estudos de adsorção.....	39
Tabela III.4:	Parâmetros termodinâmicos apresentados nos estudos de adsorção.....	40
Tabela V.1:	Parâmetros cinéticos para a adsorção do Nd na resina 120Na, em diferentes temperaturas.....	53
Tabela V.2:	Parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir e Freundlich.....	55
Tabela V.3:	Dados termodinâmicos calculados para adsorção do neodímio na resina IR120Na.....	57

LISTA DE NOTAÇÕES

- C: constante relacionada à espessura da camada limite;
- C_0 : concentração inicial do adsorvato em solução;
- C_{eq} : concentração de equilíbrio de adsorvato em solução;
- ETRs: Elementos de terras raras;
- ETRLs: Elementos de terras raras leves;
- ETRPs: Elementos de terras raras pesados;
- HEVs: Veículos híbridos elétricos (“hybrid electric vehicle”);
- ICP-OES: espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (“Inductively coupled plasma optical emission spectrometry”)
- k_1 : constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem;
- k_2 : constante de velocidade da reação de pseudossegunda ordem;
- k_{ip} : constante de velocidade de difusão intrapartícula;
- m_{ads} : massa do adsorvente;
- NiMH: Níquel metal hidreto;
- pH: potencial de hidrogênio;
- q: quantidade de metal adsorvido num dado tempo;
- Q: carregamento alcançado em função do volume do adsorvente
- q_{eq} : carregamento alcançado em função da massa do adsorvente
- t: tempo de adsorção;
- V_{ads} : volume de solução do adsorvente hidratado;
- V_{sol} : Volume da solução;

ABSTRACT

The Rare Earth Elements (ETR) comprise the fifteen elements of the lanthanide series, as well as yttrium and scandium. Due to the increasing demand for high purity ETR and its compounds, the purification and separation of these elements has gained attention over the years. One of the most promising methods to separate, purify and concentrate the ETR is adsorption. In this work, tests were carried out to evaluate the influence of contact time and initial concentration on the adsorption of neodymium by the strongly acidic resin IR120Na. It was observed that after 90 minutes of testing, the loading of the adsorbent remained constant. The kinetic data adjusted better to the pseudo-first order model, with r^2 values greater than 0.978 and k between 0.0720 and 0.1309, and activation energy equal to 11.03kJ.mol⁻¹, determined in the range of 25°C - 70°C. The equilibrium data, at different temperatures, were described by the Langmuir isotherm and were used to estimate the values of ΔH_0 , 36.4kJ.mol⁻¹, and ΔS_0 , 129.8J.K⁻¹.mol⁻¹. Thus, the ΔG_0 values for the temperatures of 28°C, 40°C and 52°C were obtained, being respectively equal to -2.6kJ.mol⁻¹, -4.2kJ.mol⁻¹ and -5.7kJ.mol⁻¹. The negative values of ΔG_0 and ΔH_0 confirmed that the adsorption of the neodymium ion on the IR120Na resin is a spontaneous and endothermic process.

RESUMO

Os Elementos de Terras Raras (ETR) compreendem os quinze elementos da série de lantanídeos, bem como o ítrio e o escândio. Devido a demanda cada vez maior de ETR de alta pureza e de seus compostos, a purificação e separação destes elementos tem ganhado cada vez mais atenção ao longo dos anos. Um dos métodos mais promissores para separar, purificar e pré-concentrar os ETR é a adsorção. Nesta dissertação, foram realizados ensaios para avaliar a influência do tempo de contato e concentração inicial na adsorção de neodímio pela resina fortemente ácida IR120Na. Observou-se que após 90 minutos de ensaio, o carregamento do adsorvente se manteve constante. Os dados cinéticos se ajustaram melhor ao modelo de pseudoprimeira ordem, com valores de r^2 maiores que 0,978 e k entre 0,0720 e 0,1309, e energia de ativação igual a $11,03\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, determinada na faixa de 25°C - 70°C . Os dados de equilíbrio, em diferentes temperaturas, foram descritos pela isoterma de Langmuir e foram usados para estimar os valores de ΔH^0 , $36,4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e ΔS^0 , $129,8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Assim, os valores de ΔG^0 para as temperaturas de 28°C , 40°C e 52°C foram obtidos, sendo respectivamente iguais a $-2,6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-4,2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-5,7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os valores negativos de ΔG^0 e ΔH^0 confirmaram que a adsorção do íon neodímio na resina IR120Na é um processo espontâneo e endotérmico.

Palavras-chave: Adsorção; resina de troca iônica; cinética; isoterma; neodímio.

1 INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) compreendem toda a série dos lantanídeos, bem como o ítrio e escândio e podem ser encontrados em mais de 250 minerais diferentes tais como silicatos, haletos, carbonatos, fosfatos, entre outros (JHA et al., 2016; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Apesar do nome "terras raras", esses elementos são tão abundantes na crosta terrestre quanto os metais base e seu teor excede o de metais amplamente utilizados pela indústria, como chumbo, cobre, níquel e zinco. Porém, os ETR normalmente, não estão suficientemente concentrados para serem facilmente extraídos, reflexo de fatores geológicos, das limitações técnicas dos processos de tratamento na mineração e do processamento hidrometalúrgico (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Os ETR são cruciais em diversas aplicações devido às suas propriedades catalíticas, elétricas, magnéticas, ópticas e químicas. Estes metais e seus compostos são amplamente usados por setores tradicionais, incluindo metalurgia, petróleo, têxtil e agricultura. Eles também estão se tornando indispensáveis em setores de alta tecnologia, como carros híbridos, turbinas eólicas e lâmpadas fluorescentes compactas, televisores de tela plana, telefones celulares, unidades de disco, ímãs permanentes de alta resistência, catalisadores para refino de petróleo, aditivos metálicos e fósforos usados em *displays* eletrônicos, entre outros (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013; XIE et al., 2014).

Em algumas aplicações, um único ETR pode ser necessário, como o lantânio (La) usado em baterias de níquel-hidreto metálico; mas outras aplicações requerem uma mistura de ETR, por exemplo, neodímio (Nd) e praseodímio (Pr) para ímãs de terras raras e Eu (ou Tb) e Y para fósforo de terras raras (XIE et al., 2014).

Cerca de 120 milhões de toneladas de reservas de óxidos de terras raras estavam disponíveis no mundo em 2018 (USGS, 2019). Na década de 1950, a África do Sul, a Índia e o Brasil tinham minas de ETR em operação, e durante o período de 1960 a 1980, a mina de *Mountain Pass* na Califórnia tornou-se a maior produtora mundial desses elementos, encerrando suas operações em 2002. Posteriormente, a China iniciou a produção em grande escala, exportando

terras raras a baixo custo. (JHA et al., 2016; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013). Com aumento do consumo dos minerais de terras raras, o governo chinês limitou drasticamente a exportação de terras raras em até 35 mil toneladas, enquanto que a demanda anual de outros países atingiu 80 mil toneladas em 2015 (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

De acordo com o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), em 2018, a produção mundial de ETR girou em torno de 170 mil toneladas, sendo que a China foi o principal produtor, detendo aproximadamente 70,6% da produção. Os outros países que se destacaram na produção de ETR foram a Austrália e o Estados unidos, com 20 mil e 15mil toneladas produzidas, respectivamente. O Brasil produziu nesse mesmo ano mil toneladas desses elementos (0,6% da produção mundial) e possui, ao lado do Vietnã, a segunda maior reserva de terras raras no mundo, estimada em 22 milhões de toneladas (USGS, 2019).

A restrição do fornecimento desses elementos pela China, incentivou o desenvolvimento de novos projetos de mineração ou reabertura de minas antigas. Houve também incentivos à exploração mundial de depósitos de terras raras economicamente viáveis, bem como o desenvolvimento de recursos e tecnologias para atender as necessidades futuras desses metais. Além disso, muitos países estão investindo na reciclagem de ETR presentes em sucatas eletrônicas, resíduos industriais e produtos inutilizados (JHA et al., 2016).

Os principais processos empregados durante o tratamento hidrometalúrgico de recursos detentores de ETR incluem lixiviação, extração de solventes, adsorção em resinas de troca iônica e precipitação. A extração por solventes de ETR é amplamente utilizada na concentração e separação destes elementos. Entretanto, a extração por solventes perde eficiência à medida em que as soluções ficam diluídas e neste caso, o uso de resinas de troca e tecnicamente mais indicado. Durante o processo de troca iônica, diferentes resinas poliméricas podem ser empregadas para adsorver terras raras contidas em licores de lixiviação (KUMARI et al., 2016).

As resinas de troca iônica possuem uma matriz porosa, natural ou sintética, inerte, insolúvel em água e em solventes orgânicos, apresentando grupos trocadores iônicos que podem trocar seus íons móveis por íons do meio circundante (COLLINS et al., 2006; GUIMARÃES, 2010). Assim, para esse trabalho a resina IR120Na foi escolhida, devido à sua simplicidade e

facilidade de aplicação e por ser facilmente recuperada e reutilizada por operação de regeneração.

Diante desse contexto, o presente trabalho realizou estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção de neodímio na resina de troca iônica IR120Na. Tais estudos tornaram-se relevantes devido ao alto valor agregado do neodímio e pela necessidade de recuperar esse elemento de sucatas eletrônicas, resíduos industriais e produtos obsoletos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a aplicabilidade do uso da resina de troca iônica, IR120 Na, resina em gel do tipo fortemente ácida com matriz de estireno divinilbenzeno e grupo funcional sulfonato, na adsorção do neodímio em meio clorídrico.

2.2 Objetivos específicos

- I. Avaliar a influência do pH da solução no processo de adsorção do Nd pela resina IR120Na;
- II. Avaliar a influência das variáveis: (i) temperatura, (ii) agitação, (iii) massa de resina e (iv) concentração inicial do Nd no processo de adsorção, visando determinar as condições operacionais nas quais se obtém um maior carregamento nas resinas;
- III. Avaliar a cinética do processo de adsorção do Nd pela resina e determinar a energia de ativação do processo de adsorção;
- IV. Obter as isotermas e ajustá-las aos modelos de Langmuir e Freundlich, bem como determinar os parâmetros termodinâmicos do processo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Elementos de terras raras

O termo elementos terra raras (ETR) refere-se aos 15 elementos da tabela periódica com números atômicos de 57 a 71 (do lantânio ao lutécio), além do escândio e do ítrio, cujos números atômicos são 21 e 39, respectivamente (ABRÃO; ENGEL, 1994; CHEN, 2011).

Este grupo de metais é subdividido em elementos terras raras leves (ETRL) e elementos terras raras pesadas (ETRP). O lantânio (La), o cério (Ce), o praseodímio (Pr), o neodímio (Nd), o promécio (Pm), o samário (Sm), o európio (Eu) e o gadolínio (Gd) são ETRL. O ítrio (Y), o térbio (Tb), o disprósio (Dy), o hólmio (Ho), o érbio (Er), o túlio (Tm), o itérbio (Yb) e o lutécio (Lu) constituem ETRP (GOSEN et al., 2017). O ítrio (Y) é considerado ETRP em razão da similaridade de suas propriedades químicas e físicas com os elementos desse grupo. Já o escândio (Sc) não está incluso em nenhum desses grupos devido ao fato do seu raio iônico ser muito menor se comparado aos demais elementos (FERNANDEZ, 2017; JHA et al., 2016; JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

Os elementos terras raras são comparativamente tão abundantes na crosta terrestre quanto o cobre e chumbo e os metais preciosos, como ouro e prata, entre outros. Porém os ETR recebem esse nome porque, dada a tecnologia existente, geralmente, os teores não são elevados o suficiente para exploração econômica. Além disso, devido à semelhança em seus raios iônicos, o processo de separação dos ETR é de alta complexidade (FERNANDEZ, 2017; JHA et al., 2016).

Os ETR são essenciais para a sociedade moderna devido às suas diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, em componentes de computadores, dispositivos móveis, equipamentos medicinais e sistemas de produção de energia alternativa. Suas propriedades especiais tornam esses elementos de difícil substituição e, muitas vezes, indispensáveis em aplicações especializadas, como, por exemplo, "super ímãs" com alta densidade de fluxo magnético e resistência à desmagnetização (SIMONI et al., 2015).

Devido às suas propriedades únicas, estes metais são utilizados no desenvolvimento da chamada tecnologia verde; em muitos componentes de alta tecnologia, e materiais supercondutores resistentes à altas temperaturas, em baterias recarregáveis, carros híbridos, entre outros (GOLEV et al., 2014).

Segundo Tunsu et al. (2015), as recentes mudanças econômicas e políticas, além da necessidade de uma sociedade sustentável chamaram atenção para a recuperação de ETR de vários produtos em fim de vida. Entre os alvos, estão as baterias NiMH, produtos contendo fósforo (lâmpadas fluorescentes, CRT) e ímãs permanentes (HDD), que devido à sua ampla utilização, garantem a disponibilidade de materiais portadores de ETR como fontes de mineração urbana. Nestes dispositivos, estão presentes os elementos Nd, Dy, Eu, Y e Tb, considerados elementos críticos, e por isto são atraentes para a recuperação (reciclagem) dos metais citados. Assim a mineração urbana é uma fonte secundária de materiais críticos que minimizam parcialmente alguns dos problemas de oferta/demanda que foram associados recentemente aos ETR (TUNSU et al., 2015).

3.1.1 O Neodímio

Em 1885, Carl Auer von Welsbach, um químico austríaco, iniciou as investigações sobre o didímio. Naquela época, suspeitava-se que o didímio poderia não ser um elemento único, mas os esforços de separação química para sustentar a presença do novo elemento não tiveram êxito. Em 1886, Auer conseguiu obter duas frações do nitrato de amônio de didímio e ao investigá-las concluiu que as frações continham elementos diferentes, conhecidos atualmente como praseodímio (Pr) e neodímio (Nd) (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Gupta e Krishnamurthy (2005) descreveram uma série de aplicações das terras raras. Com relação ao neodímio, destacaram as aplicações primárias, que incluem lasers, coloração e tingimento de vidro e ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Algumas destas aplicações apresentadas por esses autores são descritas a seguir:

- ✓ O magneto baseado em neodímio foi introduzido pela primeira vez em 1982 pela *Sumitomo Specialty Metals* (Japão) e *General Motors* (EUA) e comercializado em 1986. É amplamente utilizado na indústria automotiva em motores de partida, sistemas

de freio e ajustadores de assento. E também é utilizado em componentes de unidades de disco de computadores.

- ✓ O neodímio tem uma banda de absorção óptica centrada em 580 nm, que é muito próxima do nível máximo de sensibilidade do olho humano, tornando-o útil em lentes de proteção para óculos de solda.
- ✓ É também usado em monitores CRT para aumentar o contraste entre as cores vermelho e verde. É altamente valorizado na fabricação de vidro por dar coloração roxa ao mesmo.
- ✓ O neodímio está presente em muitas formulações de titanato de bário (BaTiO_3), sendo empregado como revestimento dielétrico e em capacitores multicamadas essenciais para equipamentos eletrônicos.
- ✓ Os *lasers* de estado sólido de granada de ítrio e alumínio (YAG) dopados com neodímio são empregados em várias aplicações médicas, em soldagem e no processamento de materiais.

3.1.2 Processos hidrometalúrgicos aplicados a separação e purificação de ETR

Os metais terras raras, após cominuição, são geralmente submetidos a métodos de flotação, separação magnética ou gravítica para produzir concentrados que em seguida passam por processamento hidrometalúrgico com intuito recuperar metais ou compostos de ETR (XIE et al., 2014). Os processos hidrometalúrgicos têm diversas vantagens na separação dos ETR presentes em recursos minerais ou sucatas, especialmente quando se trata da recuperação destes elementos de forma individual. Os processos hidrometalúrgicos permitem trabalhar com fontes de baixo teor e complexas, em que muitos contaminantes se encontram presentes e os produtos tem alta pureza. As desvantagens são o consumo de grandes quantidades de reagentes e a geração de grandes volumes de efluentes, que requerem processamento adicional (TUNSU et al., 2015).

Os dois principais conjuntos de operações unitárias usadas no processamento hidrometalúrgico de ETR são a transferência de metais da matriz sólida para uma fase aquosa (lixiviação) e a separação dos íons de ETR das impurezas presentes na solução. Podem ser necessárias etapas adicionais, como pré-concentração dos ETR na solução lixiviada, seguida da separação desses elementos (TUNSU et al., 2015). Os processos comumente empregados variam desde a

lixiviação ácida com H_2SO_4 , HCl , HNO_3 até a lixiviação básica, utilizando NaCl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (KUMARI et al., 2016). Em se tratando da etapa de separação dos ETR em solução aquosa, comumente podem ser empregadas três diferentes processos, sendo eles: extração por solvente, precipitação e troca iônica (TUNSU et al., 2015). Salienta-se que o foco do presente trabalho é o processo de troca iônica.

O valor comercial dos ETR está atrelado ao grau de pureza dos seus compostos. Tendo em vista que estes elementos apresentam propriedades físicas e químicas muito semelhantes, torna-se necessário a busca por métodos que sejam eficazes, ambientalmente amigáveis e visem à sua separação. Assim, a separação dos íons ETR em solução pode ser obtida usando extração por solventes e adsorção em resina de troca iônica. Em ambos os casos, a base para a separação é a transferência dos íons metálicos de uma fase aquosa para uma fase orgânica. Em geral, o primeiro passo da separação consiste na separação dos íons ETR de outros íons metálicos em solução via extração por solventes, a qual é utilizada após a redissolução de ETR previamente precipitados ou após a etapa de lixiviação direta dos minérios ou concentrados (KUMARI et al., 2016; TUNSU et al., 2015).

A extração por solventes de ETR pode ser conduzida em misturadores-decantadores (*mixer-settlers*) e em colunas de extração, em um processo de separação por contracorrente. Ambos os equipamentos permitem vários estágios de separação - um aspecto importante quando se trata de obter uma eficiente separação dos íons ETR de outras espécies iônicas presentes na solução. Neste processo, as fases aquosa e orgânica são alimentadas em contracorrente e os volumes das fases são constantes. A separação dos ETR em elementos individuais e sua purificação, no entanto, geralmente requer um alto número de estágios de separação (TUNSU et al., 2015).

Em se tratando de lixívia contendo baixa concentração de metais de terras raras, diferentes resinas de troca iônica, catiônicas ou aniônicas, são empregadas. Nesse caso, o processo é realizado de modo contínuo em coluna. A solução purificada, obtida após a separação, é posteriormente processada para produzir produtos de interesse industrial (KUMARI et al., 2016).

De acordo com *US Department of Energy* (2009), a indústria normalmente requer ETR de pureza elevada, por exemplo 99,999%, no caso de fósforos de lâmpadas fluorescentes. Tais valores são geralmente alcançadas usando técnicas de adsorção em resinas de troca iônica. Embora possa ser alcançada pureza muito alta, esta técnica raramente é usada na separação inicial dos ETR, devido aos custos elevados e à dificuldade no aumento de escala. Por essas razões, esse método é adequado principalmente para as etapas de purificação e refino dos ETR (TUNSU et al., 2015).

3.2 Adsorção

Devido à demanda cada vez maior de compostos de alta pureza contendo ETR, a purificação desses elementos tem ganhado cada vez mais atenção ao longo dos anos. Um dos métodos utilizados para separar, purificar e pré-concentrar os ETR é a adsorção, pois trata-se de uma técnica simples de alta eficiência e ampla aplicação (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016).

A adsorção é um fenômeno de superfície extensamente utilizado na separação de substâncias contidas em fases fluidas (gases ou líquidos) (WORCH, 2012). O processo de adsorção pode ser um método efetivo, econômico e eficaz para a separação de elementos de terras raras. A separação é influenciada pelo tempo de contato entre os elementos e o adsorvente, pela quantidade de adsorvente, concentração inicial dos elementos, pH, temperatura da solução, entre outros (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016).

O fenômeno de adsorção é explicado pela presença de forças de atração na superfície da fase sólida, região em que ocorrerá a concentração do adsorvato até a saturação da superfície (GURGEL, 2007; ORTIZ, 2000). A adsorção pode ser classificada como adsorção física ou adsorção química (REYNOLDS; RICHARDS, 1995). Em ambos os casos, as forças moleculares de atração entre o soluto e o adsorvente são maiores do que as forças de atração entre o soluto e o solvente. Desta forma, o soluto será adsorvido na superfície do adsorvente (ORTIZ, 2000; REYNOLDS; RICHARDS, 1995).

A adsorção física ocorre principalmente devido a forças intermoleculares do tipo *Van der Waals*, além de ser um fenômeno reversível, caracterizado pela formação de mono ou

multicamadas de adsorvato sobre a superfície adsorvente. O calor de adsorção é da ordem de 5 a $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, diferente do associado à adsorção química, que apresenta valor superior a $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A adsorção química envolve uma reação química entre o adsorvente e o adsorvato e é geralmente irreversível, sendo que a fase adsorvida forma uma monocamada sobre a superfície do sólido (ORTIZ, 2000). Um resumo das características da adsorção física e da adsorção química está apresentado na Tabela III.1.

Tabela III.1: Características gerais da adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (duas ou três vezes menor que o calor latente de evaporação).	Alto calor de adsorção (duas ou três vezes maior que o calor latente de evaporação).
Não específica.	Altamente específica.
Monocamada ou multicamada.	Apenas monocamada
Não há dissociação das espécies adsorvidas.	Pode envolver dissociação.
Significante apenas em temperaturas relativamente baixas.	Possível em uma ampla faixa de temperatura.
Rápida, reversível.	Pode ser lenta e irreversível.
Sem transferência de elétron apesar de que a polarização do adsorvato possa ocorrer.	Transferência de elétron conduz à formação de ligação química entre o adsorvato e à superfície.

Fonte: Adaptado de Droguett, (1983).

3.2.1 Equilíbrio e isothermas de adsorção

O conhecimento dos dados de equilíbrio é uma das ferramentas utilizadas nas análises dos processos de adsorção. Dessa forma, a capacidade do material adsorvente em concentrar substâncias em sua superfície é uma das características mais importantes que deve ser avaliada em estudos de adsorção (ROCHA, 2014).

O equilíbrio de adsorção é estabelecido quando uma fase contendo o adsorvato for mantida em contato com o adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ou gasosa permaneça constante. Quando o sistema atinge o estado de equilíbrio, é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente nas condições experimentais selecionadas (FOO; HAMEED, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

Segundo Tran et al. (2017), o carregamento na fase sólida, em sistema batelada, pode ser expresso em função da massa do adsorvente, como pode ser visto na equação (3.1).

$$q = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{m_{ads}} \right) \times V_{sol} \quad (3.1)$$

Em que: q é o carregamento alcançado por grama de adsorvente; C_0 (mg/L) e C_{eq} (mg/L) são, respectivamente, a concentração inicial e de equilíbrio de adsorvato em solução; e V_{sol} (L) corresponde ao volume da solução e m_{ads} (g) é a massa do adsorvente.

O carregamento pode ser também expresso em função do volume do adsorvente como apresentado na equação (3.2):

$$q = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{V_{ads}} \right) \times V_{Sol} \quad (3.2)$$

Em que: V_{ads} (L) corresponde ao volume do adsorvente na sua forma hidratada.

Outra forma de expressar o carregamento é em função da porcentagem de adsorvato removido da solução, calculado pela equação (3.2) (TRAN et al., 2017).

$$\%_{Remoção} = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

No processo de adsorção, quando as moléculas de soluto entram em contato com o adsorvente, parte delas é adsorvida e outra retorna para a solução (dessorção). Inicialmente, a velocidade de adsorção é maior, visto que os sítios do adsorvente ainda não estão ocupados. Com o passar do tempo essa taxa decai, em razão do preenchimento desses sítios pelos íons do soluto, ao mesmo tempo que a taxa de dessorção aumenta. O equilíbrio é atingido entre os processos de adsorção e dessorção quando a velocidade com que os íons transferidos para o sólido é igual a velocidade de eluição dos íons (BANSAL; GOYAL, 2005).

As curvas que mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase aquosa e a concentração do mesmo retido nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura recebem o nome de isotermas de adsorção (CUSSLER, 1997).

As isotermas de adsorção possuem, como função principal, apresentar a distribuição no equilíbrio de um soluto entre as duas fases envolvidas no processo, líquido-sólido ou gás-

sólido, e são obtidas por meio de ensaios realizados em condições experimentais constantes, como por exemplo temperatura e pH. As condições no sistema de adsorção devem ser cuidadosamente controladas no valor especificado durante todo o período de contato até que o equilíbrio de adsorção seja alcançado (TRAN et al., 2017).

Experimentalmente, as isotermas são obtidas adicionando uma determinada massa ou volume de adsorvente a uma série de soluções com diferentes concentrações iniciais do adsorvato. Ao se atingir o equilíbrio de adsorção, tem-se a concentração final do soluto na solução aquosa e será possível calcular o carregamento alcançado pelo adsorvente usando a equação (3.1), bem como construir gráficos de carregamento do adsorvente *versus* concentração de equilíbrio na solução (GUIMARÃES, 2010; NASCIMENTO et al., 2014; TRAN et al., 2017).

O formato da isoterma possibilita fazer previsões sobre o comportamento da fase sólida, quando em contato com a fase líquida e estabelecer o tipo de interação estabelecido entre o adsorvato e o adsorvente (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; BHARATHI; RAMESH, 2013; GUIMARÃES, 2010).

Processos de adsorção que resultam em isotermas lineares, indicam que a relação entre o carregamento alcançado pelo adsorvente e a concentração de equilíbrio do soluto em solução é constante. No caso de processos de adsorção favoráveis ou extremamente favoráveis, observam-se altos valores de carregamento para baixas concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. O processo de adsorção será irreversível quando a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente for muito alta e as interações entre eles muito fortes, e neste caso a concentração de soluto no adsorvente independe da concentração de equilíbrio do mesmo na solução. A isoterma de adsorção desfavorável é representada por um baixo carregamento mesmo para altas concentrações do adsorvato na fase líquida, indicando uma menor afinidade do soluto pelo adsorvente em relação à solução (GUIMARÃES, 2010; MOREIRA, 2008; NASCIMENTO et al., 2014).

3.2.2 Modelos de isotermas de adsorção

Os modelos de equilíbrio são equações matemáticas que buscam descrever o comportamento dos adsorvatos durante o processo de adsorção. A correlação matemática, que constitui um

papel importante para a análise de modelagem, projeto operacional e prática aplicável dos sistemas de adsorção, é geralmente representada pela expressão gráfica da fase sólida em relação à sua concentração residual. Seus parâmetros físico-químicos, juntamente com as premissas termodinâmicas, fornecem uma visão do mecanismo de adsorção, propriedades da superfície e também o grau de afinidade dos adsorventes. Portanto, é importante estabelecer a correlação mais apropriada das curvas de equilíbrio para otimizar a condição para projetar sistemas de adsorção (CRINI; BADOT, 2008; FOO; HAMEED, 2010).

Foo e Hameed (2010) e Tran et al. (2017) descreveram uma variedade de modelos de isotermas de equilíbrio que foram estudados ao longo dos anos. O presente trabalho ateu-se às equações de Langmuir e Freundlich por serem as mais comumente utilizadas e têm se mostrado eficientes em pesquisas que envolvem a adsorção de metais presentes em soluções aquosas.

Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir, representada matematicamente pela equação 3.3, foi desenvolvida assumindo que há um número fixo de sítios de adsorção disponíveis no adsorvente, de forma uniforme, isolada e com igual afinidade pelo adsorvato (REYNOLDS; RICHARDS, 1995). De acordo com esse modelo, os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, resultando na formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas e saturação do adsorvente. Assume-se também nesse modelo que a adsorção é reversível (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; BHARATHI; RAMESH, 2013).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.4)$$

Na equação 3.4, q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente; C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) é a concentração do adsorvato no equilíbrio; q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) é a concentração do adsorvato no adsorvente, e K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) é uma constante relacionada à afinidade entre um adsorvente e o adsorvato.

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve a adsorção em multicamadas em superfícies heterogêneas, podendo ser aplicada a sistemas não ideais (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016). Diante dos ajustes dos dados experimentais à equação 3.5, é possível obter informações sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente (BILGILI, 2006).

$$q_e = K_F C_e^n \quad (3.5)$$

Na equação 3.5, K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$) é a constante de Freundlich e n (adimensional) é o parâmetro de intensidade de Freundlich.

3.2.3 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos são ferramentas úteis para definir as melhores condições para o processo de adsorção. Por meio deles, é possível avaliar a evolução de uma reação, descrever o mecanismo de adsorção e a etapa controladora do processo, bem como estabelecer o tempo de residência necessário para que o adsorvente atinja sua total saturação (ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016; GUIMARÃES, 2010).

Segundo Guimarães (2010), o processo de adsorção compreende as seguintes etapas:

- I. Transferência do adsorvato presente na solução até a camada limite;
- II. Difusão do adsorvato na camada limite;
- III. Difusão do adsorvato nos poros do adsorvente;
- IV. Adsorção ou troca iônica nos sítios de adsorção.

A primeira etapa e a segunda etapa são relativamente rápidas, observando-se baixa resistência à transferência de massa, dependendo da homogeneidade e agitação do sistema. Por outro lado, a terceira etapa costuma ser a mais lenta, e conseqüentemente a etapa controladora, a qual determina a velocidade global do processo de adsorção (GUIMARÃES, 2010).

Modelos que descrevem a cinética de adsorção podem ser encontrados por exemplo, nos trabalhos de Qiu et al. (2009) e Tran et al. (2017). Os modelos mais simples e amplamente

aplicados para descrever a cinética de adsorção em fase aquosa são os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

A equação geral que descreve a cinética de adsorção é apresentada na equação (3.6):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_t - q_\infty)^a \quad (3.6)$$

A cinética de pseudoprimeira ordem é observada para $a = 1$, produzindo a equação (3.7) após a integração para as condições de contorno $t = 0$ até $t = t$ e $q_t = 0$ até $q_t = q_t$. O termo q_∞ é um parâmetro ajustável e k_1 é a constante de velocidade.

$$q_t = q_\infty(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.7)$$

Ao assumir $a = 2$, a equação cinética de pseudossegunda ordem é obtida e, após a integração para as condições de contorno $t = 0$ para $t = t$ e $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, a equação 3.8 pode ser escrita, em que k_2 é a constante de velocidade.

$$q_t = \frac{k_2 q_\infty^2 t}{1 + k_2 q_\infty t} \quad (3.8)$$

Outro parâmetro importante é a energia de ativação. Sua magnitude fornece o tipo de controle cinético, podendo ser físico ou químico, sendo que na faixa de 5 a 40kJ.mol⁻¹ indicam controle por transferência de massa e na faixa de 40 a 800kJ.mol⁻¹ sugerem controle químico. A constante de velocidade, alcançada em diferentes temperaturas, é utilizada para determinar a energia de ativação (E_a), de acordo com a equação de Arrhenius (CRINI; BADOT, 2008; NOLLET et al., 2003):

$$k = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.9)$$

Em que: k_0 é o fator de frequência (adimensional); T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹).

3.2.4 Parâmetros termodinâmicos

As características de adsorção em condições de equilíbrio podem ser expressas por parâmetros termodinâmicos, tais como a variação da energia livre de Gibbs (ΔG), de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS) (CRINI; BADOT, 2008).

Os parâmetros ΔG , ΔH e ΔS podem ser calculados com o auxílio das equações (3.10) e (3.11). Segundo Nollet et al (2003), a temperatura e pressão constantes, o valor de ΔG é o critério fundamental de espontaneidade do processo.

$$\ln k_{eq} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.10)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.11)$$

A adsorção é um processo espontâneo, portanto, acompanhado por uma diminuição da energia livre do sistema. Além disso, se os valores de entalpia forem negativos, observa-se a liberação de energia no decorrer do processo, sendo este classificado como exotérmico. Se houver absorção de energia, os valores de entalpia serão positivos e o processo será classificado como endotérmico. A variação da entropia informa sobre a acessibilidade do adsorvato à superfície do adsorvente. Quando os valores de ΔS^0 são positivos, ao aumentar a temperatura, observa-se um aumento na cobertura da superfície do adsorvente pelo adsorvato. Se os valores forem negativos, o aumento da temperatura levará a uma diminuição da cobertura da superfície do adsorvente pelo adsorvato (ATKINS, P. W.; JONES, 2001).

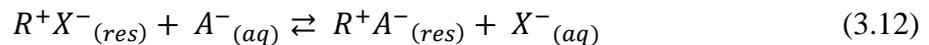
3.3 O processo de troca iônica

O fenômeno de troca iônica consiste na troca de íons entre um sólido iônico e uma solução aquosa, sendo que o balanço de cargas deve ser respeitado. Um sólido pode trocar seus cátions ou ânions e, conseqüentemente, é chamado de trocador catiônico ou aniônico, respectivamente. Os íons substituíveis são chamados contra-íons (GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, 1990; REYNOLDS; RICHARDS, 1995).

Os primeiros materiais trocadores iônicos utilizados comercialmente foram as zeólitas. Esses minerais possuem uma carga líquida negativa em sua superfície que é equilibrada por cátions trocáveis adsorvidos. No decorrer do tempo, as zeólitas foram sendo substituídas por resinas poliméricas sintéticas, que possuem uma capacidade de troca iônica muito mais elevada (REYNOLDS; RICHARDS, 1995).

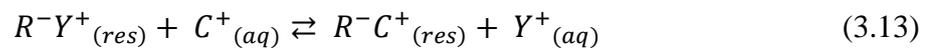
Quando um trocador iônico é colocado em contato com uma solução aquosa, ocorre a troca dos contra-íons de acordo com as equações 3.12 e 3.13.

Trocador aniônico:



Em que: R^+ , X^- e A^- representam a resina de carga positiva, o contra-íon adsorvido e o íon presente na solução aquosa, respectivamente.

Trocador catiônico:



Em que: R^- , Y^+ e C^+ representam a resina de carga negativa, o contra-íon adsorvido e o cátion presente na solução aquosa, respectivamente.

3.3.1 Resina de troca iônica

As resinas de troca iônica são constituídas por uma matriz porosa polimérica, insolúvel em água e em solventes orgânicos. A resina passa por etapas de polimerização e funcionalização, que conferem à mesma diferentes propriedades que irão determinar seu comportamento e sua aplicação (GUIMARÃES, 2010).

Com objetivo de promover a troca de cátions, faz-se necessária a funcionalização da matriz polimérica com grupos capazes de se carregarem negativamente. Os grupos funcionais adicionados são sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$), fosfônico ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) ou carboxílico ($-\text{COOH}$), dos quais o primeiro é fortemente ácido e os demais fracamente ácidos. Já nas resinas de troca aniônica, são adicionados grupos capazes de se carregarem positivamente; para isso utiliza-se uma amina

terciária que gera um grupo funcional fortemente básico, enquanto ao se utilizar uma amina secundária, obtém-se um grupo funcional fracamente básico. No caso em que se faz necessário uma separação seletiva de metais de transição em aplicações específicas na indústria hidrometalúrgica, utilizam-se resinas quelantes (GUIMARÃES, 2010). As resinas fracamente ácidas e básicas não devem ser usadas em contato com soluções cujos pH sejam inferiores a 4 e superiores a 9, respectivamente, uma vez que não são ionizadas nestas condições (GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, 1990).

3.4 Estudos de adsorção

3.4.1 Estudos de adsorção de elementos de terras raras em resinas de troca iônica

A seguir, serão apresentados alguns trabalhos que investigaram o uso de diferentes tipos de resinas de troca catiônica, aniônica ou quelante na adsorção dos elementos terras raras.

Dave et al. (2010) utilizaram a resina Amberlite XAD-4, quimicamente modificada com “monoaza dibenzo 18-crown-6 ether”, para investigar a separação de Nd, La e Sm. A adsorção máxima dos íons na resina foi observada em pH igual a 4,5 e suas capacidades de adsorção, para La, Nd e Sm, foram de 0,066mmol/g, 0,062mmol/g e 0,055mmol/g, respectivamente. O tempo médio de carregamento necessário para atingir 50% de adsorção foi inferior a 10 min, para os três elementos, indicando fácil acesso dos íons metálicos aos sítios de adsorção. O HCl na concentração de 2mol/L foi usado como agente de eluição dos elementos ao longo dos experimentos. Para o experimento em coluna, o processo de adsorção foi conduzido com 50mL de solução a uma concentração igual a $1,5 \times 10^{-4}$ mol/L de cada metal e fluxo igual a 1,0mL/min. Durante a eluição dos íons metálicos, Nd e Sm foram eluídos primeiro da coluna e depois o La, sendo que uma separação completa de Nd de Sm, na coluna, não pôde ser alcançada.

Kaur e Agrawal (2005) sintetizaram o agente quelante “bis-2[(O-carbometoxi)fenoxi]etilamina” que foi ligado a resina XAD-4, de matriz de poliestireno, para a adsorção de La, Nd e Sm. A resina foi utilizada para a separação cromatográfica das misturas La e Nd, Nd e Sm. A capacidade de adsorção aumentou acentuadamente e aproximou-se do valor limite (em pH 5,5) de aproximadamente 0,57mmol/g, 0,62mmol/g e 0,67mmol/g para La, Nd e Sm, respectivamente. Para análise do efeito da concentração do eluente, uma série de

soluções contendo 2,5mmol/L dos íons metálicos foram carregadas na resina, em coluna e pH 5,0, seguidas de eluição com 20ml de solução de HCl com concentração variável (0,1mol/L a 2,0 mol/L). Uma recuperação completa (99%) de íons metálicos foi alcançada com HCl, 2mol/L. Uma boa separação de La e Nd, Nd e Sm foi alcançada quando o fluxo do eluente foi mantido em 0,25mL/min. Os autores investigaram a reutilização da resina que foi submetida a vários ciclos de carregamento e eluição e concluíram que o uso múltiplo da coluna de resina era viável.

Xiong et al. (2009) estudaram a adsorção e dessorção do íon Er(III) na resina D113-III (grupo funcional ácido carboxílico). Estudos de adsorção foram realizados para vários valores de concentração do íon Er(III), pH, tempo de contato e temperatura. A adsorção foi fortemente dependente do pH do meio, com carregamento crescente à medida em que o pH passou de 3,45 para 6,75. O maior carregamento, alcançado à 25°C, foi de 250mg/g, para pH inicial 6,04, ao final de 22 horas de ensaio. Os dados de adsorção se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem (k_1 entre $0,0003\text{min}^{-1}$ e $0,0009\text{min}^{-1}$) e os dados de equilíbrio, a equação de Langmuir. Os valores de ΔG^0 (-18,80 kJ/mol, -22,35 kJ/mol e -25,90kJ/mol) e ΔH^0 (83,3kJ/mol), indicaram que a adsorção do íon Er(III) na resina D113-III foi espontânea e de natureza endotérmica.

Xiong et al. (2011) estudaram a adsorção e dessorção de Nd na resina D113-III (grupo funcional ácido carboxílico). O pH da solução aquosa foi um parâmetro importante no processo de adsorção, uma vez que os resultados mostraram que a condição de adsorção mais favorável era em pH 6,9. Esse pH foi mantido em todos os outros experimentos. O processo de adsorção chegou ao equilíbrio em 60h. A resina exibiu uma alta adsorção de Nd, isto é 232,56mg/g, a 25°C. A influência do tempo de contato na adsorção dos íons foi investigada nas temperaturas de 15°C, 25°C e 35°C. Os resultados mostraram que a adsorção aumentou no decorrer do tempo de contato entre a resina e os íons Nd(III), sendo a adsorção máxima observada após 60h, visto que até esse tempo o equilíbrio não foi atingido. Os dados de adsorção ajustaram-se bem ao modelo cinético de pseudossegunda ordem (k_2 entre $8,45 \times 10^{-6}\text{g/mg.min}$ e $5,30 \times 10^{-6}\text{g/mg.min}$). No estudo de eluição, utilizou-se 50mL de uma solução de HCl 1mol/L e o processo de dessorção completou-se em 8 h.

Yao (2010) selecionou a resina D151 (grupo funcional ácido carboxílico), macroporosa, para estudar a adsorção de íons Ce(III). Foi analisada a influência do tempo de contato, da concentração inicial de Ce(III), do pH inicial da solução e da temperatura na adsorção do metal. Os resultados mostraram que a melhor condição de adsorção foi alcançada em pH igual a 6,50 em meio tamponante (HAc-NaAc). No equilíbrio, a capacidade máxima de adsorção de Ce foi de 392mg/g de resina, a 25°C. A adsorção pôde se descrita tanto pela isoterma de Langmuir como pela isoterma de Freundlich. O cálculo dos parâmetros termodinâmicos mostrou que o valor de ΔS^0 foi igual a 91,34J/mol.K enquanto ΔH^0 atingiu 7,07kJ/mol, ou seja, revelando um processo endotérmico e a diminuição da energia livre de Gibbs (-19.24kJ/mol, -20.15kJ/mol, -21.06kJ/mol) confirmou a espontaneidade do processo. Foi possível eluir 100% do Ce adsorvido na resina utilizando solução de HCl 0,5mol/L.

Xiong et al. (2012) investigaram a adsorção do Pr em diferentes valores de pH, temperatura e tempo de contato, por meio de ensaios em batelada e coluna, na resina D72 (grupo funcional ácido sulfônico). Os resultados mostraram que o carregamento dos íons foi fortemente dependente do pH e a condição de adsorção mais favorável foi em pH igual a 3,0. Estudos cinéticos mostram que o processo de adsorção obedeceu a equação de pseudossegunda ordem (k_2 entre $7,85 \times 10^{-3}$ g/mg e $5,27 \times 10^{-3}$ g/mg) e o equilíbrio de adsorção foi modelado usando a isoterma de Langmuir (K_L entre 0,034 e 0,052). A capacidade máxima de adsorção de Pr(III) foi estimada em 294mg/g, a 25°C. A energia de ativação encontrada pelos autores foi igual a 14,71kJ/mol e os parâmetros termodinâmicos ($\Delta H^0=8,89$ kJ/mol, $\Delta G^0=-38,80$ kJ/mol e $\Delta S^0=100$ J/K.mol) indicaram natureza endotérmica do processo de adsorção, enquanto a diminuição do ΔG confirmou a natureza espontânea do processo. O Pr pôde ser completamente eluído, usando solução de HCl (1,0mol/L) -NaCl (0,5mol/L) e a resina D72 pode ser regenerada e reutilizada.

Negrea et al. (2019) estudaram a adsorção do íon Nd(III) na resina Amberlite XAD7, quimicamente modificada com tioureia. A capacidade máxima de adsorção (11,75mg/g) foi alcançada em pH 6. Os dados cinéticos obtidos nos experimentos, realizados em temperatura entre 25°C e 45°C, foram descritos pelo modelo de pseudossegunda ordem, com k_2 variando entre 483g/(mg/min) e 598g/(mg/min). Nos estudos de equilíbrio, os dados se ajustaram bem ao modelo de Langmuir. Os resultados experimentais mostraram que a adsorção do Nd na

resina Amberlite XAD7 modificada era um processo endotérmico ($\Delta H^0 = -49,99 \text{ kJ/mol}$) e com ΔG^0 entre $-14,20 \text{ kJ/mol}$ e $-10,16 \text{ kJ/mol}$.

Alguns pesquisadores, que estudaram a viabilidade do uso de resina de troca iônica na separação de ETR, não realizaram estudos cinéticos e/ou termodinâmicos. Tais estudos são citados a seguir para exemplificar aplicações de outras resinas de troca iônica na adsorção de ETR.

Radhika et al. (2012) investigaram a separação de gadolínio de outros elementos de terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb e Lu), todos com concentração em solução igual a 25 mg/L , utilizando a resina Tulsion CH-93 (grupo funcional ácido aminofosfônico). Os autores relataram que a porcentagem de extração de Gd em meio contendo ácido fosfórico diminuiu com o aumento da concentração do ácido, ou seja, de 93% ($0,05 \text{ mol/L}$) para $7,2\%$ (3 mol/L). Entre os vários eluentes estudados, o percentual máximo de remoção (76%) foi obtido com HCl e H_2SO_4 (2 mol/L). As porcentagens de extração dos elementos de terras raras utilizando $0,05 \text{ mol/L}$ de H_3PO_4 foi de $92,1\%$ para o Sm e 100% para o Lu. Para concentração de $0,3 \text{ mol/L}$ a 3 mol/L do ácido, os elementos foram extraídos como dois grupos: (i) terras raras leves (La, Ce, Pr, Nd), Sm e Gd e (ii) terras raras pesadas (Yb e Lu). Utilizando 2 mol/L do ácido fosfórico, as porcentagens de extração de Lu e Yb do segundo grupo foram $76,2\%$ e $75,1\%$ respectivamente. Neste mesmo trabalho, também foi estudada a separação de gadolínio de outras terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Yb e Lu), a 25 mg/L cada, usando a resina Tulsion CH-90 (ácido iminodiacético). A separação foi alcançada utilizando soluções de ácido fosfórico entre $0,1 \text{ mol/L}$ a $0,14 \text{ mol/L}$ e resultou em um grupo contendo ETRL (La, Ce, Pr, Nd e Sm) e um segundo com os elementos Lu e Yb e outro de ETRP, incluindo o gadolínio.

Nagaphani et al. (2010) analisaram a extração de uma mistura de sete elementos de terras raras pesadas (Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb e Lu) a partir de soluções de ácido fosfórico, utilizando as resinas Tulsion CH-96 (grupo funcional ácido fosfínico) e T-PAR (grupo funcional ácido fosfórico). Os tempos de equilíbrio de 4h e 6h foram adequados para o carregamento das resinas Tulsion CH-96 e T-PAR, respectivamente. O efeito da concentração de H_3PO_4 de $0,5 \text{ mol/L}$ a 5 mol/L na fase aquosa contendo 25 mg/L de cada metal, na adsorção pela resina Tulsion CH-96 indicou que a porcentagem de extração dos metais diminuiu com o aumento da concentração de ácido para qualquer massa de resina. Nas condições experimentais estudadas, a variação de

temperatura (30°C para 70°C) e a concentração de metal não tiveram efeitos sobre os fatores de separação dos ETRPs pela resina T-PAR, mas afetaram marginalmente tal parâmetro para a resina Tulsion CH-96. Segundo os autores, os resultados poderiam ser aplicados para separar Tb/Dy de soluções de ácido fosfórico contendo Lu e/ou Yb, usando Tulsion CH-96. A resina T-PAR precisaria, segundo os autores de modificações para obter melhores fatores de separação de ETRPs.

Pinto e Martins (2001) estudaram a separação de ítrio de outros elementos de terras raras (Yb, Er, Tb, Dy e Ce) adsorvidos na resina polimérica de troca catiônica, IR-120 (funcionalidade ácido sulfônico), através da eluição eletrolítica da resina carregada em meio cloreto. Para isso, utilizaram um ânodo e cátodo ligados a uma fonte de energia de uma célula de eletrólise. A resina foi carregada com licor de lixiviação. Foi observado que não houve deposição de ítrio e terras raras no cátodo da célula de eletrólise. As condições experimentais ótimas, determinadas por procedimentos estatísticos, foram temperatura de 53°C, densidade de corrente igual a 32,6 A/m² e 417g/L de HCl na solução para recuperação máxima do ítrio (22,5%). Para eluição máxima de európio (49%), os parâmetros foram 60°C, 32,6A/m² e 11,42mol/L de HCl. A máxima recuperação de térbio (35,3%) e de disprósio (56%) puderam ser alcançadas nas seguintes condições: 52°C, 1,08A/m² e 11,04mol/L de HCl. Os autores concluíram que a contribuição de eluição química para a recuperação dos elementos por eletroeluição foi insignificante.

Zhu e Chen (2011) prepararam uma resina de troca aniônica contendo o grupo funcional “N-metilimidazólio” em forma de NO₃⁻ (RNO₃), que foi utilizada para adsorção de Ce(IV) em meio nítrico. A adsorção aumentou com o aumento do tempo de contato entre a resina e a solução contendo Ce(IV) e o equilíbrio de adsorção foi obtido em 180 min. Uma pequena quantidade de Ce(IV) foi reduzido a Ce(III) pela resina e o aumento do tempo de contato elevou o percentual de redução do Ce(IV). Aumentando a concentração de HNO₃ de 0mol/L para 3mol/L, a adsorção de Ce(IV) diminuiu 44,4%. A adição de NaNO₃ diminuiu a adsorção de Ce(IV) na resina devido à reação competitiva de troca de íons. O íon Ce(IV) foi adsorvido na resina sob a forma de complexo de nitrato. Foi concluído que o Ce(IV) pode ser facilmente separado da solução de outros elementos de terras raras pela resina.

3.4.2 Estudos envolvendo a adsorção do neodímio em adsorventes diversos

Nesse tópico, são revisados estudos de adsorção de neodímio em materiais alternativos às resinas de troca iônica.

Wang et al. (2013) prepararam adsorventes SiO₂/CMCH por meio da técnica sol-gel. Investigaram-se os efeitos do conteúdo de CMCH (carboximetil quitosana), do pH de equilíbrio (pHe), do tempo de contato, das concentrações iniciais de Nd(III) e da temperatura na adsorção. A capacidade de carregamento aumentou com a elevação do pH de 3,73 a 6,16. A temperatura teve um efeito positivo na adsorção de Nd(III) e a quantidade adsorvida foi de 53,04mg/g de adsorvente seco ou 434,75mg/g de CMCH, à 55°C. Experimentos mostraram que 6 horas foram suficientes para alcançar o equilíbrio e a cinética de adsorção de Nd(III) foi descrita pelo modelo de pseudossegunda ordem ($k_2 = 0,2904\text{g/mg.h}$). Dados de equilíbrio mostraram que a adsorção de Nd(III) seguiu o modelo de Langmuir, com $q_{\text{máx}}$ igual a 37,17mg/g e o aumento da temperatura de 25°C à 55°C teve um efeito positivo na adsorção.

Zhang et al. (2016) usaram compósitos GO (óxido de grafeno) funcionalizados com calixareno como adsorventes para íons Nd(III). Os compósitos GO preparados (GO-C4, GO-C6 e GO-C8) mostraram altas capacidades de adsorção (232,56mg/g, 219,78mg/g e 311,53mg/g, respectivamente), sendo que o GO-C8 exibiu a maior eficiência de adsorção. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas em pH 6. Os dados cinéticos se ajustaram melhor ao modelo de pseudossegunda ordem (k_2 entre $6,093 \times 10^{-3}\text{g/mg.min}$ e $2,441 \times 10^{-3}\text{g/mg.min}$) e isoterma de Freundlich (equilíbrio). Além disso, a análise termodinâmica indicou a adsorção era um processo endotérmico (ΔH^0 entre 18,03kJ/mol e 30,82kJ/mol) e espontâneo (ΔG^0 entre -7,31 kJ/mol e -0,14 kJ/mol).

No estudo realizado por Zhang et al. (2011), microcápsulas magnéticas de alginato contendo o extratante P507 foram preparadas para adsorção e separação seletiva de neodímio de soluções aquosas. A capacidade máxima de adsorção do metal foi 149,3mg/g, sendo a quantidade de adsorvente ideal igual a 0,05g, em pH 4,0 e 25°C. Os dados de equilíbrio, obtidos em ensaios realizados em temperatura entre 15°C à 45°C e pH 4, seguiram o modelo de Langmuir, enquanto a análise cinética seguiu o modelo de pseudossegunda ordem (k_2 entre $4,67 \times 10^{-4}\text{g/mg.min}$ e $1,33 \times 10^{-4}\text{g/mg.min}$), com energia de ativação igual a $20,75\text{kJ.mol}^{-1}$.

Park e Tavlarides (2010) desenvolveram um adsorvente contendo grupos funcionais organofosforados, que foi preparado pelo método sol-gel e usado na adsorção de neodímio. Uma alta capacidade de adsorção (160 mg/g) foi observada em pH 6. No entanto, a capacidade diminuiu com a redução do pH da solução. A concentração de neodímio foi rapidamente reduzida em até 50% da concentração original (1mmol/L) em alguns minutos e o equilíbrio foi alcançado em 60 minutos de contato. A seletividade para diferentes metais [Nd(III), Eu(III), Er(III) e Y(III)] foi investigada e adsorvente mostrou ser eficaz na separação do Nd (III) de outras terras raras.

Gok (2014) estudou a adsorção de Nd e Sm em partículas de nano-hidroxiapatita magnéticas (MNHA). De acordo com os resultados, as capacidades máximas de adsorção de Nd e Sm foram, respectivamente, 323mg/g e 370mg/g com pH ótimo igual a 5,5. As adsorções do Nd e do Sm foram avaliadas como processos endotérmicos ($\Delta H^0 = 87,7\text{kJ/mol}$ para o Nd e $\Delta H^0 = 81,7\text{kJ/mol}$ para o Sm) e espontâneos, com ΔG^0 variando entre $-33,0\text{kJ/mol}$ e $-20,1\text{kJ/mol}$. Os valores de energia de ativação obtidos pelo autor foram $15,7\text{kJ/mol}$ para o neodímio e $13,6\text{kJ/mol}$ para o samário. Segundo os autores, o adsorvente proposto, MNHA, mostrou boa capacidade de adsorção para Nd e Sm, prevalecendo o mecanismo de quimiosorção.

Wang et al. (2013) investigaram a adsorção de Nd(III), através de estudos cinéticos e de equilíbrio, em um gel híbrido, abreviado como ALG-PGA, preparado através da reticulação de alginato de cálcio (ALG) e ácido γ -poli glutâmico (PGA).. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 237,9mg/g para o ALG-PGA e 50,4mg/g para o ALG, em pH em torno de 3,5. Para ambos os sistemas de adsorção, os dados se ajustaram à isoterma de Langmuir e à equação cinética de pseudossegunda ordem ($k_2 = 4,8\text{min}^{-1}$ e $3,78\text{min}^{-1}$, para ALG e ALG-PGA, respectivamente). A reutilização do gel ALG-PGA foi confirmada em ensaios de até oito ciclos consecutivos de sorção-dessorção, sem danos ao gel.

Butnariu et al. (2015) avaliaram o potencial do pó de osso (matéria orgânica natural) na adsorção de vários íons metálicos (Nd(III), Cs(I), Sr(II), Tl(I), Eu(III), La(III)). Os ensaios foram realizados utilizando 0,5g de pó de osso em contato com soluções cujas concentrações variavam de 5mg/L – 500mg/L para Nd(III), Eu(III), La(III); 5mg/L – 400mg/L para Tl(I) e 5mg/L – 200mg/L para Cs(I), Sr(II). Os autores não ajustaram o pH, que se manteve durante

os ensaios na faixa de 1,5 à 3, sendo assim sua influência na capacidade de adsorção não foi estudada. Os dados experimentais alcançaram melhores ajustes a isoterma de Langmuir ($r^2 \geq 0,997$ e K_L 0,349, para o Nd(III)). Os resultados sugeriram potencial para a obtenção de adsorventes orgânicos naturais eficientes e econômicos para aplicações ambientais.

Wang (2018) preparou nanopartículas de ferro zero-valente suportadas por montmorilonita para avaliar a adsorção dos íons Eu(III), Gd(III), Nd(III), Tb(III) e Y(III). A capacidade máxima de adsorção foi atingida em pH 5,0 e o equilíbrio de adsorção alcançado entre 8 a 15 minutos. Os carregamentos máximos alcançados foram 331,81mg/g para Eu(III), 301,91 mg/g para o Gd(III), 319,92mg/g para o Nd(III), 315,23mg/g para o Tb (III) e 226,6mg/g para o Y(III). A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudosegunda ordem para todos os elementos e as curvas de equilíbrio de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich. As energias de ativação encontradas para o processo de adsorção foram: 136,27kJ/mol (Eu), 120kJ/mol (Gd), 113,2 kJ/mol (Nd), 119,18kJ/mol (Tb) e 43,14kJ/mol (Y) e o processo era, majoritariamente, controlado quimicamente. Avaliando os parâmetros termodinâmicos, o autor concluiu que o processo de adsorção era espontâneo.

As informações experimentais dos estudos descritos nos itens 3.4.1 e 3.4.2 pelos seus respectivos autores encontram-se resumidas nas tabelas III.2, III.3 e III.4, para melhor visualização das condições estudadas para os ETR e os respectivos resultados.

Tabela III.2: Parâmetros cinéticos dos estudos de adsorção de elementos de terras raras apresentados.

Adsorvente	ETR	Temp (K)	[Nd] _{inicial} (mg.L ⁻¹)	q_{∞} (exp) (mg.g ⁻¹)	pseudoprimeira ordem			Pseudossegrunda ordem			E _a kJ/mol	References
					k_1 (min ⁻¹)	q_{∞} (calc.) (mg.g ⁻¹)	r^2	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_{∞} (calc.) (mg.g ⁻¹)	r^2		
Resina D113-III	Nd	288		205.66	0.0368	162.67	0.9575	6,04E-04	200.00	0.9728	4,9	Xiong et al. (2011)
	Nd	298	166.7	227.08	0.0322	168.31	0.9428	7,09E-04	208.33	0.9942		
	Nd	308		261.35	0.0311	187.20	0.9331	7,78E-04	227.27	0.9769		
Resina D113-III	Er	288		245	0.0003	233	0.9920	6,44E-06	209	0.9254	n.i	Xiong et al. (2009)
	Er	298	333.33	250	0.0006	253	0.9814	8,45E-06	224	0.9576		
	Er	308		257	0.0009	294	0.9678	5,30E-06	224	0.9815		
Resina D72	Pr	288		201	0,0014	181	0,9889	8,78E-05	244	0,9987	14,71	Xiong et al. (2012)
	Pr	298	n.i.	221	0,0019	195	0,9828	1,09E-04	256	0,9993		
	Pr	308		233	0,002	197	0,9949	1,31E-04	263	0,9995		
Resina XAD7		298		12,42	0,0368	3,83	0,666	483,225	12,42	0,994	n.i.	Negrea et al. (2019)
	Nd	308	50	12,45	0,0361	3,51	0,662	535,304	12,45	0,995		
		318		12,45	0,0343	3,11	0,623	598,623	12,45	0,996		
SiO ₂ /CMCH ¹ -15	Nd	299	48	20.26	0.1488	3.630	0.9573	2.90E-01	20.37	0.9998		Wang et al. (2013)
GO ²	Nd			110.99	0.0079	22.051	0.7857	4.45E-03	96.62	0.9998		Zhang et al. (2016)
GO-C4 ³	Nd	298	200	232.56	0.0296	15.685	0.8978	3.86E-03	107.41	0.9998		
GO-C6 ⁴	Nd			219.78	0.0415	28.141	0.8303	2.44E-03	105.26	0.9989		
GO-C8 ⁵	Nd			311.53	0.0304	11.076	0.9071	6.09E-03	109.17	0.9999		
Microcápsulas magnéticas secas (S1)	Nd		72.12	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	4.67E-04	76.9	0.999	n.i	Zhang et al. (2011)
	Nd		144.24	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	4.50E-04	111.1	0.9991		
Microcápsulas de alginato magnético P507 (S2)	Nd	298	72.12	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	3.28E-04	62.5	0.999	20,75	
	Nd		144.24	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	3.35E-04	100.1	0.9984		
Microcápsulas de alginato P507 sem Fe ₃ O ₄ (S3)	Nd		72.12	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	1.91E-04	71.4	0.999	n.i	
	Nd		144.24	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	1.33E-04	125	0.9991		
Nano-hidroxiapatita magnéticas			25	30	0,019	n.i.	0,971	0,000297	n.i.	0,991	15,7	Gok (2014)
	Nd		100	109	0,024	n.i.	0,976	0,000245	n.i.	0,994		
		298	250	221	0,025	n.i.	0,981	0,000131	n.i.	0,995		
			25	26,1	0,015	n.i.	0,975	0,000302	n.i.	0,991		
	Sm		100	117,6	0,026	n.i.	0,918	0,000237	n.i.	0,993		
		250	246	0,02	n.i.	0,989	0,000554	n.i.	0,993			

Adsorvente	ETR	Temp (K)	[Nd] _{inicial} (mg.L ⁻¹)	q _∞ (exp) (mg.g ⁻¹)	pseudoprimeira ordem			Pseudosseguada ordem			E _a kJ/mol	References
					k ₁ (min ⁻¹)	q _∞ (calc.) (mg.g ⁻¹)	r ²	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _∞ (calc.) (mg.g ⁻¹)	r ²		
ALG				152,9	-0,149	23,5	0,596	4,80	154,3	1		Wang et al. (2013)
⁶ ALG-PGA	Nd	298	288,5	174,5	-0,15	31,4	0,669	3,78	175,9	1	n.i	
Nanopartículas de ferro				19,9	2,0235	3,72	0,9889	1,0154	20	1	136,27	Wang (2018)
				19,9	0,0167	0,53	0,1101	0,6526	19,97	1	120	
				19,8	0,0501	1,82	0,709	1,1713	19,88	1	113,24	
				19,8	2,4086	3,96	0,9672	0,4755	20,12	1	119,18	
				19,9	1,7249	3,69	0,9894	0,8058	20	1	43,14	

¹CMCH: Carboxymethyl chitosan

²GO: Graphene oxide

³GO-C4: Graphene oxide - composite 4

⁴GO-C6: Graphene oxide - composite 6

⁵GO-C8: Graphene oxide - composite

⁶ALG-PGA: gel híbrido preparado através da reticulação de alginato de cálcio (ALG) e ácido γ -poli glutâmico (PGA).

n.i: não informado.

Tabela III.3: Dados das isotermas apresentados nos estudos de adsorção.

Adsorvente	ET R	pH	Temp (K)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			References
				q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	r ²	K _F (mg/g.(L/mg) ^{1/n})	n	r ²	
Resina D113-III	Nd		288	222,22		0,9967	n.i	n.i	n.i	Xiong et al. (2011)
	Nd	6,9	298	232,56		0,9998	n.i	n.i	n.i	
	Nd		308	238,1		0,983	n.i	n.i	n.i	
Resina D113-III	Er		288	279	30,8	0,9974	459	2,26	0,9946	Xiong et al. (2009)
	Er	6,04	298	291	51,2	0,9919	533	3,71	0,9983	
	Er		308	325	85,9	0,9948	723	3,88	0,9665	
Resina D72	Pr		288	293	0,052	0,9987	336	8,1	0,9895	Xiong et al. (2012)
	Pr	3	298	294	0,043	0,9984	338	8,42	0,9805	
	Pr		308	303	0,034	0,9993	356	8,17	0,9806	
Resina XAD7	Nd	6	298	79,45	2,253	0,91	45,608	8	0,615	Negrea et al. (2019)
SiO ₂ /CMCH ¹ -15	Nd	6,9	299	37,17	0,2381	0,997	13,07	4,32	0,9363	Wang et al. (2013)
GO ²	Nd			110,99	0,029	0,999	19,57	3,74	0,889	Zhang et al. (2016)
GO-C4 ³	Nd	6	298	232,56	1,10E-02	0,976	24,92	3,163	0,9990	
GO-C6 ⁴	Nd			219,78	9,64E-03	0,98	16,28	2,668	0,9850	
GO-C8 ⁵	Nd			311,53	2,34E-02	0,989	71,32	4,717	0,999	
Microcápsulas magnéticas secas (S1)	Nd			149,3	34	0,9952	n.i	n.i		Zhang et al. (2011)
Microcápsulas de alginato magnético P507 (S2)	Nd	4	298	45,5	4,23	0,9886	n.i	n.i		
Nano-hidroxiapatita magnéticas	Nd			323	0,0484	0,997	21,4	1,78	0,817	Gok (2014)
	Sm	5,5	289	370	0,0202	0,992	9,91	1,39	0,92	
ALG	Nd	3,6	298	194,7	17,5	0,999	1,27	3,96	0,992	Wang et al. (2013)
ALG-PGA				237,9	26,2	0,998	1,67	4,23	0,904	
Pó de osso	Nd	n.i		10,9	0,349	0,998	2,965	3,62	0,91	Butnariu et al. (2015)
	Eu	n.i	298	12,7	0,339	0,997	2,368	2,67	0,855	
	La	n.i		8,7	0,094	0,997	0,968	2,3	0,938	
Nanopartículas de ferro	Eu			243,31	5,34	0,671	204,8	7,31	0,751	Wang (2018)
	Ga			268,1	2,85	0,758	193,62	3,61	0,709	
	Nd	5	293	261,1	3,58	0,701	197,17	2,86	0,534	
	Tb			260,42	3,66	0,712	203,99	5,11	0,772	
	Y			225,73	3,57	0,96	165,84	4,39	0,818	

Tabela III.4: Parâmetros termodinâmicos apresentados nos estudos de adsorção.

Adsorvente	ETR	Temp. (K)	Parâmetros termodinâmicos			Referencias
			ΔG°	ΔH°	ΔS°	
			(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/Kmol)	
D151 (Grupo funcional – COOH)	Ce	288	-19,24	7,07	91,34	Yao (2010)
		298	-20,15			
		308	-21,06			
D72 (grupo funcional (-SO ₃ H))	Pr	288	-37,80	8,89	100	Xiong et al. (2012)
		298	-38,80			
		308	-39,80			
D113-III (Grupo funcional – COOH)	Er	288	-18,80	83,3	355	Xiong et al. (2009)
		298	-22,35			
		308	-25,90			
D113-III (Grupo funcional – COOH)	Nd	288	-17,55	25,48	150J	Xiong et al. (2011)
		298	-19,04			
		308	-20,53			
Resina XAD7	Nd	298	-10,16	49,99	201,84	Negrea et al. (2019)
		308	-12,18		201,85	
		318	-14,20		201,86	
SiO ₂ /CMCH ¹ -15	Nd	299	-14,64	19,07	112,7	Wang et al. (2013)
		308	-15,66			
		318	-16,79			
GO ²	Nd	328	-17,91	30,82	103,89	Zhang et al. (2016)
		298	-0,14		104,12	
		303	-0,73		104,5	
		308	-1,37		104,46	
		316	-2,14		103,85	
GO-C4 ³	Nd	326	-2,99	21,53	76,42	Zhang et al. (2016)
		298	-1,25		77,04	
		303	-1,82		76,85	
		308	-2,15		76,85	
		316	-2,72		76,59	
GO-C6 ⁴	Nd	326	-3,4	26,8	92,38	Zhang et al. (2016)
		298	-7,31		92,55	
		303	-1,25		92,8	
		308	-1,79		93,07	
		316	-2,57		92,25	
GO-C8 ⁵	Nd	326	-3,23	18,03	66,76	Zhang et al. (2016)
		298	-1,86		66,26	
		303	-2,05		66,08	
		308	-2,32		66,37	
		316	-2,91		66,6	
nano-hidroxiapatita magnéticas	Nd	293,15	-21,8	87,7	373,6	Gok (2014)
		298,15	-23,6			
		303,15	-25,5			
		313,15	-29,2			
	Sm	323,15	-33,0	81,7	343,3	
		293,15	-20,1			
		298,15	-21,8			
		303,15	-23,6			
		313,15	-27,0			
		323,15	-30,5			

Adsorvente	ETR	Temp. (K)	Parâmetros termodinâmicos			Referencias
			ΔG°	ΔH°	ΔS°	
			(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/Kmol)	
Nanopartículas de ferro	Eu	293	-21,68			Wang (2018)
		303	-14,99	-202,06	-617,39	
		308	-11,84			
	Ga	293	-15,91			
		303	-15,52	-79,13	-215,42	
		308	-11,59			
	Nd	293	-27,95			
		303	-15,35	-347,78	-1094,54	
		308	-11,17			
	Tb	293	-15,82			
		303	-14,82	-90,26	-253,89	
		308	-10,99			
	Y	293	-26,47			
		303	-13,28	-337,70	-1065,75	
		308	-10,42			

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios de adsorção de neodímio em resina de troca iônica foram realizados em condições distintas, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 4.1. Inicialmente avaliou-se a influência do pH no processo de adsorção. Procedeu-se com os estudos em um reator agitado onde foi realizado o estudo cinético analisando os parâmetros: (i) velocidade de agitação, (ii) concentração inicial de Nd, (iii) massa da resina e (iv) temperatura. Por fim, realizaram-se experimentos de equilíbrio, em batelada, com intuito de obter as isotermas do processo de adsorção e determinar os parâmetros termodinâmicos.

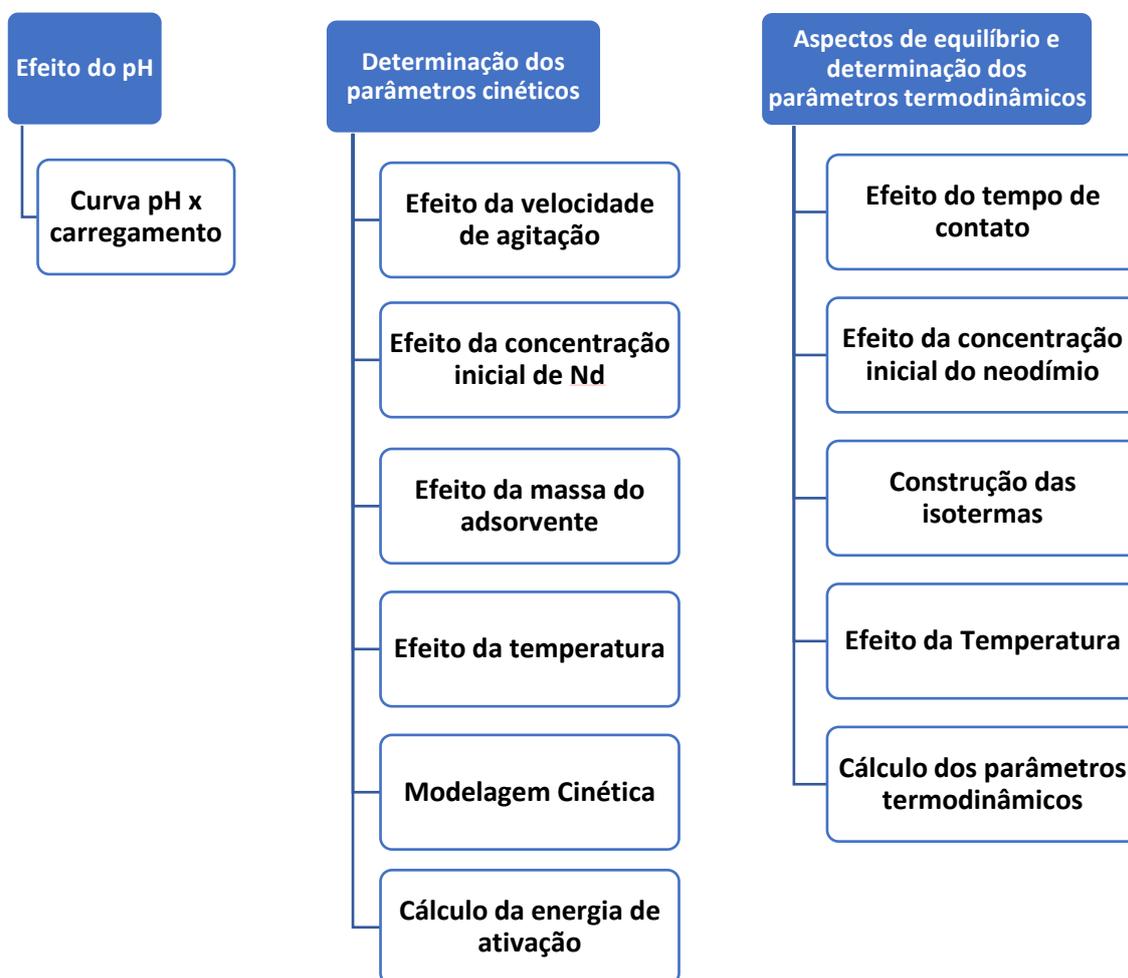


Figura 4.1: Fluxograma dos ensaios experimentais.

Os experimentos foram realizados empregando-se uma resina de matriz poliestireno, fortemente ácida, Amberlite IR120Na. Esta resina apresenta forma esférica com uma matriz de copolímero de estireno-divinilbenzeno, tendo como grupo funcional o ácido sulfônico. A

capacidade de troca é $\geq 2\text{eq.L}^{-1}$ e o tamanho médio de partícula está compreendido entre $600\mu\text{m}$ e $800\mu\text{m}$.

Antes da realização dos experimentos, a resina foi seca em uma estufa à 50°C , por 24 horas e, em seguida, armazenada em um dessecador. A fonte de neodímio utilizada para o estudo do efeito do pH e determinação dos parâmetros cinéticos foi o carbonato de neodímio ($\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$), cedido por gentilmente pelo CTDN. Já para os ensaios em que se avaliaram os aspectos de equilíbrio e os parâmetros termodinâmicos, a fonte de neodímio foi oriunda do óxido de neodímio(III) (Nd_2O_3) do fornecedor *Sigma Aldrich*. Para ambos os casos, os reagentes foram solubilizados sob agitação num agitador magnético, marca Ika, modelo C-MAG HS 7, utilizando ácido clorídrico concentrado (HCl) da marca *Synth*, à 80°C , até total dissolução.

4.1 Efeito do pH na adsorção do neodímio na resina IR120Na

Com intuito de determinar o valor de pH em que a resina apresentaria um carregamento máximo, foram realizados experimentos colocando em contato, em um béquer de 250mL, 100mL de solução de neodímio de concentração igual a 170mg/L com 0,1g de resina, sob agitação de 300min^{-1} , durante 3 horas. Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando um agitador magnético de marca Ika, modelo C-MAG HS 7, em temperatura ambiente ($25\pm 1^\circ\text{C}$) valores de pH variando de 1,0 a 5,0, admitindo oscilações de $\pm 0,1$ unidades. O controle do pH foi efetuado utilizando um pHmetro portátil (*Hanna Instruments, modelo HI 8424*) imerso na solução ao longo de todo o ensaio e, com intuito de manter o pH constante, utilizando soluções de HCl (1mol/L), da marca *Synth*, ou NaOH (6,5mol/L), da marca *Neon*.

Vencido o tempo de ensaio, a solução e a resina foram separadas por meio de filtração simples e o filtrado foi analisado para quantificação do neodímio em espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (725/ES - Agilent®).

Com os valores médios de concentração do Nd(III) remanescente em solução, foram calculados os carregamentos pela resina de acordo com a equação 3.1.

4.2 Estudo dos parâmetros cinéticos relacionados à adsorção do Nd em resina de troca iônica

Experimentos em batelada foram conduzidos para investigar o efeito da (i) agitação, (ii) concentração inicial do Nd(III), (iii) da massa de resina e (iv) da temperatura na cinética do processo de adsorção. Os ensaios foram realizados em um reator de vidro encamisado (*SCHOTT DURAN*, capacidade 600mL), agitados por meio de uma haste de vidro acoplada a um agitador mecânico da marca *IKA RW 20 Digital* e a temperatura foi mantida constante por recirculação de água a partir de um Banho Ultratermostato *Criostato modelo 521/2DE (Nova Ética)*. Em todos os ensaios, utilizou-se 500mL como volume de solução de neodímio em contato com a resina, o pH foi ajustado para $4,0 \pm 0,1$ e mantido constante durante todo o experimento utilizando um pHmetro portátil (*Hanna Instruments, modelo HI 8424*) e soluções HCl (1mol/L), da marca *Synth*, ou NaOH (6,5mol/L), da marca *Neon*.

4.2.1 Efeito da velocidade de agitação

Com o intuito de definir a velocidade de agitação em que a espessura da camada limite de Nernst deixaria de afetar o processo de adsorção, realizaram-se ensaios utilizando 0,25g de resina, solução contendo 170mg/L de Nd, em meio cloreto, em temperatura igual a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação iguais a 300min^{-1} , 400min^{-1} , 500min^{-1} e 600min^{-1} . Foram retiradas sucessivas alíquotas de solução até vencer o tempo de contato igual à 180min.

4.2.2 Efeito da concentração inicial de Nd e influência da massa do adsorvente

Mantendo-se a temperatura constante em $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e adotando a agitação em que a espessura da camada limite de Nernst deixou de afetar o processo de adsorção, determinada na etapa anterior (500min^{-1}), avaliaram-se os efeitos da concentração inicial de neodímio e da massa de resina no processo de adsorção. No primeiro caso, utilizou-se 0,25g de resina e soluções de concentrações de Nd(III) variadas (110mg/L, 130mg/L, 150mg/L e 170mg/L) e para o estudo da influência da massa do adsorvente, utilizaram-se soluções de concentração inicial igual a 170mg/L e massas de resina iguais a 0,25g, 0,30g, 0,35g e 0,40g.

4.2.3 Efeito da temperatura

Por fim, avaliou-se o efeito da temperatura na cinética de adsorção e nestes ensaios, foram utilizadas soluções de Nd(III) a 170mg/L, 0,25g de resina e as temperaturas estudadas foram $25\pm 1^\circ\text{C}$, $30\pm 1^\circ\text{C}$, $35\pm 1^\circ\text{C}$ e $40\pm 1^\circ\text{C}$.

Todos os ensaios descritos acima foram realizados em duplicata e os resultados foram apresentados em termos de valores médios. Os teores iniciais e residuais de neodímio foram determinados por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (725/ES – Agilent[®]) e calculou-se a quantidade de Nd(III) adsorvido para cada tempo de contato de acordo com equação (3.1).

De posse dos resultados, foi possível construir as curvas de carregamento da resina em função do tempo de contato e ajustá-las aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. E assim, verificar a qual dos dois modelos os dados se ajustaram melhor. As constantes de velocidade do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais onde variou-se a temperatura, foram utilizadas para calcular a energia de ativação de acordo com a equação de Arrhenius, equação 3.9.

4.3 Ensaios de equilíbrio e determinação dos parâmetros termodinâmicos

4.3.1 Efeito da concentração inicial do neodímio na adsorção pela resina IR120Na e determinação dos parâmetros termodinâmicos

A influência da concentração inicial do íon Nd(III) na adsorção pela resina IR120Na foi estudada variando-se a concentração inicial do elemento em diferentes temperaturas a fim de obter as isotermas de adsorção.

Os ensaios foram realizados vertendo-se 0,1g de resina em *erlenmeyers* e adicionando 100mL de solução de Nd(III), em meio cloreto, com $\text{pH}_{\text{inicial}}$ igual a $4,0\pm 0,1$ em concentrações iniciais iguais à $180\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $220\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $240\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $260\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e as temperaturas estudadas foram 28°C , 40°C e 52°C . Todos os ensaios foram realizados em *shaker* termostatizado (*New Brunswick Scientific, modelo INNOVA 44*), sob agitação de 130min^{-1} e em temperatura

constante, por 24 horas. Estudos preliminares indicaram que 24 horas garantiam que o sistema estava em equilíbrio.

Os ensaios foram realizados em duplicatas, as polpas formadas pela resina e solução, filtrados e as soluções remanescentes encaminhadas para análise química em um espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Agilent®, modelo 725/ES). As concentrações iniciais e finais de neodímio foram usadas para determinar o carregamento da resina, utilizando a equação 3.1.

Os valores médios dos resultados obtidos permitiram a construção das isotermas e os respectivos ajustes aos modelos de Langmuir (eq.3.4) e Freundlich (eq. 3.5), bem como calcular os parâmetros termodinâmicos.

4.4 Descarte final das resinas carregadas utilizadas nos experimentos

As resinas utilizadas nos experimentos foram destinadas ao serviço de segurança do trabalho da Universidade Federal de Ouro Preto, órgão responsável pela coleta e devida destinação dos resíduos sólidos gerados nas dependências da universidade.

Todos os ensaios descritos acima foram realizados no laboratório de Bio&Hidrometalurgia, da Universidade Federal de Ouro Preto.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito do pH na adsorção do Nd

De acordo com Wang et al., (2013), o pH é um dos parâmetros mais relevantes para a adsorção de metais em resinas. O efeito do pH na adsorção do Nd(III) pela resina IR120Na foi investigado no intervalo de 1 a 5, pois a partir desse valor, a solução passou a apresentar certa turbidez, indício de que estava ocorrendo precipitação no sistema.

A Figura 5.1 mostra o carregamento máximo de Nd(III) foi alcançado nos valores de pH compreendidos entre 2 e 5. Outros autores também obtiveram um carregamento máximo na resina dentro desse intervalo: Dave, Kaur e Menon (2010) estudaram a adsorção do Nd e La na resina Amberlite IR120Na (quimicamente modificada com “monoaza dibenzo 18-crown-6 ether”) e o carregamento máximo foi alcançado em pH 4,5. Por outro lado, Xiong et al. (2012) investigaram a adsorção do Pr na resina de troca iônica D72 e obtiveram seus melhores resultados em pH 3 e Zhang et al. (2011) encontraram melhores carregamentos em pH 4 ao estudar a adsorção do Nd em microcápsulas de alginato. Para os estudos de adsorção seguintes foi selecionado o valor de pH igual a 4, visto que no intervalo de pH entre 3 e 5, os valores dos carregamentos foram semelhantes.

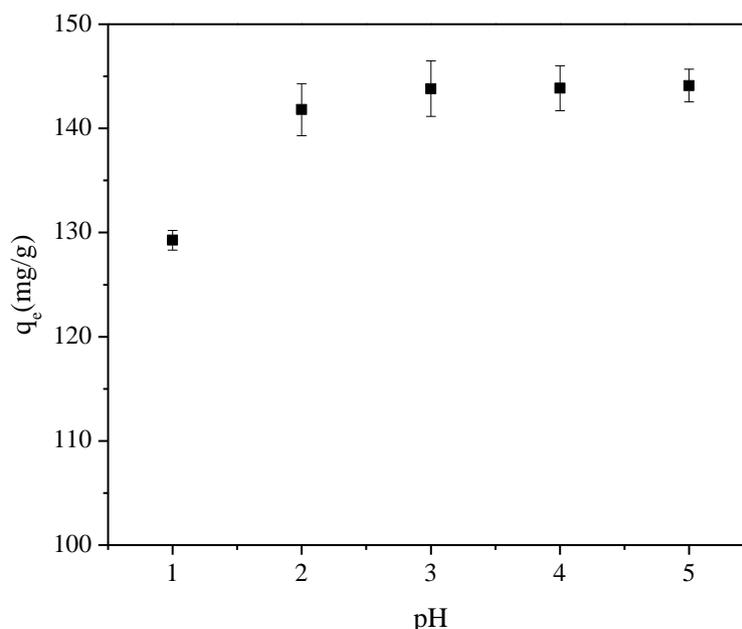


Figura 5.1: Efeito do pH na adsorção do Nd ($m_{res}^1 = 0,1g$; $C_0 = 170mg.L^{-1}$; $V_{sol}^2 = 100mL$; $T = 25^{\circ}C$, agitação = $300min^{-1}$). Sendo que ¹ m_{res} : Massa de resina e ² V_{sol} : Volume de solução.

5.2 Parâmetros cinéticos da adsorção do Nd pela resina IR120Na

5.2.1 Efeito da concentração inicial de Nd e da massa da resina

De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.2, o carregamento do íon Nd(III) pela resina aumentou com o decorrer do tempo e, exceto para o experimento realizado com concentração inicial de neodímio igual a 110mg/L, após 60 minutos de ensaio as concentrações em solução permaneceram inalteradas e os valores de carregamento pela resina constantes; com valores próximos de 182mg/g. Comportamentos similares foram reportados por Park and Tavlarides (2010), quando estudaram a adsorção de Nd(III) em um adsorvente funcionalizado com o grupo fosfórico. Os resultados alcançados no presente trabalho indicaram também uma rápida adsorção, visto que a concentração de Nd(III) foi reduzida em 50% dos seus valores iniciais, após 40 minutos de ensaio, aproximadamente, indicando boas condições de transferência de massa. Isto é justificado pelo fato de que a difusão nos poros da resina, que é um processo lento, é menos significativa nas etapas iniciais do processo de adsorção, pois as espécies iônicas não precisam se mover muito para o interior da resina para encontrar um sítio de adsorção disponível (PARK; TAVLARIDES, 2010).

A Figura 5.2 a) revela um aumento no carregamento do metal como consequência do aumento da concentração de Nd(III) em solução devido à maior força motriz nestes sistemas. Os valores de carregamento alcançados foram iguais a $176 \pm 11,03 \text{mg.g}^{-1}$, $178 \pm 3,30 \text{mg.g}^{-1}$, $183 \pm 2,12 \text{mg.g}^{-1}$ e $187 \pm 2,94 \text{mg.g}^{-1}$ para ensaios com concentrações iniciais de Nd iguais a 110mg.L^{-1} , 130mg.L^{-1} , 150mg.L^{-1} e 170mg.L^{-1} , respectivamente. Os resultados foram corroborados pelo trabalho de Zhang et al. (2011), que investigaram a adsorção de Nd em microesferas de alginato magnético modificadas com um extratante derivado do ácido fosfônico. Além disso, a remoção do metal, calculada pela equação 3.3, da solução reduziu-se de 79% para 55% à medida que a concentração de metal aumentou de 110mg.L^{-1} para 170mg.L^{-1} (Figura 5.2a)). Isso é explicado pelo número finito de sítios de adsorção disponíveis na resina. É importante acrescentar que experimentos em batelada não garantem a total utilização da capacidade da resina, o que justifica o carregamento máximo do metal de 1,67eq/L (86% da capacidade total de troca) no experimento realizado com 170mg.L^{-1} de Nd.

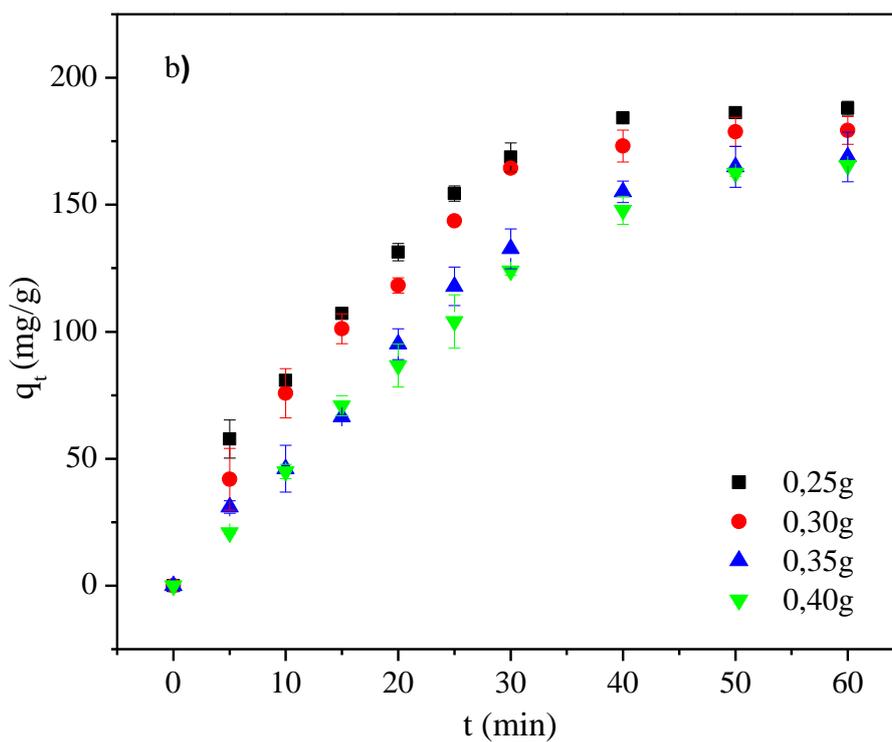
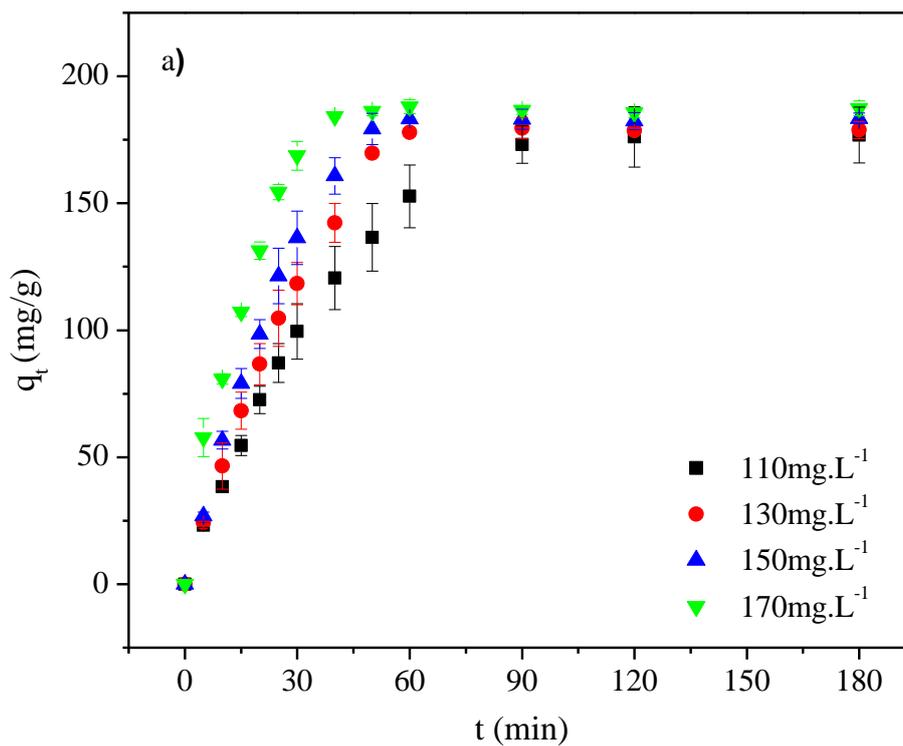


Figura 5.2: a) Efeito da concentração inicial de Nd no tempo de equilíbrio na adsorção do Nd ($m_{res} = 0,25g$; agitação = $500min^{-1}$; $V_{sol} = 500mL$; $T = 25^{\circ}C$; $pH = 4$); b) Efeito da massa de resina na adsorção do Nd ($C_0 = 170mg.L^{-1}$; agitação = $500min^{-1}$; $V_{sol} = 500mL$; $T = 25^{\circ}C$).

O mesmo argumento explica a redução no carregamento de metal à medida que a massa da resina aumenta, isto é, este parâmetro foi reduzido de 187mg.g^{-1} para 165mg.g^{-1} , uma vez que a massa da resina variou de 0,25g a 0,40g; comportamento consistente com os resultados de Zhang et al. (2011). Além disso, de acordo com a equação 3.3, a remoção de metal da solução aquosa aumentou de 55% (0,25 g de resina) para 81% quando a massa de resina aumentou para 0,40g; resultante de um maior número de sítios disponíveis no sistema.

As Figuras 5.2(a) e 5.2(b) também indicaram que a cinética de adsorção de neodímio foi mais rápida em concentrações de metal mais altas (Figura 5.2(a)) ou massas de resina mais baixas (Figura 5.2(b)), o que é explicado pela força motriz da difusão na fase aquosa, ou seja, uma maior diferença nas concentrações de metal na solução e na interface sólido-líquido, o que melhora a transferência de massa. Ademais, no equilíbrio, uma maior concentração de metal na fase aquosa resulta em maiores carregamentos na resina, o que é explicado pelo princípio de Le Chatelier (Atkins et al., 2001).

5.2.2 Efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção

Na Figura 5.3, são apresentados os efeitos da velocidade de agitação no carregamento de neodímio pela resina IR120Na. Este parâmetro foi fixado em 300min^{-1} , 400min^{-1} , 500min^{-1} e 600min^{-1} em experimentos realizados a $25\pm 1^\circ\text{C}$, por 60min. Ao fixar a velocidade de agitação em 300min^{-1} , o carregamento de Nd alcançou $181\pm 0,41\text{mg.g}^{-1}$ e aumentou para $187\pm 2,95\text{mg.g}^{-1}$ quando a agitação foi 400min^{-1} . Quando foram realizados ensaios com velocidades de agitação acima de 500min^{-1} , não foram observados efeitos significativos sobre a cinética no carregamento de neodímio.

A velocidade de agitação define a espessura da camada limite em torno das esferas de resina, o que afeta a cinética de adsorção (NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009). À medida que a velocidade de agitação aumenta, a espessura da camada limite se reduz, melhorando assim a transferência de massa (difusão no filme). Quando a elevação da velocidade de agitação deixa de afetar a cinética da adsorção de metal, a etapa de controle de velocidade muda de difusão no filme para difusão nos poros ou reação química (CRINI; BADOT, 2008; NANDI; GOSWAMI; PURKAIT, 2009). Portanto, o valor de 500min^{-1} foi selecionado para os experimentos que avaliam o efeito da temperatura na cinética de sorção de Nd.

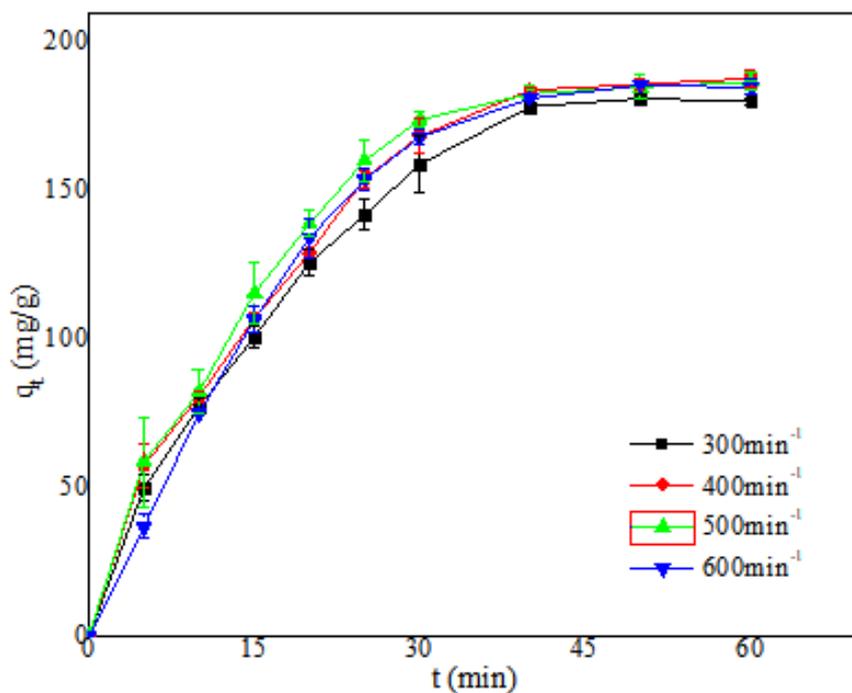


Figura 5.3: Efeito da velocidade de agitação na adsorção do Nd ($m_{res} = 0,25g$; $C_0 = 170mg.L^{-1}$; $V_{sol} = 500mL$; $T = 25^{\circ}C$).

5.2.3 Efeito da temperatura na adsorção do Nd

A Figura 5.4 ilustra a adsorção de neodímio na resina IR120Na em função do tempo de contato, em diferentes temperaturas. Como esperado, a concentração do metal na resina estabilizou-se mais rapidamente à medida que a temperatura foi elevada, reduzindo-se de 45min, à $25^{\circ}C$ para 20min, à $70^{\circ}C$. Além disto, o carregamento máximo na resina reduziu-se à medida que a temperatura se elevou de $25^{\circ}C$ para $70^{\circ}C$. Mais especificamente, os carregamentos foram de $185 \pm 4,025mg.g^{-1}$, $167 \pm 5,23mg.g^{-1}$, $162 \pm 9,06mg.g^{-1}$ e $156 \pm 1,92mg.g^{-1}$ nos experimentos a $25^{\circ}C$, $45^{\circ}C$, $55^{\circ}C$ e $70^{\circ}C$, respectivamente, o que implica que a concentração final de Nd na solução atingiu 55% do valor inicial, a $25^{\circ}C$, decrescendo para 47%, a $70^{\circ}C$, de acordo com a equação 3.3.

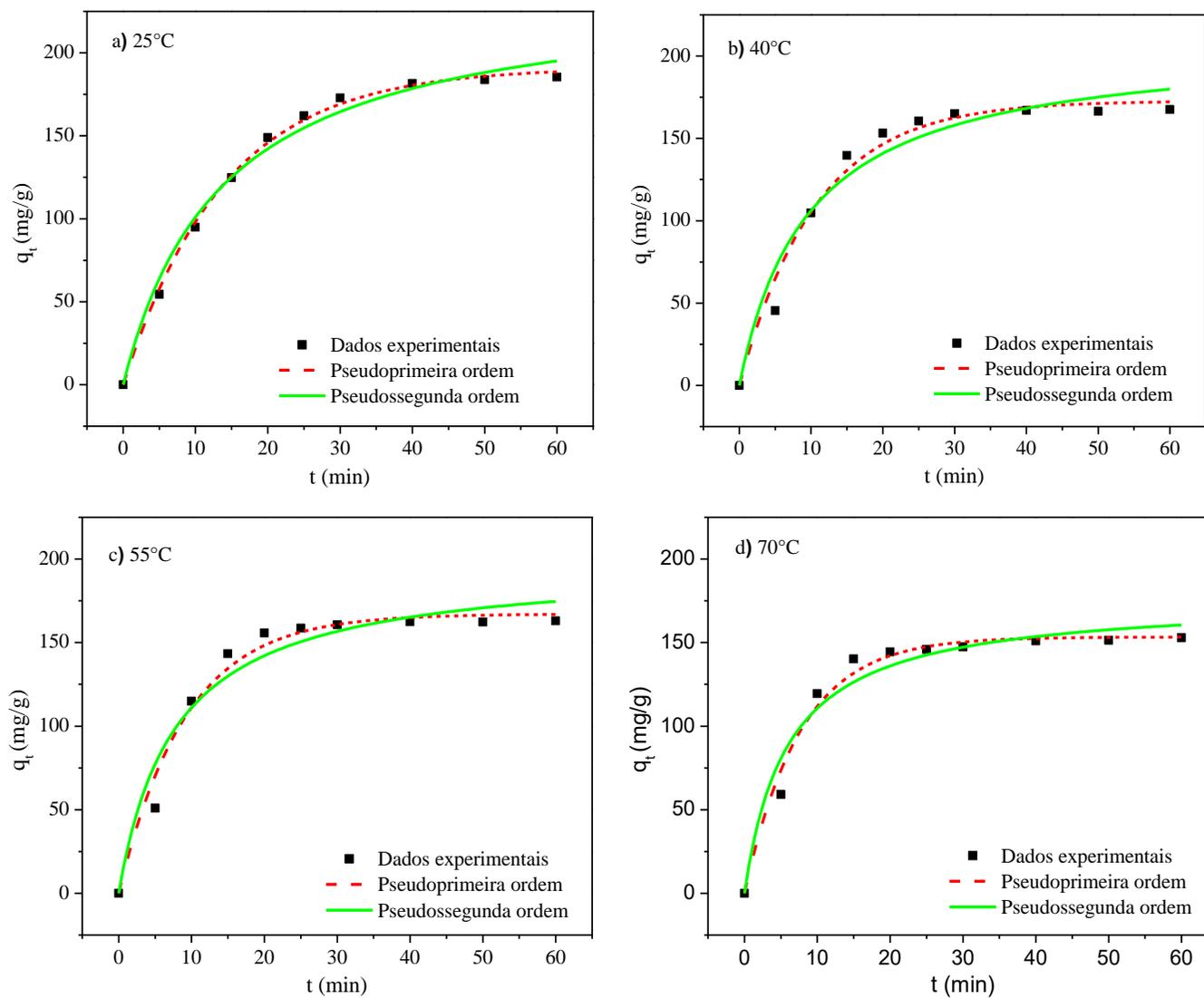


Figura 5.4: Efeito da temperatura na adsorção do Nd ($m_{res} = 0.25g$; $C_0 = 170mg.L^{-1}$; $V_{sol} = 500mL$; agitação = $500min^{-1}$). Valores de temperatura: 25°C (a); 40°C (b); 55°C (c) e 70°C (d).

A cinética de adsorção de neodímio na resina Amberlite IR120Na foi modelada usando os modelos de pseudoprimeira ordem (equação 3.6) e pseudossegunda ordem (equação 3.7) aplicando regressão não linear. Os valores de k_1 , k_2 e q_∞ estão listados na Tabela V.1.

Tabela V.1: Parâmetros cinéticos para a adsorção do Nd na resina 120Na, em diferentes temperaturas (pH = 4, agitação = 500min⁻¹ e C₀ = 170mg.L⁻¹).

Temperatura (°C)	Pseudoprimeira ordem				Pseudossegunda ordem		
	q_∞ (exp. ¹)	k_1	q_∞ (calc.) ²	r^2	k_2	q_∞ (calc.)	r^2
	(mg.g ⁻¹)	(min ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)		(g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	
25	185	0,0720	191	0,998	3,03E-04	239	0,987
40	167	0,0942	172	0,979	4,95E-04	208	0,951
55	163	0,1093	167	0,978	6,53E-04	197	0,947
70	152	0,1309	153	0,983	9,55E-04	176	0,956

¹exp.: Experimental

²calc.: Calculado

Os resultados experimentais foram melhor descritos pelo modelo de pseudoprimeira ordem ($0,978 \leq r^2 \leq 0,998$) do que pelo modelo de pseudossegunda ordem ($0,947 \leq r^2 \leq 0,987$). Além disso, os valores de q_∞ previstos pela equação 3.6 foram mais próximos aos valores experimentais. Xiong et al. (2011), em seus estudos, relataram que a cinética da adsorção de Nd em uma resina fracamente ácida foi descrita pelo modelo de pseudossegunda ordem.

Os valores da constante de velocidade obtidos pela aplicação da Equação 3.7 aos dados experimentais foram utilizados na determinação da energia de ativação aparente da adsorção de neodímio na resina Amberlite IR120Na. Baseado na equação de Arrhenius, o gráfico de $\ln k_1$ versus $1/T$ é uma linha reta, tendo $(-E_a/R)$ como sua inclinação (Figura 5.5). Portanto, no presente trabalho, a energia de ativação da adsorção de neodímio pela resina ácida forte foi de 11,03kJ.mol⁻¹. Esse valor é consistente com o trabalho de Juang and Ju (1998), que estudaram o efeito da concentração do metal (0,47-3,15mmol.L⁻¹) na adsorção de cobre por esferas de quitosana reticuladas e encontraram valores de E_a compreendidas na faixa de 15,9kJ.mol⁻¹ a 19,2kJ.mol⁻¹. Da mesma forma, foi observado por Xiong et al. (2011), ao investigar a adsorção de Nd por uma resina fracamente ácida, o valor de 4,69kJ.mol⁻¹. Posteriormente, Xiong et al. (2012) estudaram a adsorção do praseodímio em resina fortemente ácida e obtiveram $E_a = 14,71$ kJ/mol, enquanto por Zhang et al. (2011), que realizaram ensaios de adsorção do Nd(III) em microcápsulas de alginato, determinaram a energia de ativação como sendo 20,75kJ/mol.

Como o processo de adsorção foi descrito pelo modelo de pseudoprimeira ordem e o valor da energia de ativação foi abaixo de $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (JUANG AND JU, 1998), assumiu-se que a difusão é a etapa determinante do processo de adsorção do Nd. Além disso, como a espessura da camada limite foi minimizada ao se fixar a velocidade de agitação em 500min^{-1} , a difusão do filme pode ser desconsiderada e, portanto, a etapa controladora da adsorção do Nd(III) pela resina é a difusão dos poros (ou partículas).

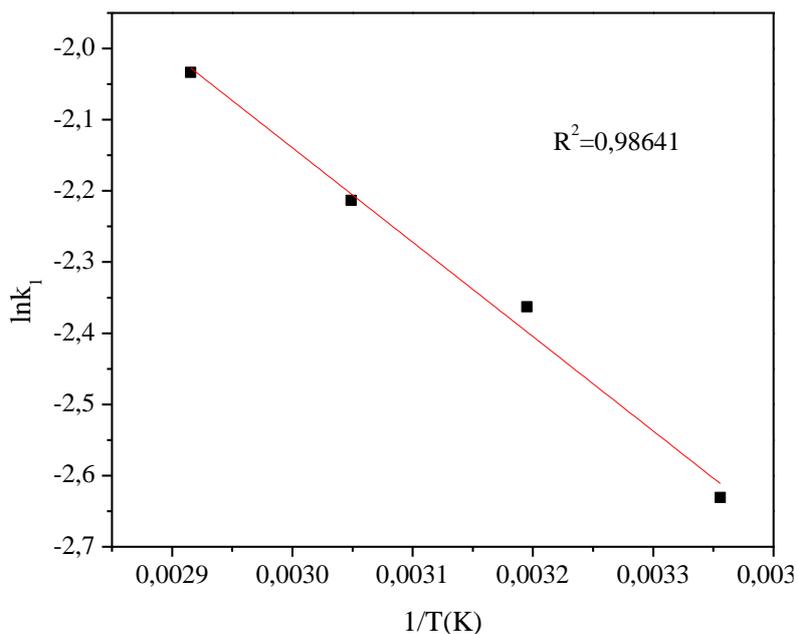


Figura 5.5: Diagrama de Arrhenius para o processo de adsorção do Nd na resina IR120Na no intervalo de temperatura entre 25°C e 70°C ($m_{\text{res}} = 0,25\text{g}$; $C_0 = 170\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{\text{sol}} = 500\text{mL}$; agitação = 500min^{-1}).

5.3 Aspectos de equilíbrio e determinação dos parâmetros termodinâmicos

5.3.1 Isotermas de adsorção

O efeito da concentração inicial no processo de adsorção do íon Nd(III) pela resina IR120Na, em condições de equilíbrio, foi estudado em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos permitiram a construção das isotermas de equilíbrio, para as temperaturas estudadas, Figura 5.6, que foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich, equações 3.3 e 3.4. Para tal foi utilizado o *software* OriginPro 2018 e parâmetros obtidos são apresentados na Tabela V.2.

Tabela V.2: Parâmetros calculados para a isoterma de Langmuir e Freundlich.

Temperatura (°C)	$q_{e(\text{exp.})}$ (mg/g)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich			
		q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	r^2	K_F (mg/mg ^{1/n} ·g.L ^{1/n})	1/n	n	r^2
28	190	192,1	2,70	0,997	178,3	0,01654	60,46	0,996
40	189	190,4	5,41	0,998	181,5	0,01101	90,83	0,997
52	189	191,5	7,89	0,999	183,7	0,00963	103,84	0,997

Nota-se que os valores experimentais de carregamento apresentados na Tabela V.2 são muito próximos aos valores de carregamento teóricos encontrados pelo ajuste dos dados ao modelo de pseudoprimeira ordem (tabela V.I), que variou de 191mg/g à 167mg/g, em intervalos de temperaturas similares.

Foi constatado que ao aumentar a temperatura, não ocorreu alteração significativa na capacidade máxima de adsorção, que foi próxima à 190mg.g⁻¹, como pode ser observado na Tabela V.2. Observando os valores de coeficiente de correlação (r^2), o formato da isoterma e os valores de capacidade de adsorção, propõe-se que a adsorção do íon Nd(III) é descrita pelo modelo de Langmuir. Comportamento similar foi reportado nos estudos de Zhang et al. (2011) e Xiong et al. (2011). Entretanto, no estudo de Zhang et al. (2016), os dados ajustaram-se melhor ao modelo de Freundlich. Segundo Xiong, Chen, e Yao (2011) o modelo de Langmuir assume que não há interação entre as moléculas do adsorvato e que a adsorção ocorre em uma monocamada.

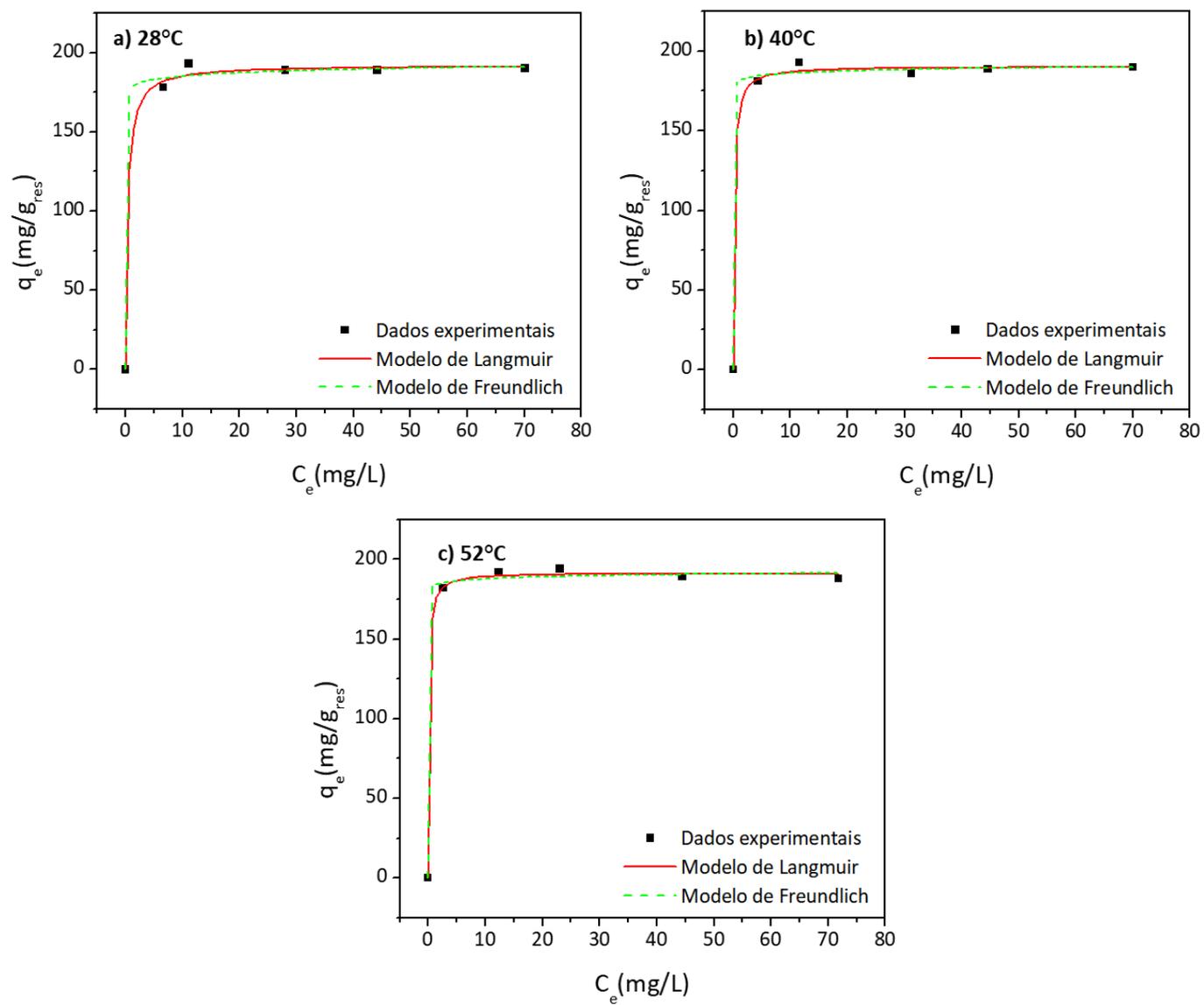


Figura 5.6: Isothermas de adsorção ($m_{\text{res}} = 0,1\text{g}$; agitação = 130min^{-1} ; $V_{\text{sol}} = 100\text{mL}$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4$; $C_0 = 180\text{mg.L}^{-1}, 200\text{mg.L}^{-1}, 220\text{mg.L}^{-1}, 240\text{mg.L}^{-1}$ e 260mg.L^{-1}).

5.3.2 Parâmetros termodinâmicos

De acordo com a equação 3.10 e utilizando os valores encontrados de K_L , ao ajustar os dados ao modelo de Langmuir, foi possível plotar o gráfico $\ln k_L$ versus $1/T$, Figura 5.7, obtendo-se um coeficiente de correlação (r^2) igual 0,96 e os coeficientes angular e linear. Estes dados foram usados para estimar os valores de ΔH^0 (+36,46kJ.mol⁻¹) e ΔS^0 (+129,76J.K⁻¹.mol⁻¹), apresentados na Tabela V.3. Os valores de ΔG^0 para as temperaturas de 28°C, 40°C e 52°C foram obtidos a partir da equação 3.10, como sendo iguais a -1092,6J.mol⁻¹, -1115,1J.mol⁻¹ e -1137,6J.mol⁻¹, respectivamente.

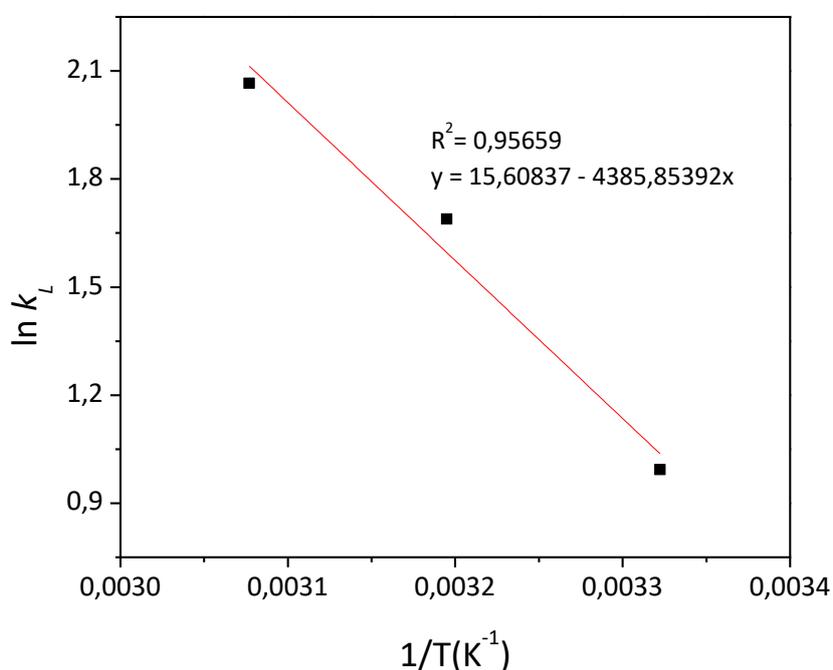


Figura 5.7: Gráfico $\ln k_L$ versus $1/T$.

Tabela V.3: Dados termodinâmicos calculados para adsorção do neodímio na resina IR120Na.

Temperatura (°C)	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
28	-2,594		
40	-4,152	+36,464	+129,76
52	-5,709		

Os valores negativos de ΔG^0 confirmaram a espontaneidade do processo de adsorção com o aumento da temperatura. O valor positivo de ΔH^0 indicou que a adsorção do íon neodímio na resina IR120Na foi um processo endotérmico com acréscimo de entropia. Zhang et al. (2016), nos seus estudos termodinâmicos, utilizando compósitos de óxido de grafeno funcionalizado

com calixareno, encontraram valores de ΔG^0 compreendidos entre $-7,31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-0,14\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, de ΔH^0 , entre $+18,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $+30,82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e ΔS^0 entre $66,08\text{J/K}\cdot\text{mol}$ e $104,50\text{J/K}\cdot\text{mol}$. No trabalho desenvolvido por Xiong et al. (2011), empregando a resina D113-III, os valores de ΔG^0 variaram entre $-20,35\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-17,55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔH^0 foi igual a $+25,53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e ΔS^0 atingiu $150\text{J/K}\cdot\text{mol}$. E nos estudos de Wang et al. (2013) que utilizaram adsorventes SiO_2/CMCH , foram encontrados valores ΔG^0 entre $-17,91\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $-14,64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔH^0 igual a $+19,07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e ΔS^0 igual a $112,7\text{J/K}\cdot\text{mol}$. Nestes estudos, foram apontados que os processos de adsorção foram espontâneos e endotérmicos com aumento da entropia, em concordância com os dados da presente dissertação

Os resultados do presente trabalho estão condizentes com a literatura, visto que o processo de adsorção é um fenômeno espontâneo, e que geralmente ocorre com um acréscimo na entropia (BANSAL; GOYAL, 2005 apud ANASTOPOULOS; BHATNAGAR; LIMA, 2016).

6 CONCLUSÕES

A adsorção de neodímio pela resina fortemente ácida, Amberlite IR120Na, foi mais eficaz na faixa de pH3-5. As condições de equilíbrio foram alcançadas dentro de 60 minutos com um carregamento máximo de 187mg.g^{-1} , o que está associado a uma diminuição na concentração de íons Nd(III) na solução para 55% do seu valor inicial. Além disso, esse carregamento explicou a utilização de 86% da capacidade nominal de resina em uma única etapa de adsorção. Na análise cinética, a difusão no filme não afetou a velocidade quando a agitação foi ajustada para $> 300\text{min}^{-1}$. A cinética de adsorção de neodímio pela resina fortemente ácida foi melhor descrita pelo modelo de pseudoprimeira ordem apresentando energia de ativação igual a $11,03\text{kJ.mol}^{-1}$, determinada na faixa de $25^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$. Ambos os resultados sugeriram a difusão dos poros como etapa determinante da velocidade sob a condição experimental aplicada no presente trabalho. Condições de equilíbrio da adsorção neodímio pela resina IR120Na à 28°C , foram alcançados após 60 minutos de ensaio. As isotermas de adsorção se ajustaram ao modelo da isoterma de Langmuir. O aumento da temperatura não implicou em alteração significativa na capacidade de adsorção. Os coeficientes angular e linear do gráfico $\ln k_L$ versus $1/T$ foram usados para estimar os valores de entalpia ($\Delta H^0=35,5\text{kJ/mol}$) e entropia ($\Delta S^0=129,7\text{J/mol}$), e por fim foram determinados os valores de ΔG^0 , iguais a $-2,6\text{kJ/mol}$, $4,2\text{kJ/mol}$ e $5,7\text{kJ/mol}$, para as temperaturas de 28°C , 40°C e 52°C , respectivamente. Tais resultados confirmaram a espontaneidade do processo de adsorção e também sugeriram que a adsorção do íon neodímio na resina IR120Na foi um processo endotérmico, associada ao aumento da entropia.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Estudar a afinidade da resina por outros íons de ETR, a fim de avaliar a interferência destes no processo de adsorção do Nd(III);
- ii. Realizar estudos de eluição seletiva do Nd(III) de outros ETR;
- iii. Realizar o processo de adsorção em sistema com colunas de leito fixo e determinar o número médio de ciclos de carregamento e regeneração que as resinas suportariam sem perder sua eficiência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A.; ENGEL, F. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: CETEM, 1994.

ANASTOPOULOS, I.; BHATNAGAR, A.; LIMA, E. C. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 954–962, 2016.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

BHARATHI, K. S.; RAMESH, S. T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, v. 3, n. 4, p. 773–790, 2013.

BILGILI, M. S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 157–164, 2006.

BUTNARIU, M.; NEGREA, P.; LUPA, L.; CIOPEC, M.; NEGREA, A.; PENTEA, M.; SARAC, I.; SAMFIRA, I. Remediation of rare earth element pollutants by sorption process using organic natural sorbents. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, p. 11278–11287, 2015.

CHEN, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 1, p. 1–6, 2011.

COLLINS, C., BRAGA, G., BONATO, P. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, p. 87 – 201, 2006.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems**. 2nd. ed. New York: Cambridge

University, 1997.

DAVE, S. R.; KAUR, H.; MENON, S. K. Selective solid-phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD-4 resin with azacrown ether. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 9, p. 692–698, 2010.

DROGUETT, S. E. **Elementos de Catalisis Heterogenea**. Washington: Secretaria General de la Organization de los Estados Americanos, 1983.

FERNANDEZ, V. Rare-earth elements market: A historical and financial perspective. **Resources Policy**, v. 53, March, p. 26–45, 2017.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GOK, C. Neodymium and samarium recovery by magnetic nano-hydroxyapatite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2014.

GOLEV, A.; SCOTT, M.; ERSKINE, P. D.; ALI, S. H.; BALLANTYNE, G. R.. Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. **Resources Policy**, v. 41, p. 52–59, 2014.

GOSEN, B. S. V.; VERPLANCK, P. L.; SEAL, R. R.; LONG, K. R.; GAMBOGI, J. Critical Mineral Resources of the United States — Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. **U.S. Geological Survey**, 2017.

GUIMARÃES, D. **Tratameto de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resina de troca iônica**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, T. K. **Hidrometallurgy in Extraction Processes, Volume II**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1990.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. CRC Press, Boca Radon, 2005.

GURGEL, L. V. A. **Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: Preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II)**. Ouro Preto: Universidade

Federal de Ouro Preto, 2007.

JHA, M. K.; KUMARI, A.; PANDA, R.; KUMBAR, J. R.; YOO, K.; LEE, J. Y. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, v. 165, p. 2–26, 2016.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97–114, 2013.

JUANG, R.; JU, C. Kinetics of Sorption of Cu (II) - Ethylenediaminetetraacetic Acid Chelated Anions on Cross-Linked, Polyaminated Chitosan Beads. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 1, p. 3463–3469, 1998.

KAUR, H.; AGRAWAL, Y. K. Functionalization of XAD-4 resin for the separation of lanthanides using chelation ion exchange liquid chromatography. **Reactive and Functional Polymers**, v. 65, n. 3, p. 277–283, 2005.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering: Chemical Engineering**. 7^a ed. Boston: McGraw-Hill, 2005.

MOREIRA, S. DE A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

NAGAPHANI KUMAR, B.; RADHIKA, S.; RAMACHANDRA REDDY, B. Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 1, p. 138–144, 2010.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. . Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 583–590, 1 jan. 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEGREA, P.; GABOR, A.; DAVIDESCU, C. M.; CIOPEC, M.; NEGREA, A.; DUTEANU, N. Kinetics and thermodynamics modeling of Nd(III) removal from aqueous solution using

modified Amberlite XAD7. **Journal of Rare Earths**, 2019.

NOLLET, H. ; ROELS, M.; LUTGEN, P.; MEEREN, P. V. D.; VERSTRAETE, W. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. **Chemosphere**, v. 53, n. 6, p. 655–665, 1 nov. 2003.

ORTIZ, N. **Estudo da Utilização de magnetita como material adsorvedor do metais Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Cd²⁺, em solução**. São Paulo: Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2000.

PARK, H. J.; TAVLARIDES, L. L. Adsorption of neodymium(III) from aqueous solutions using a phosphorus functionalized adsorbent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 24, p. 12567–12575, 2010.

PINTO, D. V. B. S.; MARTINS, A. H. Electrochemical elution of a cation-exchange polymeric resin for yttrium and rare earth recovery using a statistical approach. **Hydrometallurgy**, v. 60, n. 1, p. 99–104, 2001.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B. P.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RADHIKA, S.; NAGARAJU, V.; KUMAR, B. N.; KANTAM, M. L.; REDDY, B. R. Solid-liquid extraction of Gd(III) and separation possibilities of rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-93 and Tulsion CH-90 resins. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 12, p. 1270–1275, 2012.

REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit Operations and Process in Environmental Engineering**. 2nd. ed. Boston: PWS Publishing Company, 1995.

ROCHA, P. D. **Avaliação comparativa de tratamentos termo-químicos visando a produção de adsorvente a partir de resíduos agroindustriais para remoção de fenol em soluções aquosas**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

SIMONI, M.; KUHN, E.P.; MORF, L.S.; KUENDIG, R.; ADAM, F. Urban mining as a contribution to the resource strategy of the Canton of Zurich. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 45, 2015.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; BANDEGHARAEI, A. H.; CHAO, H. P. Mistakes and

inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

TUNSU, C.; PETRANIKOVA, M.; GERGORIC, M.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 239–258, 2015.

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2019**. Disponível em <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>>. Acesso em janeiro de 2020.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2007.

GONÇALVES, J. Química Viva: **Terras-raras**. 2013. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/quimicaviva_terrasraras>. Acesso em: 8 fev. 2019.

WANG, F.; ZHAO, J.; ZHOU, H.; LI, W.; SUI, N.; LIU, H. O-carboxymethyl chitosan entrapped by silica: Preparation and adsorption behaviour toward neodymium (III) ions. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 2, p. 317–325, 2013a.

WANG, F.; ZHAO, J.; WEI, X.; HUO, F.; LI, W.; HU, Q.; LIU, H. Adsorption of rare earths (III) by calcium alginate-poly glutamic acid hybrid gels. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, p. 969–977, 2013b.

WANG, J. Adsorption of aqueous neodymium, europium, gadolinium, terbium, and yttrium ions onto nZVI-montmorillonite: kinetics, thermodynamic mechanism, and the influence of coexisting ions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 33521–33537, 2018.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin: De Gruyter, 2012.

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

XIONG, C.; MENG, Y.; YAO, C.; SHEN, C. Adsorption of erbium(III) on D113-III resin from aqueous solutions: batch and column studies. **Journal of Rare Earths**, v. 27, n. 6, p. 923–931, 2009.

XIONG, C.; ZHU, J.; SHEN, C.; CHEN, Q. Adsorption and desorption of praseodymium (III) from aqueous solution using D72 resin. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 5, p. 823–830, 2012.

XIONG, C.; CHEN, X.; YAO, C. Enhanced adsorption behavior of Nd(III) onto D113-III resin from aqueous solution. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 10, p. 979–985, 2011.

YAO, C. Adsorption and desorption properties of D151 resin for Ce(III). **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 1, p. 183–188, 2010.

ZHANG, L.; WU, D.; ZHU, B.; YANG, Y.; WANG, L. Adsorption and Selective Separation of Neodymium with Magnetic Alginate Microcapsules Containing the Extractant 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 2280–2289, 2011.

ZHANG, P.; WANG, Y.; ZHANG, D.; BAIA, H.; TARASOV, V. V. Calixarene-functionalized graphene oxide composites for adsorption of neodymium ions from the aqueous phase. **RSC Adv.**, v. 6, n. 36, p. 30384–30394, 2016.

ZHU, L.; CHEN, J. Adsorption of Ce(IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 10, p. 969–973, 2011.