

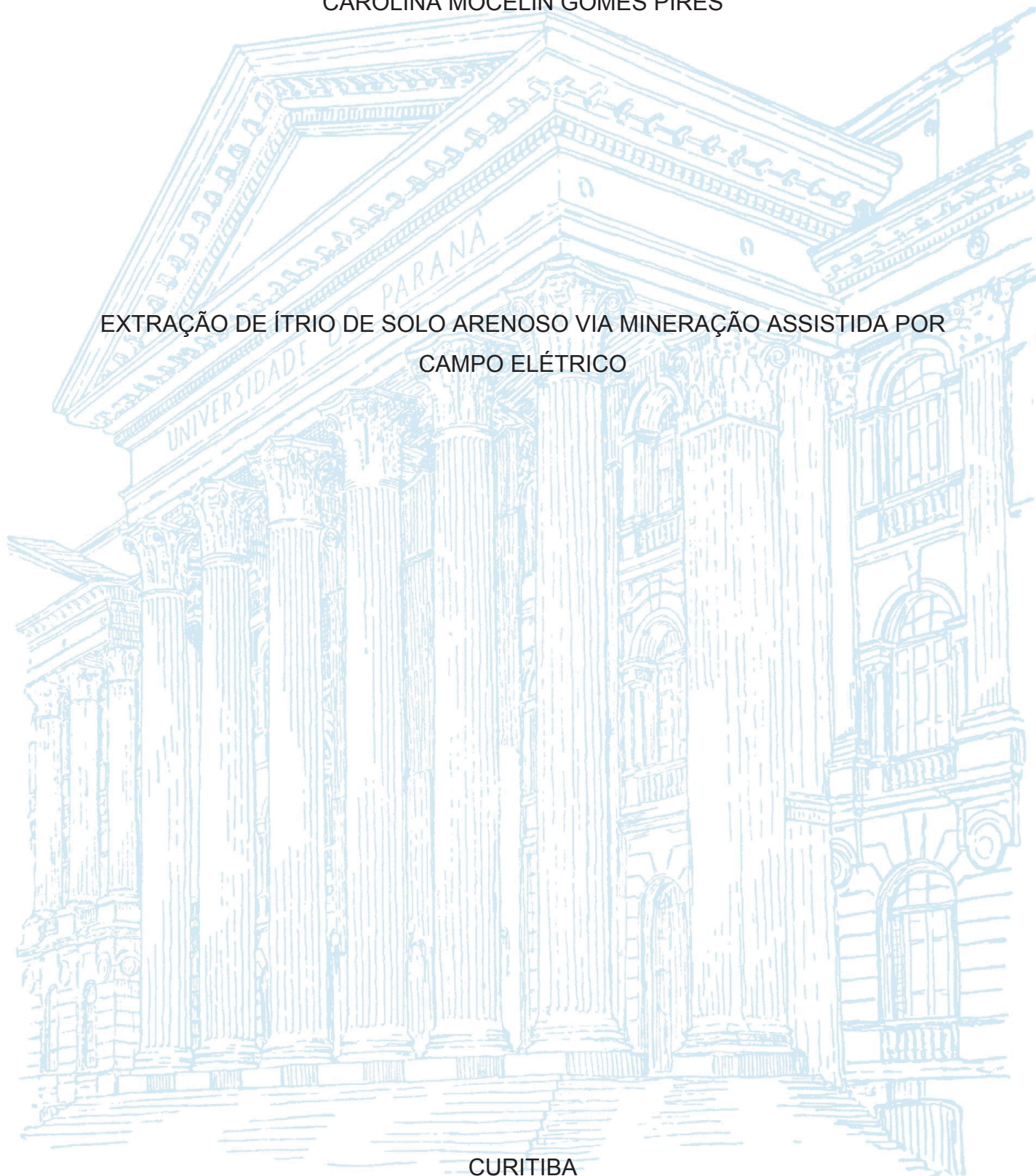
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CAROLINA MOCELIN GOMES PIRES

EXTRAÇÃO DE ÍTRIO DE SOLO ARENOSO VIA MINERAÇÃO ASSISTIDA POR
CAMPO ELÉTRICO

CURITIBA

2018



CAROLINA MOCELIN GOMES PIRES

EXTRAÇÃO DE ÍTRIO DE SOLO ARENOSO VIA MINERAÇÃO ASSISTIDA POR
CAMPO ELÉTRICO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, área de concentração: Fenômenos de Transportes e Engenharia Térmica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria José de Santana
Jerônimo Ponte

CURITIBA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

P667e

Pires, Carolina Mocelin Gomes

Extração de ítrio de solo arenoso via mineração assistida por campo elétrico / Carolina Mocelin Gomes Pires. – Curitiba, 2018.

102 p. : il. color.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.

Orientadora: Maria José de Santana Jerônimo Ponte.

1. Mineração assistida por campo elétrico. 2. Ítrio. 3. Fluxo migracional. 4. Superfície de resposta. 5. Custo energético. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ponte, Maria José de Santana Jerônimo. III. Título.

CDD: 621.319



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
MECÂNICA

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA MECÂNICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CAROLINA MOCELIN GOMES PIRES** intitulada: **EXTRAÇÃO DE ÍTRIO DE SOLOS ARENOSOS VIA MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 25 de Maio de 2018.


MARIA JOSÉ JERÔNIMO DE SANTANA PONTE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


PATRÍCIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Avaliador Externo (UFPR)


RODNEI BERTAZZOLI
Avaliador Externo (UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado força, determinação e fé para buscar meus objetivos.

À minha família, pelo amor, carinho, compreensão e por tudo o que me ensinaram ao longo da minha caminhada.

Aos meus queridos professores Maria José e Haroldo pelos grandes ensinamentos, auxílio, apoio e principalmente por acreditarem no meu potencial.

Aos meus amigos, que de diferentes formas me ajudaram e sempre estiveram comigo, me apoiando, ajudando e muitas vezes me divertindo.

Aos colegas do GEA, pelo auxílio, conversas e pelos momentos de aprendizado.

À minha querida amiga Fernanda Disconzi, pelo grande companheirismo e ensinamentos.

Ao colega Tiago Scheffer de Matos, pelo auxílio na execução dos ensaios de cromatografia de íons.

Ao professor Jucélio Tomás Pereira, pelos ensinamentos e apoio ao meu trabalho.

Ao professor Patrício Zamora, pela ajuda e disponibilidade.

Ao professor Marco Grassi e à Loana Baika, pela oportunidade de realização de ensaios no Laboratório de Análises Ambientais (LAA).

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) pela realização de análises.

À Pós-graduação em Engenharia Mecânica, pela oportunidade de ingressar ao programa, junto à proatividade do secretário Marcio Brandani.

À Capes, pelo auxílio financeiro.

E a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“A capacidade de criar e modificar as
coisas é a essência da
Engenharia.”*

Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

RESUMO

O ítrio é um elemento do grupo dos terras raras que possui muitas aplicações, das quais se destacam: em *phosphors* de lâmpadas fluorescentes, como material constituinte de painéis de tela plana e como *lasers*. Contudo, é um elemento considerado crítico, pois apresenta risco ao suprimento à demanda consumidora. Assim, de acordo com este cenário e devido ao elevado impacto ambiental do processo de mineração convencional de ítrio, tem-se a preocupação com a obtenção deste elemento de forma econômica viável e ambientalmente menos impactante. Com isso, a presente dissertação contempla a metodologia para extração do íon ítrio via da mineração assistida por campo elétrico. Esta que emprega ácido orgânico fraco como eletrólito, além de apresentar baixo custo energético. Assim, foram realizadas eletrominerações em solo sintético com o propósito de validar a metodologia em solo real. Para isso, foi realizado um planejamento experimental fatorial do tipo 2^k , em que as “k” variáveis avaliadas são a concentração de eletrólito e a intensidade de campo elétrico. Para ampliar a área de verificação da influência dessas variáveis, foi aplicada a técnica de operação evolutiva (EVOP). Assim, a partir dos resultados dos fluxos migracionais experimentais, foi obtida uma superfície de resposta contendo a tendência do aumento do fluxo migracional. Na qual, foi observado que o aumento do campo elétrico favorece o fluxo migracional. Por outro lado, o aumento da concentração de eletrólito desfavoreceu o fluxo. Em todas as eletromineração foram observados a mobilização do íon de ítrio, porém a terceira mineração em solo sintético apresentou significativa mudança no perfil de concentração, a qual apresentou melhor desempenho em relação ao fluxo migracional. Com o intuito de avaliar o custo energético das minerações, foi monitorada a corrente elétrica das minerações, a qual variou de $0,02 \text{ mA cm}^{-2}$ a $0,16 \text{ mA cm}^{-2}$, resultando em um custo de médio de $1,6 \pm 1,1 \text{ R\$ t}^{-1}$ de solo. A metodologia proposta foi validada em solo real, em que a eletromineração foi conduzida durante 240 h e obteve um custo energético de $1,76 \text{ R\$ t}^{-1}$ de solo.

Palavras chaves: Mineração assistida por campo elétrico. Ítrio. Fluxo migracional. Superfície de resposta. Custo energético.

ABSTRACT

Yttrium is an element of the rare earth group that has many applications, such as phosphors of fluorescent lamps, as a constituent material of flat panel panels and as lasers. However, due to the risk of supply to consumer demand, it is considered a critical element. Thus, in light of this view and associated to the high environmental impact due to the conventional yttrium mining process, we have the concern to obtain this element in a viable and environmentally less impacting economic way. Therefore, this dissertation contemplates the methodology for extraction of the yttrium by electric field mining assisted. This technique contemplates the use of weak organic acid like electrolyte and presents low energetic cost. Moreover, electrominings (EM's) were performed in synthetic soil with the purpose of validating the methodology in real soil. For that end, a factorial design of experimental, type 2^k , was carried out, in which the "k" variables evaluated were the electrolyte concentration and the electric field strength. In order to expand the area of verification of the influence of these variables, the evolutionary operation technique (EVOP) was applied. Hence, from the results of the experimental migration flows, a response surface with the trend of increasing migration flow was obtained. Thus, it was observed that the increase of the electric field benefits the migrational flow. On the other hand, the increase of electrolyte concentration has not favored the flow. In all EM's, the yttrium ion mobilization was observed, but the third mining in synthetic soil showed a significant change in the concentration profile, which showed better performance in relation to the migrational flow. In order to evaluate the experimental energy cost, the electric current of the mining was monitored, which ranged from 0.02 mA cm^{-2} to 0.16 mA cm^{-2} , resulting in a mean cost of $1.6 \pm 1.1 \text{ R \$ t}^{-1}$ of soil. Furthermore, the proposed methodology was validated in real soil, this EM was performed during 240 h and obtained an energy cost of $1.76 \text{ R \$ t}^{-1}$ of soil.

Keywords: Electro field mining assisted. Yttrium. Migrational flow. Response surface. Energy cost.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO <i>IN SITU</i>	21
FIGURA 2 - PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DE ÍTRIO	26
FIGURA 3 – REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA <i>IN SITU</i>	29
FIGURA 4 - ELETROOSMOSE	29
FIGURA 5 - MIGRAÇÃO	30
FIGURA 6 - FORÇAS ATUANTES SOB AS ESPÉCIES CARREGADAS	32
FIGURA 7 - ELETROFORESE	33
FIGURA 8 - FORMAÇÃO DA FRENTE ÁCIDA	34
FIGURA 9 - MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL PARA A ELETROMINERAÇÃO	45
FIGURA 10 - REATOR ELETROKINÉTICO	46
FIGURA 11 - UNIDADE EXPERIMENTAL PARA ELETROMINERAÇÃO DE Y^{3+}	47
FIGURA 12 - ÂNODO E CÁTODO UTILIZADOS NAS ELETROMINERAÇÕES	48
FIGURA 13 - PREPARO DO SOLO SINTÉTICO	57
FIGURA 14 - SECAGEM DO SOLO REAL	59
FIGURA 15 - TENDÊNCIA MIGRACIONAL DE Y^{3+}	61
FIGURA 16 - APLICAÇÃO DA OPERAÇÃO EVOLUTIVA (EVOP)	62
FIGURA 17 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-01 PARA C(-1), E(-1)	64
FIGURA 18 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-01 PARA C(-1) E(-1)	65
FIGURA 19 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-02 PARA C(+1) E(-1)	66
FIGURA 20 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-02 PARA C(+1) E(-1)	66
FIGURA 21 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-03 PARA C(-1) E(+1)	67
FIGURA 22 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-03 PARA C(-1) E(+1)	68
FIGURA 23 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-04 PARA C(+1) E(+1)	69
FIGURA 24 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-04 PARA C(+1) E(+1)	70
FIGURA 25 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-05 PARA C(0) E(0)	71
FIGURA 26 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-06 PARA C(0) E(0)	71
FIGURA 27 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-07 PARA C(0) E(0)	72
FIGURA 28 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-05 PARA C(0) E(0)	73
FIGURA 29 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-06 PARA C(0) E(0)	73
FIGURA 30 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-07 PARA C(0) E(0)	74
FIGURA 31 - PERFIL DE DIFUSIVIDADE DE Y^{3+}	75
FIGURA 32 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO Y^{3+} DA MACE EM SOLO REAL COM 72 H	76
FIGURA 33 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO Y^{3+} DA MACE EM SOLO REAL COM 240 H	76
FIGURA 34 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} EM SOLO REAL	78
FIGURA 35 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE ÍTRIO REMANESCENTE NO SOLO	78
FIGURA 36 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-01 PARA C(-1) E(-1)	82
FIGURA 37 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-02 PARA C(+1) E(-1)	82

FIGURA 38 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-03 PARA C(-1) E(+1)	83
FIGURA 39 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-04 PARA C(+1) E(+1)	84
FIGURA 40 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-05 PARA C(0) E(0)	85
FIGURA 41 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-06 PARA C(0) E(0)	85
FIGURA 42 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-07 PARA C(0) E(0)	86
FIGURA 43 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-SOLO REAL	87
FIGURA 44 - DESVIOS ENTRE O MODELO E DADOS EXPERIMENTAIS	91
FIGURA 45 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+}	92

LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 - ESPECTROMETRIA DE FLUORECÊNCIA DE RAIOS X DO SOLO REAL	49
TABELA 2 - ESPECTROMETRIA DE FLUORECÊNCIA DE RAIOS X DO SOLO SINTÉTICO	49
TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA EM DE Y^{3+}	50
TABELA 4 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL CODIFICADA	51
TABELA 5 – MATRIZ CODIFICADA DO SEGUNDO PLANEJAMENTO	52
TABELA 6 - MASSAS DE ÁCIDO ACÉTICO PARA ELETROMINERAÇÃO	56
TABELA 7 - FLUXOS MIGRACIONAIS DE Y^{3+}	61
TABELA 8 – MATRIZ DO NOVO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	62
TABELA 9 - FLUXOS DIFUSIVOS DE Y^{3+}	74
TABELA 10 - CAMPO ELÉTRICO PARA AS ELETROMINERAÇÕES.....	79
TABELA 11 - DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA PARA	80
TABELA 12 - RESISTIVIDADE DOS SOLOS.....	81
TABELA 13 - CUSTO ENERGÉTICO DAS MINERAÇÕES POR CAMPO ELÉTRICO.....	88
TABELA 14 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS	89
TABELA 15 - FLUXOS MIGRACIONAIS EXPERIMENTAIS E	90
TABELA 16 - SOMAS QUADRÁTICAS	91

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	<i>Analysis of Variance</i> – Análise de variância
CA	Câmara anódica
CC	Câmara catódica
CTR	<i>Cathode ray tube</i> – Tubo de raio catódico
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOE	<i>Department of Energy</i> – Departamento de Energia
ddp	Diferença de potencial
EDTA	<i>Ethylenediamine tetra-acetic acid</i> – Ácido etileno diamino tetra acético
Ecat	<i>Equilibrium catalyst</i> – Catalisadores de equilíbrio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ETR	Elementos terras raras
EVOP	<i>Evolutionary Operation</i> – Operação evolucionária
FCC	<i>Fluid catalytic cracking</i> – Craqueamento catalítico fluido
GEA	Grupo de Eletroquímica Aplicada
H ₃ CCOO ⁻	Íon acetato
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> – Espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado
LAA	Laboratório de Análises Ambientais
LACAUT	Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos
LAMIR	Laboratório de Análise de Minerais e Rochas
LED	<i>Light emitting diode</i> – Diodo emissor de luz
LTA	Laboratório de Tecnologia Ambiental
MatLab	Matrix Laboratory
MMQ	Método dos mínimos quadrados
OTR	Óxidos de terras raras
P	Ponto de verificação de pH
P1	Ponto de coleta 1
P2	Ponto de coleta 2
P3	Ponto de coleta 3

P.F.	Perda ao fogo
PMMA	Polimetil-metacrilato
ppm	Partes por milhão
RO	Rondônia
SQ_M	Soma quadrática do modelo
SQ_r	Soma quadrática residual
SQ_T	Soma quadrática total
TR	Terras raras
TRL	Terras raras leves
TRP	Terras raras pesados
YAG	<i>Yttrium Aluminium Garnet</i> – Granada de ítrio e alumínio
WEEE	<i>Waste electrical and electronic equipment</i> – Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos

LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca registrada
β_i	Parâmetros do modelo estatístico
ε	Campo elétrico ($V\ m^{-1}$)
ϵ	Erro aleatório
η	Sobrepotencial de reação (V)
τ	Tortuosidade
$\nabla(C)$	Vetor gradiente de concentração
$\nabla(E)$	Vetor gradiente de potencial elétrico
As	Arsênio
Bq	Bequerel
$C_{\$}$	Custo energético (R\$ kg^{-1})
C_i	Concentração da espécie i ($mol\ L^{-1}$)
$C_{14}H_{10}$	Fenantreno
$C_{16}H_{10}$	Pireno
$C_2H_2O_4$	Ácido oxálico
$C_4H_6O_6$	Ácido tartárico
$(C_6H_5O_7)_2Pb_3 \cdot 3H_2O$	Citrato de chumbo trihidratado
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico
Ca	Cálcio
$CaCl_2$	Cloreto de cálcio
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio
Cd	Cádmio
CE	Consumo energético ($Wh\ kg^{-1}$)
CH_3COOH	Ácido acético
Cl^-	Íon cloreto
CO_2	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
CT	Custo da tarifa energética ($kWh\ R\$$)
Cu	Cobre
Dy	Disprósio
D_i	Coeficiente de difusividade ($cm^2\ s^{-1}$)
D_i^*	Coeficiente de difusividade efetiva ($cm^2\ s^{-1}$)

E	Potencial elétrico (V)
E°	Potencial padrão de redução (V)
E_n	Energia (W)
Eu	Európio
F	Constante de Faraday (C)
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato ferroso heptahidratado
Gd	Gadolínio
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3CCOONa	Acetato de sódio
H_3O^+	Íon hidrônio
HCl	Ácido clorídrico
HNO_3	Ácido nítrico
I	Densidade de corrente (mA cm^{-2})
In	Índio
Ir	Írídio
J_i^d	Vetor de fluxo difusivo da espécie i ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
J_i^e	Vetor de fluxo eletroosmótico da espécie i ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
J_i^m	Vetor de fluxo migracional da espécie i ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
J_i^{mod}	Vetor de fluxo migracional da espécie i ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) previsto pelo modelo
k_e	Coeficiente de permeabilidade eletroosmótica ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$)
KMnO_4	Permanganato de potássio
La	Lantânio
Ln	Lantanídeos
Lu	Lutécio
m	Massa de solo (kg)
Mg	Magnésio
n	porosidade

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfato de sódio
NaClO	Hipoclorito de sódio
NaNO_3	Nitrato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Nd	Neodímio
$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Acetato de amônio
Ni	Níquel
NiSO_4	Sulfato de níquel
OH^-	Íon hidroxila
Pot	Potência (W)
Pb	Chumbo
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de chumbo
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	Hidróxido de chumbo
Pb^{2+}	Íon chumbo
PbCO_3	Carbonato de chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
q_e	Fluxo eletroosmótico no meio poroso
R	Constante universal dos gases
R^2	Coeficiente de determinação
Rh	Ródio
Ru	Rutênio
s	Desvio-padrão experimental
s^2	Variância experimental
Sc	Escândio
Sc_2O_3	Óxido de escândio
SO_4^{2-}	Íon sulfato
T	Temperatura (K)
Ta	Tântalo
Tb	Térbio
Ti	Titânio
u_i	Mobilidade iônica da espécie i ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
u_i^*	Mobilidade iônica efetiva da espécie i ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
U	Urânio

V	Vanádio
Y	Ítrio
$\text{Y}(\text{OH})_3$	Hidróxido de ítrio
Y_2O_3	Óxido de ítrio
Y^{3+}	Íon ítrio
Z	Número atômico
z_i	Valência do íon
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVO GERAL	23
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	TERRAS RARAS	24
2.2	ÍTRIO	26
2.3	REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA	28
2.4	ESTADO DA ARTE	35
2.4.1	Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA)	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Materiais	45
3.1.1	Reator eletroquímico	46
3.1.2	Eletrólito	47
3.1.3	Eletrodos	47
3.1.4	Campo elétrico (ϵ)	48
3.1.5	Solo	48
3.2	Métodos	49
3.2.1	Planejamento Experimental 2^k	49
3.2.2	Preparo e execução dos ensaios	55
3.2.2.1	Preparo da solução eletrolítica	55
3.2.2.2	Preparo solução estoque de ítrio	56
3.2.2.3	Preparo do solo sintético	56
3.2.2.4	Eletrominerações	57
3.2.3	Análises e Quantificação	58
3.2.4	Fluxo migracional	59

3.2.5	Consumo e custo energético	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1	MINERAÇÕES ASSISTIDAS POR CAMPO ELÉTRICO EM SOLO SINTÉTICO	61
4.2	BRANCO	74
4.3	MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO EM SOLO REAL	75
4.4	CAMPO ELÉTRICO E DENSIDADE DE CORRENTE	79
4.5	pH DO MEIO REACIONAL	81
4.6	CUSTO E CONSUMO ENERGÉTICO	87
4.7	ANÁLISES ESTATÍSTICAS	88
4.7.1	Cálculo dos efeitos	88
4.7.2	Modelo empírico do fluxo migracional	89
5	CONCLUSÃO	93
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
	REFERÊNCIAS	95
	APÊNDICE 1	102

1 INTRODUÇÃO

O processo de mineração de materiais sólidos consiste na extração de minérios contidos na crosta terrestre para processamento e beneficiamento desta matéria-prima. O método de lavra designa o tipo de mineração a ser empregado, podendo ser a céu aberto ou subterrânea. A extração mineral engloba um conjunto de operações unitárias responsáveis pelo pré-tratamento dos minérios, das quais se destacam a perfuração, desmonte, escavação, britagem, carregamento e transporte. (HOLMBERG et al., 2017).

A partir da cominuição do mineral, o material é transportado e seguirá uma sequência de processos físico-químicos com a finalidade de aumentar a concentração do minério. (HOLMBERG et al., 2017). Os principais métodos empregados para a purificação de minérios são os processos hidrometalúrgico e adsorção por argilas. (ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

A adsorção por argilas é amplamente empregada na China, e pode ser aplicável tanto *in situ*, por meio da lixiviação em pilhas e por lixiviação *in situ* propriamente dita. Ou então, *ex situ*, dado por lixiviações em tanques. Todavia, esses processos são responsáveis por grandes impactos ecológicos e ambientais, com grande geração de resíduos. Além disso, a operação *in situ* contém soluções lixiviantes que podem percolar o solo e contaminar os lenções freáticos. Os processos *ex situ* necessitam de grandes áreas de solo a ser removido, o que pode ocasionar deslizamentos e desmoronamentos das camadas de solo. (RANJITH et al., 2017; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

O processo hidrometalúrgico é a rota convencional para separação e purificação de minérios, o qual engloba etapas de lixiviação, extração por solvente, podendo conter etapas de precipitação, troca iônica e calcinação. Ao término do processo, objetiva-se elevar o teor do minério desejado, ou então a obtenção individual do metal de interesse. (INNOCENZI et al., 2014; TUNSU et al., 2015).

Devido ao desenvolvimento tecnológico e ao crescimento populacional, houve um aumento do consumo mundial de muitos metais. Com isso, surge a necessidade de suprir a demanda de consumo de forma rápida, sendo a mineração a principal via de suprimento. Embora o processo de mineração tenha alcançado grandes avanços nas últimas décadas, ainda apresenta elevado impacto ambiental. (FAIRHURST, 2017). Com isso, contribui com a contaminação atmosférica por meio

das emissões gasosas, as quais são responsáveis por cerca de 2,7 % das emissões mundiais de dióxido de carbono (CO₂). (HOLMBERG et al., 2017). A mineração subterrânea é ainda mais agressiva ambientalmente, pois afeta diretamente a tribologia do solo devido às tensões, às deformações e às fraturas de grandes proporções geradas nas camadas de solo. (RANJITH et al., 2017). Sendo assim, vê-se que, independentemente do tipo de lavra escolhido, o extrativismo mineral afeta diretamente a biota e o ecossistema da região. (PENA et al., 2017).

Segundo Holmberg (2017), o consumo energético total em mineração corresponde a aproximadamente 6,2 % do gasto energético global total, 40 % deste valor está relacionado às perdas energéticas por atrito. A extração mineral também apresenta valores elevados em perdas econômicas, as quais são provenientes de diversas fontes: 40 % devido ao atrito, 27 % para reposição de peças e equipamentos, 26 % em manutenção e 7 % em perdas de material ao longo do processo.

Considerando os elevados gastos energéticos, econômicos e o impacto ambiental da mineração, surge a necessidade do desenvolvimento de técnicas alternativas à extração de minérios. Para que, de forma complementar ao processo convencional, seja possível atender a demanda consumidora de minérios. Com isso, a técnica de mineração assistida por campo elétrico (MACE) torna-se uma alternativa à extração mineral.

A MACE, ou eletromineração (EM), surgiu inicialmente com a finalidade de remoção de metais pesados do solo. Neste caso, considerando a finalidade de remediar solos contaminados, a técnica é denominada de remediação eletrocinética. A eletromineração consiste na aplicação de uma baixa densidade de corrente elétrica ou uma diferença de potencial elétrico entre os eletrodos inseridos na massa de solo. É necessário que o solo esteja imerso em um meio aquoso condutor, a solução eletrolítica, a qual será o veículo para o transporte das cargas elétricas, essas que seguirão em direção aos seus respectivos eletrodos. (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993a; 1993b; ACAR et al., 1995).

A eletromineração tem como objetivos principais: o baixo custo energético, o uso de reagentes biodegradáveis e baixo consumo de água. É uma técnica aplicável tanto *in situ* como *ex situ*, o que favorece o ecossistema e a logística local. A Figura 1 apresenta de forma esquemática o modelo *in situ* de mineração assistida por campo elétrico.

FIGURA 1 - MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO *IN SITU*

FONTE: A autora (2018).

Diante à gama de minerais dispostos na crosta terrestre, os Terras Raras (TR) chamam a atenção devido à grande variabilidade de elementos e as suas aplicações. (JHA et al., 2016). Os TR formam um grupo composto por 17 elementos químicos, constituídos pela série dos lantanídeos, variando do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), incluindo o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$). (ABRÃO, 1994; JHA et al., 2016). Embora os elementos terras raras (ETR) possuam propriedades físico-químicas muito semelhantes, eles ainda são subdivididos em terras raras leves (TRL), variando do La ao európio (Eu, $Z = 63$); e terras raras pesados (TRP) constituídos a partir do gadolínio (Gd, $Z = 64$) até o Lu, incluindo o ítrio. (JHA et al., 2016; MASSARI; RUBERTI, 2013).

A aplicabilidade dos terras raras é muito ampla, sendo utilizados em lâmpadas, em baterias, como ímãs permanentes, em células combustíveis, em revestimentos térmicos, em fertilizantes, turbinas eólicas, em equipamentos para navegação e também na área médica. (INNOCENZI et al., 2014; NORMAN; ZOU; BARNETT, 2014; JHA et al., 2016; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017). Segundo Jha et

al. (2016) e Massari e Ruberti (2013), estima-se que há 130 000 000 de toneladas de óxido de terras raras (OTR) raras distribuídos em reservas de 30 países.

A China é o principal produtor e fornecedor de OTR, detém cerca de 97 % da produção mundial e 41 % das reservas globais. Este cenário permite o controle econômico sobre os preços e taxas de exportação dos terras raras. (NORMAN; ZOU; BARNETT, 2014; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017). Assim, de face ao monopólio dos TR, a partir do ano de 2007 a China restringiu ainda mais a economia, limitando a exportação dos OTR em até 35 000 t. Em 2010, o consumo mundial de terras raras foi de 136 000 t, porém a produção atingiu somente 133 600 t. Desta forma, mediante a crescente demanda e associada à redução do fornecimento, alguns elementos terras raras atingiram a condição crítica de risco ao suprimento. (MASSARI; RUBERTI, 2013; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE – *Department of Energy*), a definição de materiais críticos é dada aos elementos com risco de interrupção do fornecimento, os quais são essenciais para energias limpas e renováveis. São considerados críticos os TR: neodímio (Nd, Z = 60), térbio (Tb, Z = 65), disprósio (Dy, Z = 66), európio, e o ítrio. (MATULKA, 2013; TUNSU et al., 2015).

O ítrio se destaca entre os terras raras, pois é o segundo elemento mais abundante dos TR na crosta terrestre, com concentração média de 33 ppm (partes por milhão) (ABRÃO, 1994; JONES, 2002; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017), além de pertencer à categoria de material crítico. Desta forma, tem-se a preocupação em suprir a demanda consumidora pois, em muitos casos, o Y não pode ser substituído por outro elemento, pois a substituição resulta em um produto menos eficiente. (NORMAN; ZOU; BARNETT, 2014; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

A motivação para o presente trabalho está vinculada à disponibilidade de ítrio na forma mineral disposto nos solos, aliada à sua condição crítica de suprimento. Assim, mediante ao elevado impacto ambiental e econômico dos processos convencionais de extrativismo mineral dos TR, a mineração assistida por campo elétrico se torna uma alternativa menos impactante e economicamente mais atraente para a obtenção de ítrio. Com isso, a relevância do trabalho se dá ao fato de que, até o presente momento, não foram encontrados na literatura casos de extração de ítrio de solos por MACE.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho é o desenvolvimento da mineração assistida por campo elétrico como metodologia experimental para a extração de ítrio, na forma iônica de solo arenoso, utilizando reator eletrocinético de leito fixo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com a finalidade de atingir o objetivo geral deste trabalho, os objetivos específicos são:

- Avaliar os efeitos dos parâmetros de relevância: concentração do eletrólito e intensidade de campo elétrico, sobre a função do fluxo migracional do Y^{3+} ;
- Aplicar a metodologia de extração de Y^{3+} por campo elétrico em solo real;
- Avaliar o custo energético do procedimento experimental de mineração assistida por campo elétrico para extração do íon ítrio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta a fundamentação teórica, conceitos e técnicas relacionadas ao tema de pesquisa do presente trabalho. E, apresenta também, o estado da arte relacionado à remoção de metais do solo por meio de técnicas eletrocinéticas.

2.1 TERRAS RARAS

Os átomos da série dos lantanídeos (Ln), juntamente com o ítrio e o escândio, formam um grupo de 17 elementos denominados terras raras. Embora sejam intitulados como raros, esses elementos são abundantes na crosta terrestre. (MARTINS; ISOLANI, 2005; JHA et al., 2016). Geralmente, os TR estão disponíveis na forma de óxidos, na forma de areias, ou fazendo parte da constituição mineralógica de rochas. Porém, são encontrados em pequenas concentrações, justificando, assim, o adjetivo “raro”. (TUNSU et al., 2015; JHA et al., 2016).

Os elementos terras raras (ETR) são encontrados principalmente em rochas fosfatadas, carbonatadas e em silicatos. A concentração média dos OTR varia, normalmente, de 0,1 a 0,3 % em massa, e são, frequentemente, obtidos a partir da bastnasita, monazita e da xenotima. (MASSARI; RUBERTI, 2013; JHA et al., 2016; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017). As reservas mundiais estão distribuídas basicamente entre China, contendo 40,74 %, EUA com 22,22 %, Austrália contendo 18,52 % e Índia com 13,33 %. O Brasil detém 0,41 % das reservas. (ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

No cenário brasileiro, as reservas de TR se concentram basicamente nas regiões centro-oeste e sudeste, sendo as cidades de Catalão (GO) e Araxá (MG) as principais fontes de exploração desses minerais. As reservas lavráveis e aprovadas pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), até o ano de 2013, continham 22 000 000 t de OTR, resultando, neste mesmo ano, em uma produção interna de 600 t de concentrado de monazita. (ANDRADE, 2014).

O consumo mundial de terras raras vem aumento sucessivamente ao longo dos anos. Este fato ocorre devido às inúmeras aplicabilidades desses elementos, pois são utilizados em *phosphors* de lâmpadas fluorescentes, tubo de raios catódicos (CTR – *Cathode ray tube*), catalisadores para emissões automotivas e no craqueamento catalítico do petróleo. Os TR são usados em *lasers*, em materiais

luminescentes, em painéis de televisão e computadores e como ímãs permanentes. (MARTINS; ISOLANI, 2005; INNOCENZI et al., 2014; NORMAN; ZOU; BARNETT, 2014). Na área médica, são utilizados em traçadores biológicos, e em agentes para contraste para diagnósticos por imagens (MARTINS; ISOLANI, 2005). Em tecnologias limpas, são empregados em turbinas eólicas, em baterias de carros elétricos e células combustíveis. (JHA et al., 2016; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

As aplicações dos TR são muito diversificadas e, de acordo com este panorama, o suprimento dessa matéria-prima torna-se essencial ao desenvolvimento humano e tecnológico (TUNSU et al., 2015). Atendendo à necessidade de suprimento, o processo hidrometalúrgico é a principal via de obtenção dos ETR. Embora este processo obtenha produtos com elevada pureza, envolve inúmeras etapas para separação e purificação. Este fato ocorre devido às similaridades nas características dos TR. (INNOCENZI et al., 2014, TUNSU et al., 2015).

A dificuldade na separação dos terras raras entre si se dá devido às semelhanças nas suas propriedades físico-químicas, sendo o raio iônico um dos fatores preponderantes. (NARDI; CUNHA; FORMOSO, 2014; SOUSA FILHO; SERRA, 2014). A configuração eletrônica dos terras raras é predominantemente dada por $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$, diferenciando-se apenas em relação ao preenchimento do subnível 4f, este que é responsável pela característica trivalente (3+) para a maioria dos lantanídeos. (MARTINS; ISOLANI, 2005; NARDI; CUNHA; FORMOSO, 2014; SOUSA FILHO; SERRA, 2014). O orbital 4f é blindado pelos orbitais subsequentes 5s e 5p, os quais não participam de ligações, conferindo aos complexos um elevado caráter iônico. Segundo Peppard, Mason e Lewey (1969) e Nardi, Cunha e Formoso (2014), se o orbital 4f estiver 25 %, 50 %, 75 % ou 100 % preenchido estará em uma forma mais estável em relação às demais configurações eletrônicas. Com isso, menor será a tendência do elemento em formar complexos.

A contração lantanídica é uma propriedade muito relevante dos lantanídeos, a qual corresponde à diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico. Este fenômeno reflete na basicidade dos Ln ao longo da série, uma vez que essa é inversamente proporcional ao número atômico. Todavia, essa propriedade favorece os processos de separação dos lantanídeos. (ABRÃO, 1994; MARTINS; ISOLANI, 2005; JHA et al., 2016).

2.2 ÍTRIO

O ítrio (Y) foi descoberto no final do XVIII pelo químico Lieutenant Carl Axel Arrhenius. Em 1787, ao visitar uma mina no vilarejo de Ytterby, o pesquisador encontrou um pedaço de rocha escura e a denominou de Yterbita. (MARTINS; ISOLANI, 2005). Após a confirmação da presença de outros elementos nesta estrutura rochosa, em 1794 o professor Johan Gadolin renomeou o elemento para Iterbia. No ano de 1797, o pesquisador Gustaf Ekeberg comprovou os estudos de Gadolin e, novamente, nominou o elemento de Ítria. Posteriormente, por questões de adequação às normas de nomenclatura mineral, o elemento enfim foi nomeado de Ítrio. (Elementymology & Elements Multidict, 2017).

O Y é o segundo elemento mais abundante dos TR, contendo concentração média de 33 ppm, e é classificado como terra rara pesado devido às suas propriedades físico-químicas. Embora os terras raras pesados sejam menos abundantes os TRL, esses possuem aplicações mais nobres e, com isso, maior valor comercial. (JONES, 2002; DUBEY; GRANDHI, 2016; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017). O preço do Y, na cotação de dezembro de 2017, é de 35,00 US\$ kg⁻¹. (MINERALPRICES, 2017).

O ítrio é encontrado na forma de óxido e, principalmente, a partir de rochas minerais como a bastnasita, xenotima e em areia monazítica (Figura 2). Apesar de a monazita ser a maior fonte de OTR, o Y é mais abundante na estrutura da xenotima, com teores de até 60 %, em massa, na forma de óxido de ítrio (Y₂O₃). As principais reservas de Y₂O₃ estão localizadas na China, com especial destaque para cidades de Zhijin e Fanshan, com concentrações médias de 434,2 mg kg⁻¹ e 248,9 mg kg⁻¹, respectivamente. (WANG et al., 2010).

FIGURA 2 - PRINCIPAIS FORMAS DE OBTENÇÃO DE ÍTRIO



FONTE: a) JOHN BETTS (2018).
b) DAKOTA MATRIX (2018).
c) Modificado de QUIMLAB (2018).

O Y é caracterizado como um metal de transição, e possui número atômico 39 e massa molar de $88,91 \text{ g mol}^{-1}$. Sua configuração eletrônica é dada por $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$, cujo estado de oxidação mais comum é o 3+. É um metal cinza escuro com estrutura cristalina hexagonal e possui densidade de $4,472 \text{ g cm}^{-3}$. Na pressão de 1 atm, apresenta ponto de fusão de 1 800 K e ponto de ebulição de 3 609 K. Não apresenta propriedades magnéticas, com isso, é classificado como diamagnético. (MARTINS; ISOLANI, 2005; INNOCENZI et al., 2014).

As principais aplicações de Y são: como *phosphor* de lâmpadas fluorescentes, em tubos de raios catódicos, em painéis de tela plana, em zircônias cúbicas e em *lasers*, tais como o YAG (*Yttrium Aluminium Garnet* – Granada de ítrio e alumínio). O elemento é empregado em cerâmicas de terras raras, em ligas metálicas para materiais supercondutores e em LED (*Light emitting diode* – Diodo emissor de luz) na cor branca. É utilizado em fibras óticas, em revestimentos de turbinas eólicas e em células combustíveis (INNOCENZI et al., 2014; WANG et al., 2016; DUBEY; GRANDHI, 2016; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

O ítrio pode ser obtido a partir de duas fontes: primária e secundária. De fonte primária é obtido por meio do processo de mineração convencional seguido do processo hidrometalúrgico. De origem secundária, o Y é recuperado a partir de materiais elétricos e eletrônicos ao fim da vida útil, denominados de WEEE (*Waste electrical and electronic equipment*). A recuperação é feita por meio de lixiviações e extrações por solvente. (INNOCENZI et al., 2014). Porém, somente cerca de 1 % desses equipamentos são reciclados. (MATULKA, 2013; ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

A demanda consumidora de Y é crescente e, de face a este panorama, tem-se o risco de suprimento ao consumo. Segundo Jha et al. (2016), em 2014 a produção mundial de Y_2O_3 foi de 11 750 t, porém o consumo foi de 12 100 t. Este cenário acentua a criticalidade do Y, classificando-o como um dos elementos mais críticos ao suprimento, pois, de acordo com Zang, Kleit e Nieto (2017), 69 % do consumo deste elemento são destinados para *phosphors*. Assim, mediante o cenário do consumo mundial de ítrio, torna-se relevante a busca por fontes alternativas à mineração convencional.

2.3 REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

Os metais pesados, a partir de determinadas concentrações, se tornam um dos principais agentes poluentes, os quais são responsáveis por elevar a toxicidade do meio. Com isso, surge a necessidade de encontrar novas técnicas de remediação de solos e de águas subterrâneas que sejam eficientes na remoção desses contaminantes. (MULLIGAN; YONG; GIBBS, 2001).

A remediação eletrocinética, ou eletroremediação, compreende um conjunto de fenômenos de condução de cargas elétricas para remoção de contaminantes de solos, tais como: metais pesados, espécies inorgânicas, radionúcleos e alguns compostos orgânicos. (ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993a; 1993b; ACAR et al., 1995). A técnica consiste na inserção eletrodos na massa de solo úmida, os quais serão submetidos a uma diferença de potencial elétrico ou corrente elétrica. O líquido contido no solo deverá ser condutor, para atuar como veículo para o transporte de cargas. Assim, devido à ação do campo do elétrico, cátions migram em direção ao cátodo e os ânions para o ânodo. (PROBSTEIN; HICKS, 1993; PUPPALA et al., 1997). Com isso, é uma técnica de remediação aplicável *in situ* ou *ex situ*, em solos saturados e insaturados, e também em solos finos e de baixa permeabilidade hidráulica. (ACAR et al., 1995; ALSHAWABKEH; YEUNG; BRICKA, 1999; REDDY; CHINTHAMREDDY, 1999; VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002).

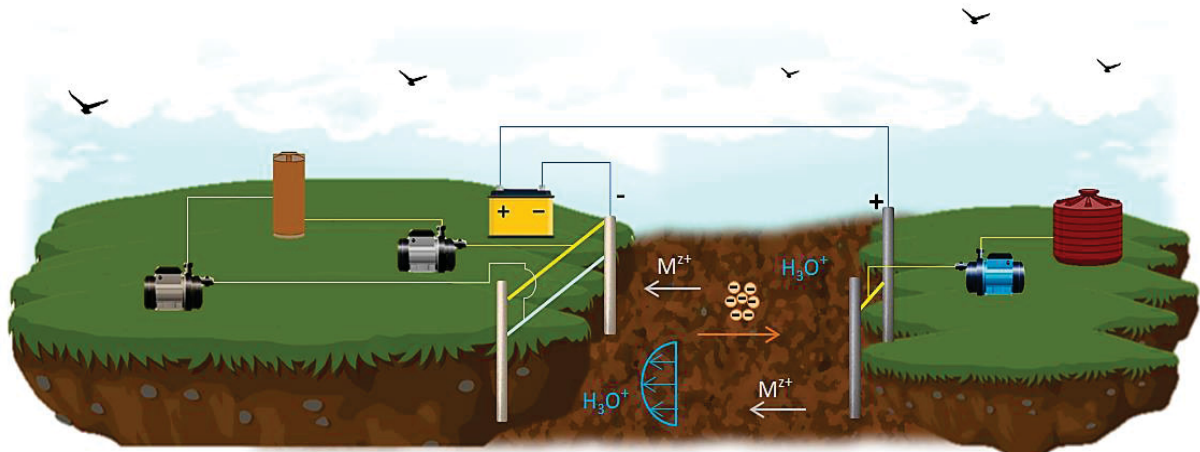
A eletroremediação (Figura 3) faz uso de fenômenos eletrocinéticos como força motriz para mobilização de espécies carregadas. Assim, a eletroosmose, a eletromigração, a eletroforese e a eletrólise da água constituem os fenômenos preponderantes para o transporte de cargas elétricas. (PROBSTEIN; HICKS, 1993; SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993; ACAR et al., 1995).

Embora o campo elétrico seja responsável pela ocorrência dos fenômenos eletrocinéticos, estes não ocorrem de forma isolada. Também poderão ocorrer no meio reacional: fenômenos de sorção, formação precipitação inorgânicos, deposição nos eletrodos, reações de oxidação e redução, difusão, desenvolvimento do gradiente de pH e geração de gases nos eletrodos. Fatores, esses, que podem influenciar de forma negativa a eficiência da remediação. (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; PUPPALA et al.1997; YEUNG; HSU; MENON, 1997; ALSHAWABKEH; YEUNG; BRICKA, 1999).

Durante o processo de eletroremediação, pode haver o bombeamento constante de solução eletrolítica para o meio reacional, caracterizada pela

convecção forçada (Figura 3). Esta que, independe da ação do campo elétrico, todavia favorece a transferência de massa, pois auxilia na migração e na lixiviação de contaminantes, devido ao movimento da fase líquida. Porém, eleva o custo energético do processo devido ao bombeamento eletrólito (ALSHAWABKEH; YEUNG; BRICKA, 1999).

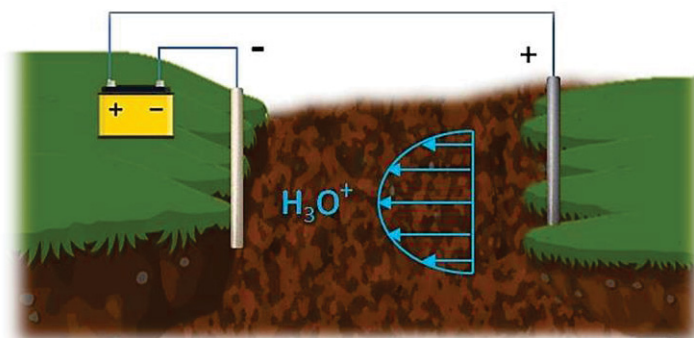
FIGURA 3 – REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA *IN SITU*



FONTE: A autora (2018).

A eletroosmose (Figura 4) consiste no transporte da água contida na massa de solo, a qual transporta consigo as espécies contaminantes solubilizadas, sob a ação do campo elétrico. (SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993). Logo, o mecanismo de transporte de massa para descontaminação de solos se dá por advecção, e o sentido do fluxo eletrosmótico seguirá do ânodo para o cátodo, devido à interação do íon H^+ com a molécula de água (H_2O), resultando no íon hidrônio (H_3O^+).

FIGURA 4 - ELETROOSMOSE



FONTE: A autora (2018).

A velocidade do fluido no meio poroso é função da diferença de potencial aplicado, do gradiente hidráulico e do gradiente de concentração da espécie contaminante. (VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002). Assim, segundo Acar e Alshawabkeh (1993), o vetor de fluxo eletroosmótico mássico (J_i^e) para a espécie “i” é dado por

$$J_i^e = \frac{C_i}{C_w} q_e, \quad (1)$$

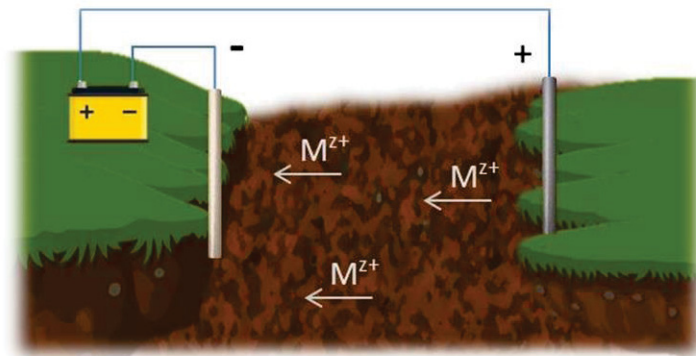
sendo

$$q_e = -k_e \nabla(E). \quad (2)$$

Neste caso, C_i representa a concentração molar da espécie “i”, C_w a concentração molar da água, q_e é o vetor de fluxo eletroosmótico no meio poroso, k_e é a permeabilidade eletroosmótica e $\nabla(E)$ é o vetor gradiente do potencial elétrico.

A migração, ou eletromigração, apresentada na Figura 5, consiste no transporte de espécies iônicas mediante a ação de um campo elétrico. Sendo assim, o transporte de cargas é regido pela lei de Coulomb, ou seja, quanto maior a carga do íon, maior será o efeito do campo sobre esta espécie. (ACAR et al., 1995; YEUNG; HSU; MENON, 1997).

FIGURA 5 - MIGRAÇÃO



FONTE: A autora (2018).

Segundo Acar et al. (1995) e Yeung, Hsu, e Menon (1997) a eletromigração é o fenômeno mais efetivo para o transporte de cargas elétricas. Esse efeito torna-se

ainda mais evidente em solos finos, pois o campo elétrico é mais favorável ao transporte de espécies do que o gradiente hidráulico. Por outro lado, a migração e a eletroosmose atuam de maneira complementar, resultando no aumento do potencial eletrocinético do meio para a remoção de contaminantes. (ALSHAWABKEH; YEUNG; BRICKA, 1999).

De acordo com Acar e Alshawabkeh (1993), o vetor de fluxo migracional (J_i^m) da espécie “i” pode ser posto como

$$J_i^m = -u_i^* C_i \nabla(E), \quad (3)$$

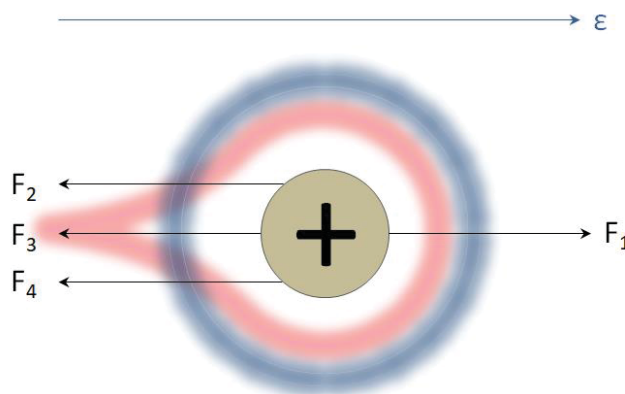
onde

$$u_i^* = u_i \tau n = \frac{D_i^* z_i F}{RT}. \quad (4)$$

Neste caso, u_i^* é a mobilidade iônica efetiva da espécie i, u_i a mobilidade iônica da espécie i, τ a tortuosidade do meio, e n é a porosidade. Além disso, D_i^* é o coeficiente de difusividade efetiva, z_i a valência do íon, F a constante de Faraday, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta do meio.

A mobilidade iônica é um fator importante na eletroremediação, pois relaciona a velocidade de migração das espécies com o campo elétrico aplicado. Considerando uma solução contendo espécies eletroativas imersas em campo elétrico, quando esse sistema atingir o estado estacionário, o equilíbrio de forças que atuam sobre as cargas estará atingido. Assim, de acordo com a Figura 6, haverá quatro forças atuantes sobre as cargas elétricas. F_1 representa a força elétrica sob a partícula, devido à ação do campo, e F_2 corresponde à força de atrito devido às forças viscosas do meio. F_3 e F_4 decorrem das interações com espécies de cargas opostas presentes no eletrólito. Neste caso, F_3 corresponde ao efeito do campo elétrico sob a nuvem eletrônica da bainha de solvatação do íon, e F_4 corresponde ao efeito de relaxação, que resulta na assimetria da atmosfera de solvatação do íon. (ARMSTRONG; TODD, 1987).

FIGURA 6 - FORÇAS ATUANTES SOB AS ESPÉCIES CARREGADAS

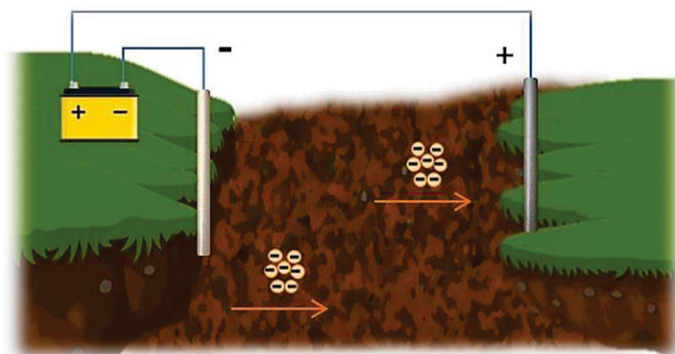


FONTE: A autora (2018).

Embora somente F_1 seja a favor do sentido do campo elétrico, a intensidade desta força é maior que o somatório das forças opostas. Com isso, haverá uma força resultante atuando no mesmo sentido das linhas de campo, a qual será capaz de mobilizar as cargas. (ARMSTRONG; TODD, 1987; PROBSTEIN; HICKS, 1993). Assim, a mobilidade iônica é definida como a velocidade média de um íon que se move sob ação de uma diferença de potencial de 1 V. Porém, a mobilização das cargas elétricas também depende de outros fatores, tais como: raio iônico da espécie, constante dielétrica do meio, viscosidade do solvente, solvatação do íon, pH do meio, grau de dissociação, concentração da espécie, temperatura e da forma e carga do íon. Com isso, tem-se o conceito de mobilidade iônica efetiva, o qual reflete diretamente na capacidade de migração de espécies carregadas. (ARMSTRONG; TODD, 1987).

De modo similar a eletromigração, a eletroforese (Figura 7) corresponde ao movimento de partículas carregadas ou espécies coloidais que estão submetidas a um campo elétrico. Porém, quando há necessidade de remover espécies apolares pode-se fazer uso de surfactantes para auxiliar no transporte de massa. Assim, haverá formação de micelas, as quais se sujeitam à ação do campo elétrico possibilitando a remoção das espécies contaminantes. (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). Todavia, em sistemas compactos, a eletroforese pode ser menos pronunciada, visto que o movimento da fase sólida pode ser coibido. (PAMUKCU; WITTLE, 1992).

FIGURA 7 - ELETROFORESE



FONTE: A autora (2018).

A eletrólise da água consiste em uma reação heterogênea entre o fluido e a superfície dos eletrodos, sendo responsável pela cisão das moléculas de água. Com isso, haverá formação de gás oxigênio no ânodo e gás hidrogênio no cátodo. (VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002). Assim, de acordo com Acar e Alshawabkeh (1993), as reações no ânodo e no cátodo, e seus potenciais padrão de redução (E^0) associados são, respectivamente:

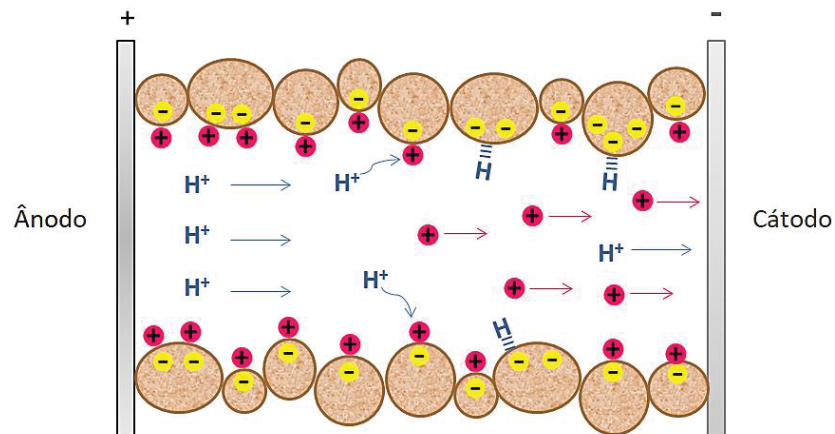


e



Segundo Acar et al. (1995), a maioria das argilas possuem excesso de cargas elétricas negativas. Essas que favorecem a adsorção de espécies catiônicas ao solo. Com isso, devido à formação de íons H^+ na região anódica por meio da eletrólise, haverá uma redução do pH local. Esses íons migrarão em direção ao cátodo formando uma frente ácida. Esta frente atuará, de forma auxiliar, na remoção de espécies que estão adsorvidas à superfície dos grãos de solo (Figura 8), além favorecer a dissolução de espécies contidas no sistema solo-fluido. (PAMUKCU; WITTLE, 1992; ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002). Por outro lado, se o solo possuir certa capacidade tamponante a frente ácida poderá não se desenvolver. (PAMUKCU; WITTLE, 1992; ALSHAWABKEH; YEUNG; BRICKA, 1999).

FIGURA 8 - FORMAÇÃO DA FRENTE ÁCIDA



FONTE: A autora (2018).

Assim como há formação de uma frente ácida oriunda do ânodo, também se formará uma frente básica em direção ao ânodo, contendo íons OH^- . A presença da hidroxila na região catódica é responsável pelo aumento do pH. Com isso, haverá um aumento da basicidade local, o que tornará o meio mais suscetível à formação de precipitados na forma de hidróxidos. Desfavorecendo o processo de remediação eletrocinética. (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993; PROBSTEIN; HICKS, 1993).

Devido a mobilidade dos íons H_3O^+ e OH^- no interior da massa de solo poderá ocorrer o mecanismo de autoionização da água, que também é responsável por alterar a pH do meio. (PUPPALA et al., 1997). A reação de autoionização é dada por



Outro fenômeno de transferência de massa que ocorre durante a eletroremediação é difusão molecular. Esta que ocorre devido ao gradiente de concentração da espécie, ocasionando também a variação do perfil de concentração desta espécie. (SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993). Sendo assim, o vetor de fluxo mássico difusivo (J_i^d) da espécie “i” pode ser escrito na forma

$$J_i^d = -D_i^* \nabla(C_i) , \quad (8)$$

sendo que, o coeficiente de difusão molecular efetiva é dado por

$$D_i^* = D_i \tau n, \quad (9)$$

onde D_i^* é coeficiente de difusividade na solução livre à diluição infinita.

A difusão molecular pode atuar como um mecanismo auxiliar a remoção de contaminantes. Quando o eletrólito está distante da saturação de determinada espécie, o transporte de massa da espécie é favorecido. Por outro lado, quando a eletroremediação proporciona uma região de concentração mais elevada desta espécie, nas proximidades do eletrodo, poderá ocorrer o fenômeno de contradifusão. Visando o retorno do sistema ao equilíbrio e, assim, buscar equalizar o perfil de concentração da espécie. (PROBSTEIN; HICKS, 1993; ALSHAWABKEH; YEUNG; BRICKA, 1999).

A remoção das espécies remediadas pode ocorrer por meio da precipitação, da eletrodeposição nos eletrodos ou da ação externa por meio de sistemas de troca iônica. (ACAR; ALSHAWABKEH; 1993; ACAR; ALSHAWABKEH; GALE, 1993b). Há inúmeros melhoradores de condicionamento do sistema de remediação, sendo a despolarização do cátodo um dos métodos mais aplicados. Este método consiste na adição de ácidos na câmara catódica com a finalidade de reduzir o pH local e evitar a precipitação de composto inorgânicos. (PUPPALA et al., 1997; REDDY; CHINTHAMREDDY, 1999).

Outros fatores que podem influenciar a eficiência de remoção de espécies contaminantes, por eletrocinese, são: o uso de agentes complexantes, material e geometria dos eletrodos, espaçamento entre eletrodos e escolha do eletrólito. (YEUNG; HSU; MENON, 1997; ALSHAWABKEH; YEUNG; BRICKA, 1999). Além da mineralogia do solo, condutividade do fluido, propriedades eletroquímicas das espécies, área superficial do grão, porosidade e tortuosidade do solo, saturação do solo e interação solo-fluido. (ACAR et al.; 1995; VIRKUTYTE; SILLANPÄÄ; LATOSTENMAA, 2002).

2.4 ESTADO DA ARTE

Kim et al. (2011) avaliaram a recuperação de urânio (U) de solos contaminados da China, próximo usinas nucleares. Para isso, foram coletadas quatro amostras de regiões distintas, nas seguintes concentrações: 25,1 Bq g⁻¹,

50,2 Bq g⁻¹, 74,0 Bq g⁻¹ 100 Bq g⁻¹. O procedimento experimental foi conduzido com bombeamento constante de ácido nítrico a 0,01 mol L⁻¹ para reduzir as oscilações do pH do meio. Com isso, o fluxo eletroosmótico seguiu em direção ao cátodo. A densidade de corrente variou de 10 a 15 mA cm⁻² sob um potencial elétrico de aproximadamente 30 V. Após 7 dias de remediação houve a deposição de óxidos na superfície do cátodo. Com a finalidade de evitar a eletrodeposição, o cátodo foi frequentemente submetido ao um banho de HNO₃ a 3,0 mol L⁻¹ para remoção dos depósitos. A amostra contendo 25,1 Bq g⁻¹ de urânio, após 22 dias de remediação chegou a 0,81 Bq g⁻¹. As demais amostras, 50,2 Bq g⁻¹, 74,0 Bq g⁻¹ 100 Bq g⁻¹, obtiveram concentrações inferiores a 1 Bq g⁻¹ em 34, 42 e 49 dias, respectivamente.

Peng et al. (2011) verificaram a combinação da remediação eletrocinética com a biolixiviação para remoção de cobre (Cu) e zinco (Zn) de lodos oriundos de estação de tratamento de águas chinesas. Inicialmente, foi adicionada ao lodo uma solução contendo FeSO₄·7H₂O (sulfato de ferroso), em seguida foram adicionadas as bactérias do tipo *Thiobacillus* com a finalidade de produzir ácido sulfúrico a partir da oxidação do Fe²⁺. O H₂SO₄ formado auxilia na remoção dos elementos por meio da lixiviação. O meio reacional foi submetido a um potencial elétrico de 32 V durante 10 dias, a corrente aplicada variou de 80 a 100 mA. O cobre e o zinco contidos no lodo variaram de 562,5 mg kg⁻¹ para 63,4 mg kg⁻¹ e de 3756,2 mg kg⁻¹ para 33,3 mg kg⁻¹, respectivamente. Com isso, foi concluído que a bioremediação pode não ser eficiente em casos de concentrações mais elevadas de contaminantes.

Sun et al. (2012) aplicaram a remediação eletrocinética em solos em suspensão, contaminados com cobre e arsênio (As). O solo utilizado nas remediações foi oriundo de regiões industriais da Dinamarca. Para isso, compararam duas granulometrias diferentes de um mesmo solo, em que os diâmetros médios das partículas foram obtidos nas peneiras de 2 mm e 0,063 mm. Foram realizados 6 experimentos em diferentes condições experimentais, nas quais foram variados: a corrente aplicada de 2,5 a 10 mA, o tempo de remediação de 5 a 22 dias e a relação L/S, volume de eletrólito (mL) pela massa de solo (mg), de 3,5 a 7. Todos os experimentos foram conduzidos sob a mesma intensidade de agitação, de forma a favorecer a transferência de massa por convecção. A melhor taxa de remoção foi no solo de maior granulometria, sob a corrente de 5 mA (0,1 mA cm⁻²), durante 22 dias com a razão L/S = 3,5 em que foram removidos 96 % de cobre e 64 % de arsênio, com consumo energético foi de 1,0 Wh g⁻¹ de solo.

Lu et al. (2012) estudaram a remediação eletrocinética para remoção de cromo (Cr) e cádmio (Cd) de solos de centros industriais em inatividade da China. Foram propostas duas situações experimentais: o processo convencional e o processo de troca de polaridade. Em ambos os casos, a remediação foi conduzida sob ação de campo elétrico de $1,5 \text{ V cm}^{-1}$ durante 192 h, utilizando água como eletrólito. Porém a segunda proposta há remoção das soluções contidas nos compartimentos catódico e anódico para reposição de nova solução eletrolítica a cada 48 h. No procedimento convencional a densidade de corrente oscilou de 0,1 a $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ e os rendimentos para o Cr e Cd foram de 70 % e 82 %, respectivamente. No processo de troca de polaridade a densidade de corrente apresentou picos de aproximadamente $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$, com rendimentos de 88 % para o Cr e de 94 % para o Cd.

Rojo, Hansen e Cubillos (2012) avaliaram o efeito e a efetividade de um pulso senoidal sob um campo elétrico alternado na remediação de Cu de solos de áreas de mineração. As amostras de solo foram peneiradas e foram submetidas à secagem a 70°C . Em seguida, foi adicionado às amostras H_2SO_4 na concentração de 1 mol L^{-1} , com a finalidade de elevar a umidade 20 % e reduzir pH do meio. O efeito do campo foi avaliado durante 7 dias em dois panoramas diferentes: com 15 V e 22,8 V. Porém, em ambos os casos a amplitude da onda senoidal foi 16,1 V. Com isso, foi avaliado o perfil de concentração de cobre ao longo do reator eletroquímico, no qual foi verificado a migração de cobre no sentido do cátodo. Nos dois casos a melhor eficiência de remoção ocorreu no potencial elétrico de 15 V. No qual, a remoção de cobre total, apenas com a aplicação do campo elétrico alternado, resultou em 2 %. Para o caso da aplicação do pulso senoidal a remoção aumentou para 8 %.

Alcántara et al. (2012) propuseram a remoção simultânea de chumbo e fenantreno ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$), de solos contaminados, via eletroremediação. Para tal, foi utilizado EDTA (*Ethylenediamine tetra-acetic acid* – Ácido etileno diamino tetra acético) como agente complexante para auxiliar na remoção Pb. Para a remoção de $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, foram avaliados 3 surfactantes não-iônicos diferentes: Tween 80, Tween 20 e Brij 35. O procedimento experimental foi realizado em dois tipos de solos, argiloso e arenoso. O solo argiloso era constituído basicamente por kaolin, devido à baixa capacidade tamponante em relação às demais argilas. O solo arenoso foi coletado da região leste da Argélia. Em ambos os casos, os solos foram impregnados com

nitrito de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) e fenantreno, de modo a obter uma concentração final de 500 mg kg^{-1} de Pb e de $5\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ de $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. As remediações foram conduzidas sob um campo elétrico de 3 V cm^{-1} durante 30 dias, com circulação de eletrólito para manutenção do pH reacional. Ao término dos experimentos, foi verificada a migração de fenantreno para o sentido da câmara anódica e de chumbo para a catódica. O Pb total removido, do solo argiloso e arenoso, foi 95,1 % e 73,5 %, respectivamente. Para o $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, foram removidos 93,3 % a partir do solo argiloso e 82,4 % do arenoso.

Cang et al. (2013) avaliaram a remoção de cobre e pireno ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) de solos contaminados, utilizando 4 agentes oxidantes distintos. O solo utilizado era oriundo da província chinesa de Jiangxi e foi contaminado com 486 mg kg^{-1} de Cu e 524 mg kg^{-1} de $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$. Foram realizados 10 experimentos, separados em 2 grupos de 5, para análise individual de cada elemento. Para cada grupo, o primeiro experimento não teve adição de oxidantes, e para os demais seguiu-se a ordem: H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) a 6 %, NaClO (hipoclorito de sódio) a 0,1 % (v/v), KMnO_4 (permanganato de potássio) a 9 g L^{-1} e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (persulfato de sódio) a 0,5 M. As remediações foram realizadas durante 200 h. A corrente variou de 1 mA até 242 mA. O maior rendimento de Cu foi com a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ com 94 % de cobre total. Para o pireno, o oxidante com melhor desempenho foi KMnO_4 , com rendimento de 52 %.

Annamalai et al. (2014) estudaram a remediação eletrocinética de íons de cloro (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) oriundos de solos contaminados por efluentes têxteis, utilizando acetato de amônio ($\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) como eletrólito. As concentrações iniciais de Cl^- e SO_4^{2-} são de $4,256 \text{ g kg}^{-1}$ e $7,211 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente. O procedimento foi realizado durante 5 dias, sob um campo elétrico de 2 V cm^{-1} . O $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ foi bombeado constantemente para o meio reacional, a partir da câmara anódica para catódica. Durante as 30 h iniciais, a corrente reduziu de 0,28 A para 0,13 A, devido aos íons livres que se submeteram ao campo elétrico e foram removidos, implicando no abaixamento da resistividade do solo. Na sequência, a corrente estabilizou em 0,15 A. Ao término da remediação, foram obtidas remoções de 84 % de Cl^- e 68 % de SO_4^{2-} , com consumo energético de 720 kWh m^{-3} .

Li et al. (2014) estudaram o efeito da condutividade de solos contaminados por chumbo. O solo foi coletado de regiões próximas a fábrica de baterias chumbo-ácido. Foram realizados três testes com ácido acético (CH_3COOH) como eletrólito,

havendo reposição deste no compartimento catódico com a finalidade de manter o pH do católito em 4. No primeiro, utilizou-se eletrodo de platina como ânodo e grafite como cátodo. No segundo, platina como ânodo e ferro como cátodo e no último, ambos os eletrodos de platina. Nos dois testes iniciais, eletroremediação foi realizada sob um campo elétrico de $1,5 \text{ V cm}^{-1}$ por 24 dias, porém no segundo teste foi adicionado HNO_3 a $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ para eliminar os carbonatos contidos no solo. No terceiro teste obteve-se um campo de 6 V cm^{-1} por 23 dias. Logo, foi concluído que a remediação de Pb é favorecida em regiões ácidas com valor máximo de $\text{pH} = 4$. Por outro lado, o teste com eletrodo de ferro não foi favorável à dessorção de chumbo do solo, uma vez que a reação preferencial no ânodo ocorreu para a oxidação de Fe^{2+} e não a formação de H^+ . Também verificou-se que os íons acetato (H_3CCOO^-) podem se ligar novamente aos íon H^+ presentes no meio reacional e retornarem a forma de ácido acético, diminuindo a condutividade do solo.

Cameselle (2015) estudou o efeito do campo elétrico em relação ao fluxo eletroosmótico, na remediação de solos agrícolas. Inicialmente, foi testada a tensão entre os eletrodos, com 10, 20 e 30 V, tendo a água como eletrólito. Para manter o pH ácido no ânodo e básico no cátodo, eram adicionados periodicamente H_2SO_4 e NaOH , ambos na concentração de 1 mol L^{-1} , nos compartimentos catódico e anódico, respectivamente. Foi observado maior fluxo eletroosmótico no potencial de 20 V, correspondendo a um campo elétrico de $1,0 \text{ V cm}^{-1}$. A partir da melhor condição de campo elétrico, foram escolhidos três novos eletrólitos, na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). O $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ apresentou melhor desempenho eletroosmótico, pois apresentou fluxo continuamente crescente ao longo da remediação, com consumo energético de 94 Wh.

Villen-guzman et al. (2015) compraram o gasto energético da remediação de Pb, cálcio (Ca) e magnésio (Mg) em duas escalas, laboratorial durante 150 h e semi-piloto durante 380 h. O solo utilizado nas remediações era oriundo de pilhas de resíduos de mineração, localizadas na Espanha. Assim, para a menor escala utilizou 16 g de solo e 2000 g para a maior. Em ambos os casos foi utilizado acetato de sódio (H_3CCOONa) a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito e a densidade de corrente aplicada foi de 2 mA cm^{-2} . O fluxo eletroosmótico foi monitorado por meio da variação do volume dos compartimentos contendo as soluções de anólito e católito. Foi concluído que nos dois casos a eletroremediação foi satisfatória, porém somente na

escala laboratorial conseguiu-se a remoção de Pb. Na escala piloto houve a mobilização de Pb^{2+} , porém, devido às interações com as espécies constituintes do solo ocorreu a precipitação de chumbo na forma de carbonato (PbCO_3). Com isso, a energia requerida para mobilizar o Pb^{2+} foi $21\,200\text{ kJ kg}^{-1}$, $12\,630\text{ kJ kg}^{-1}$ para o Ca^{2+} e $13\,200\text{ kJ kg}^{-1}$ para o íon Mg^{2+} . Na escala laboratorial, foram necessários $24\,200\text{ kJ kg}^{-1}$ para mobilizar Pb^{2+} . Para as espécies Ca^{2+} e Mg^{2+} foram respectivamente, $12\,340\text{ kJ kg}^{-1}$ e $14\,300\text{ kJ kg}^{-1}$.

Zulfiqar, Iqbal e Butt (2016) avaliaram a influência dos íons Fe^{2+} na remediação de solo contaminados com chumbo. O solo utilizado era constituído por 30 % de areia, 42,5 % de silte e 27,5 % de argila. O qual foi impregnado com Pb, por meio da adição de uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Para diminuir os efeitos da advecção, o solo continha 25 % de umidade. Em carácter comparativo, foram realizados dois tipos de ensaios, sendo o primeiro utilizando eletrodos de ferro e o segundo usando eletrodos de grafite. O primeiro caso foi realizado utilizando ácido cítrico como eletrólito, e o segundo somente com água destilada. Concluiu-se que os íons Fe^{2+} , oriundos da oxidação do ânodo, inibem a mobilidade iônica dos íons Pb^{2+} , favorecendo a sua adsorção ao solo. Outro fator relevante que justifica o baixo rendimento de remoção de chumbo ocorreu devido à formação de precipitado na forma de hidróxido ($\text{Pb}(\text{OH})_2$). A presença do ácido cítrico auxilia na remoção de chumbo na forma de citrato ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{Pb}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) resultando em uma remoção de 1,2% do íon. Porém, o melhor desempenho na remediação ocorreu usando eletrodos de grafite que resultou em um rendimento de 18,49 % de Pb^{2+} .

Abou-shady (2016) estudou a remoção de metais e ametais pertencentes a solos desérticos, com elevado teor de salinidade, do nordeste do Egito. As espécies que foram quantificadas após o processo de remediação foram: Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e Cl^- . Os experimentos foram conduzidos em três intensidades de campo elétrico: $0,2\text{ V cm}^{-1}$, $0,4\text{ V cm}^{-1}$ e $0,6\text{ V cm}^{-1}$ e o eletrólito utilizado nas remediações foi a água. O reator estava disposto na vertical, com isso, possui a vantagem de evitar acúmulos nas proximidades dos eletrodos, devido ao fluxo ascendente do eletrólito. Ao longo do processo, foi observada a formação de sais de cálcio na forma de cloreto (CaCl_2) e de sulfato (CaSO_4), implicando na redução da concentração do íon Ca^{2+} disponível para migração. Ao término da remediação, a recuperação das espécies se deu na seguinte ordem: $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+}$, com os rendimentos de 41,7 %, 23 %, 8,4 % e 6,6 %, respetivamente. Para as espécies aniônicas foram

removidas 53,3 % de Cl^- e 5,1 % de SO_4^{2-} . O consumo energético total do processo ao longo dos 20 dias de eletroremediação foi de $6,8 \text{ kW m}^{-3}$.

Xu et al. (2017) pesquisaram a remediação a vácuo de alumínio (Al) contido no lodo de estação de tratamento de águas. A pesquisa foi motivada devido à adição de agentes coagulantes contendo Al durante o processo de tratamento, implicando em um aumento da concentração do elemento na água. Sendo assim, avaliaram-se dois parâmetros durante as 120 h das remediações: pH inicial do lodo, que variou de 2 a 8, e intensidade de campo elétrico, de 1 a 3 V cm^{-1} . As diferentes condições de pH favoreceram a formação de algumas espécies, tais como Al^{3+} , AlSO_4^+ , $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$, AlOH^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Todavia, Al^{3+} apresentou a melhor eficiência de remoção. Este resultado ocorreu na condição de 3 V cm^{-1} e $\text{pH} = 4$, implicando em uma remoção de 30 g kg^{-1} de Al^{3+} , e consumo energético de $17,1 \text{ kWh kg}^{-1}$. Por outro lado, sob a mesma condição de pH e um campo de 2 V cm^{-1} , foram removidos 25 g kg^{-1} consumindo $11,7 \text{ kWh kg}^{-1}$. Sendo, esta situação, considerada a melhor condição experimental.

Peppicelli et al. (2018) estudaram a remoção de chumbo e zinco a partir de resíduos de mineração e do processamento metalúrgico, por meio da remediação eletrocinética. As remediações foram conduzidas por 28 dias em ambos os casos. As amostras provenientes de rejeitos de mineração apresentaram concentrações iniciais de Pb e Zn de 5,1 % e 2,5 %, em massa, respectivamente. As amostras oriundas do processo metalúrgico, foram coletadas do pó contido em fornos a arco elétrico, contendo 2,2 % em massa de Pb e 32,1 % de Zn. O eletrólito utilizado nas remediações foi HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A força motriz para a transferência de massa das espécies contaminantes ocorreu devido ao gradiente hidráulico, dada pela convecção de eletrólito. Ao término do processo, concluiu-se que para o caso das amostras provenientes de rejeitos de mineração, obteve-se mais de 50 % de remoção de Pb, na forma solúvel e na forma de carbonato. A remoção de zinco ficou em torno de 89 %, estando na forma de sulfeto (ZnS). Para o caso da remediação a partir do processo metalúrgico, foi removido cerca de 40 % de Pb na forma de carbonato. Por outro lado, o Zn se distribuiu praticamente em três partes iguais, na forma de carbonato, espécie solúvel e na forma de óxido (ZnO).

2.4.1 Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA)

O Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) da Universidade Federal do Paraná atua na área de remediação eletrocinética desde 2004. Sendo o primeiro trabalho realizado por Pedrazzoli (2004) no estudo da remediação eletrocinética para remoção de chumbo (Pb) a partir de resíduos industriais.

Pedrazzoli (2004) simulou um solo típico contendo nitrato de chumbo, em que avaliou a remoção de chumbo na forma iônica (Pb^{2+}) por dois métodos de eletroremediação: o potenciostático e o galvanostático. Houve bombeamento contínuo de nitrato de sódio (NaNO_3) a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, atuando como eletrólito, na vazão de 20 mL h^{-1} . O autor também avaliou os perfis de concentração de Pb^{2+} e do pH ao longo do reator eletrocinético. Foi verificada maior eficiência de remoção pelo método potenciostático, no qual foi obtido, sob um campo elétrico de 50 V m^{-1} , uma remoção de chumbo na forma iônica de $250 \text{ ppm h}^{-1} \text{ dm}^3$. Enquanto o método galvanostático resultou em $125 \text{ ppm h}^{-1} \text{ dm}^3$, com densidade de corrente de $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$.

Baptista (2005), por meio da técnica de remediação eletrocinética, fez a avaliação do potencial elétrico para recuperação de níquel (Ni) e vanádio (V) de catalisadores de equilíbrio (Ecat – *Equilibrium catalyst*), oriundos do processo de craqueamento catalítico fluido (FCC – *Fluid catalytic cracking*). A melhor condição para extração foi com o uso de H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} na vazão de 20 mL h^{-1} , em que foram removidos 89 % de vanádio e de níquel.

Guaracho (2005) estudou a remoção de chumbo e níquel de solos de *landfarming* de refinarias por meio da eletroremediação. Para tal, o solo foi impregnado com soluções contaminantes de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e sulfato de níquel (NiSO_4), em diferentes concentrações. As remediações foram conduzidas durante 48 h. Logo, a eficiência de remoção para o íon Pb^{2+} foi de 99,56 % utilizando o potencial aplicado de 10 V. Para o caso dos íons de níquel, a eficiência de remoção foi de 77,93 %, sob um potencial elétrico de 15 V.

Iryoda (2008) fez o estudo do efeito da caolinita na remediação eletrocinética de solos contaminados com chumbo. Foram realizados experimentos sem adição de caolinita, com 30 % e com 60 %, em massa, em um potencial elétrico de 1,5 V. Houve bombeamento constante de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ atuando como eletrólito na vazão de 90 mL h^{-1} . Foi verificado que a caolinita apresenta efeito contrário à migração e à

difusão da espécie contaminante, sendo assim, foi observado que o aumento da concentração de caolinita é inversamente proporcional à taxa de transporte de Pb^{2+} .

Creplive (2008) pesquisou a remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis. Para este fim, a melhor condição experimental obtida foi utilizando H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} como eletrólito da remediação a uma vazão de 100 mL h^{-1} sob um potencial de 11 V durante 48 h. Com isso, foram removidos 464,5 ppm dos 1800 ppm contidos no catalisador.

Valt (2012), em seu trabalho, avaliou a capacidade de regeneração de catalisadores (Ecat) após processo de remediação eletrocinética. Visando a remoção do íon vanadila, o autor comparou dois tipos de eletrólitos: ácido sulfúrico a 1 mol L^{-1} e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A remediação foi conduzida a 11 V por 48 h, sob uma vazão constante de 100 mL h^{-1} de eletrólito. Além de ser preservada a morfologia dos catalisadores após a eletroremediação, a recuperação do íon vanadila foi de 50 % utilizando H_2SO_4 e de 30 % com $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Deniz (2016) estudou a remediação eletrocinética para remoção de vanádio a partir de catalisadores de equilíbrio de FCC, com o objetivo de obter uma função resposta da eficiência de remoção. A condição experimental que forneceu o melhor resultado da extração do íon vanádio foi utilizando o eletrólito H_2SO_4 a 1 mol L^{-1} , na vazão de 60 mL h^{-1} , sob potencial de 11 V por 48 h. Com isso, a eficiência de remoção experimental foi de 25,75 %, aproximando-se do valor proposto do modelo obtido por meio de um planejamento fatorial 2^k em que resultou em 27,34 % de remoção.

Godoi (2016) estudou a remoção de vanádio por remediação eletrocinética comparando dois eletrólitos: H_2SO_4 e $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, ambos a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Também comparou o uso da câmara catódica simples e da câmara catódica dupla com membrana catiônica, e aplicando diferentes potenciais para remoção. A melhor condição experimental em relação à eficiência energética foi sob o potencial de 5 V, utilizando câmara dupla e citrato trissódico, em que foi obtido $4,88 \text{ mg W}^{-1} \text{ h}^{-1}$ do íon vanádio.

Maidel (2016) avaliou a recuperação de terras raras provenientes de catalisadores equilibrados, oriundos do craqueamento catalítico, pelo método de precipitação seletiva. Para isso, comparou dois métodos de separação de vanádio, por lixiviação e por eletroremediação, as eficiências de remoção do íon vanadila foram de 84,8 % e 84,1 %, respectivamente. Embora a remediação eletrocinética

tenha sido conduzida sob bombeamento constante de solução de H_2SO_4 , utilizou menos eletrólito que o processo de lixiviação. Desta forma, a eletroremediação resultou em uma economia global de 84 %.

A presente dissertação tem por objetivo desenvolver uma metodologia para eletromineralizar ítrio a partir de solo real. A MACE se baseia na aplicação de um campo elétrico constante e no uso baixa intensidade de corrente elétrica, o que resulta em um baixo custo energético. A técnica também faz uso de um eletrólito orgânico fraco (ácido acético), tornando-a ambientalmente menos impactante. Outro fator que justifica o desenvolvimento deste trabalho é o fato do ítrio ser considerado um elemento crítico, ou seja, apresentar o risco ao suprimento à demanda consumidora. Assim, esse conjunto de características apresentadas diferencia este dos demais trabalhos na área de pesquisa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo destina-se à apresentação da metodologia empregada à mineração de ítrio assistida por campo elétrico. Neste, são apresentadas as condições experimentais para as práticas aplicadas tanto à mineração do solo real quanto do solo artificial.

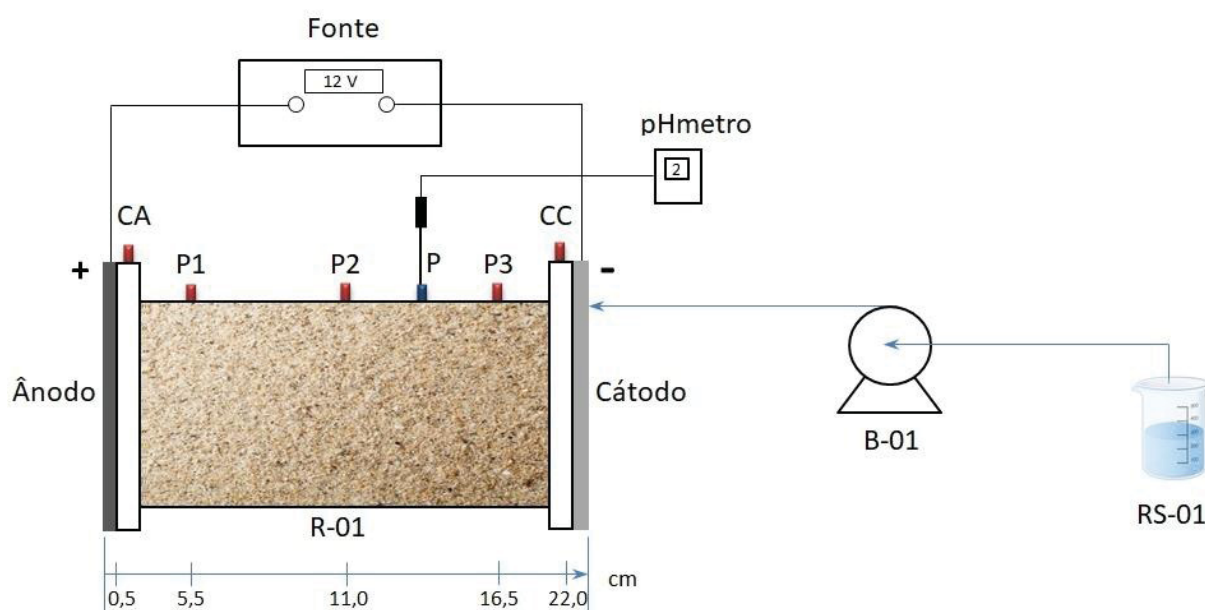
3.1 Materiais

Os equipamentos utilizados nas eletrominerações assistidas por campo elétrico são:

- Reator eletroquímico;
- Fonte, marca: Agilent – modelo E3645A, 0 - 35 V; 2,2 A / 0 - 60V; 1,3 A;
- Bomba peristáltica, marca: Heidolph – modelo PD 5002;
- pHmetro, marca: Hanna - modelo HI1083.

A Figura 9 apresenta, de forma esquemática, o aparato experimental para realização das minerações assistidas por campo elétrico. A unidade experimental é composta pelo reator eletrocinético (R-01), pela bomba peristáltica B-01 e pelo reservatório RS-01, que contém o eletrólito da eletromineração.

FIGURA 9 - MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL PARA A ELETROMINERAÇÃO

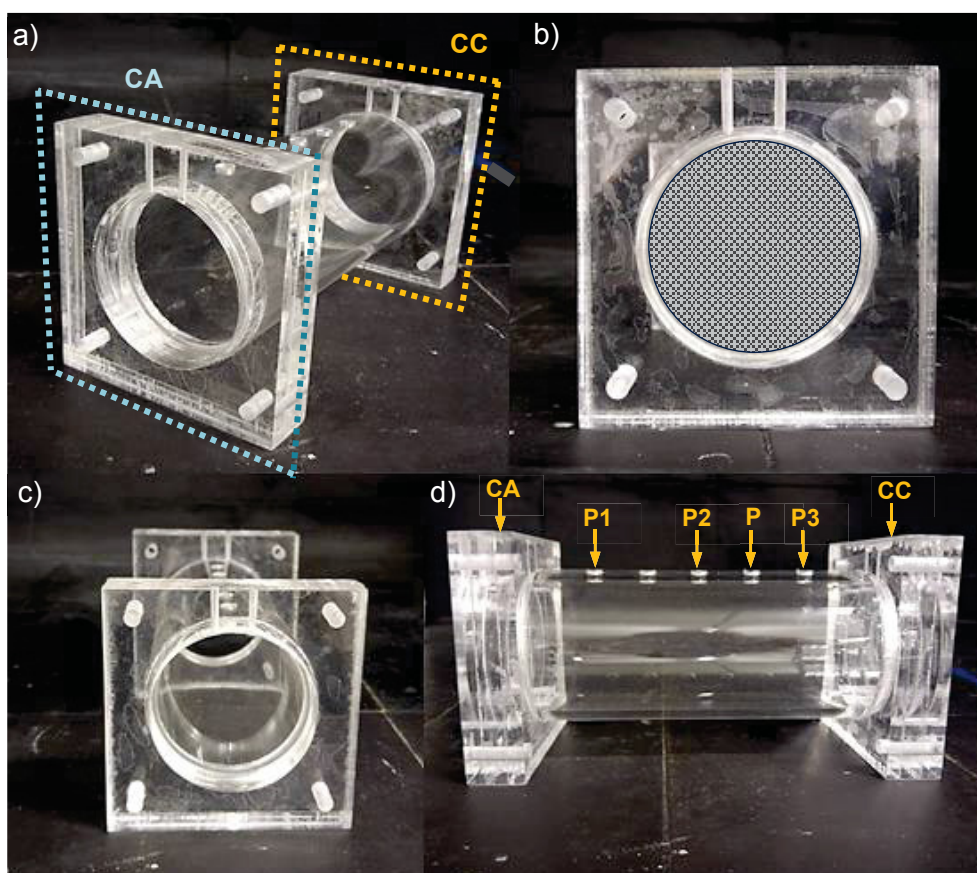


FONTE: A autora (2018).

3.1.1 Reator eletroquímico

O reator eletroquímico R-01 (Figura 10) utilizado nas eletrominerações segue o modelo proposto por Yeung et al. (1997), sendo o mesmo modelo utilizado pelos pesquisadores do GEA. Este equipamento é composto por polimetilmetacrilato (PMMA). Contêm em suas extremidades as câmaras anódica (CA) e catódica (CC), Figura 10a, nas dimensões 12 x 12 x 3 cm, com volume interno de 150,8 cm³, nas quais serão alocados seus respectivos eletrodos. O leito do reator (Figura 10d) eletrocinético é cilíndrico, tendo 16,5 cm de comprimento e 8 cm de diâmetro, totalizando um volume interno de 829,4 cm³.

FIGURA 10 - REATOR ELETROCINÉTICO

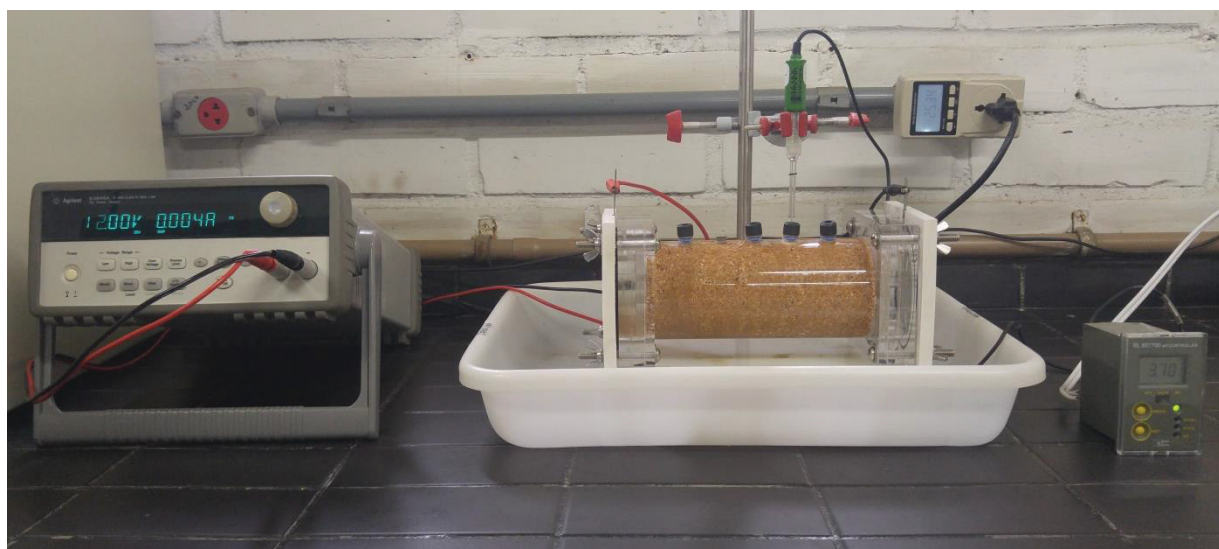


FONTE: A autora (2018).

O reator R-01 dispõe de cinco pontos para amostragem (Figura 10d), sendo dois pontos destinados à coleta nos compartimentos anódico (CA) e catódico (CC) e mais três pontos ao longo do leito do reator, dados por P1, P2, P3. Há também um ponto destinado à verificação de pH reacional, próximo ao centro do reator, denominado de ponto P. Para manter o solo no interior do leito do reator e evitar a

passagem de sedimentos para os compartimentos que contém os eletrodos, tem-se um filtro de poliéster adicionado às extremidades do leito do reator (Figura 10b). Assim, a Figura 11 apresenta a unidade experimental utilizada para as extrações de ítrio via mineração assistida por campo elétrico.

FIGURA 11 - UNIDADE EXPERIMENTAL PARA ELETROMINERAÇÃO DE Y^{3+}



FONTE: A autora (2018).

3.1.2 Eletrólito

De acordo com Puppala et al. (1997), o uso de ácido acético como eletrólito na remediação eletrocinética diminui a evolução da frente básica oriunda do cátodo, desfavorecendo a formação de precipitados na forma de hidróxidos. Li et al. (2014) utilizaram ácido acético como eletrólito na eletroremediação de solo contaminados com chumbo. Com isso, verifica-se que há certa solubilidade do íon ítrio no meio ácido. Assim, após a análise preliminar da capacidade de separação de Y^{3+} , associada à visão ambiental e econômica pelo uso de um ácido orgânico biodegradável, disponibilidade e baixo custo do reagente orgânico, o ácido acético foi eleito como eletrólito para as eletrominerações. Esse que será utilizado em três diferentes concentrações: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $0,55 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

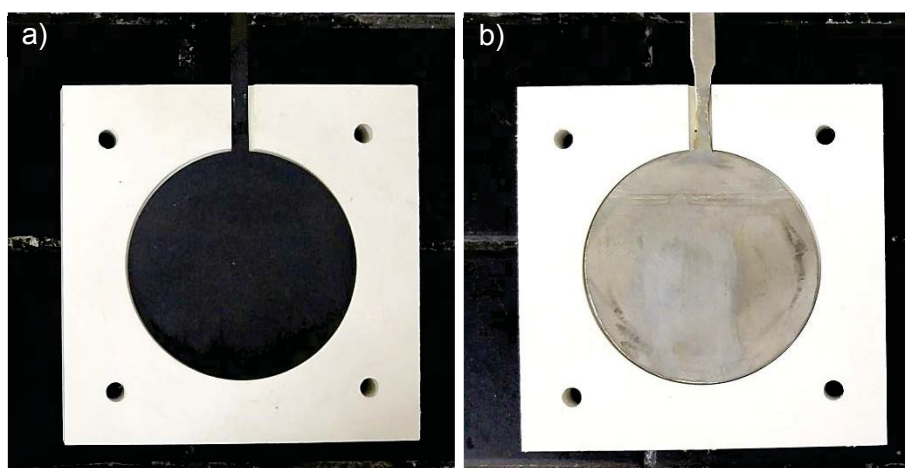
3.1.3 Eletrodos

São necessários dois eletrodos para efetuar a eletromineração, um atuando como ânodo e outro como cátodo, os quais são alocados nas extremidades do reator. A escolha do material constituinte dos eletrodos ocorreu em função de elevar

o sobrepotencial de reação (η), para evitar a ocorrência de reações paralelas significativas e gastos energéticos indesejáveis.

O ânodo (Figura 12a) é constituído de titânio recoberto majoritariamente por óxidos de irídio (Ir), rutênio (Ru), ródio (Rh) e tântalo (Ta), denominado DSA® (*Dimensionally stable anodes* - Ânodos estáveis dimensionalmente), fabricado pela DE NORA®. O qual possui $79,95 \pm 0,10$ mm de diâmetro e $1,10 \pm 0,01$ mm de espessura. O cátodo (Figura 12b) é composto por aço inox 304, com diâmetro de $79,70 \pm 0,10$ mm com $1,10 \pm 0,01$ mm de espessura.

FIGURA 12 - ÂNODO E CÁTODO UTILIZADOS NAS ELETROMINERAÇÕES



FONTE: A autora (2018).

3.1.4 Campo elétrico (ϵ)

Com o propósito de estabelecer o controle do fluxo migracional pela ação do campo elétrico, foram arbitradas três intensidades de campo distintas: $0,18 \text{ V cm}^{-1}$, $0,36 \text{ V cm}^{-1}$ e $0,55 \text{ V cm}^{-1}$.

3.1.5 Solo

Para verificar a possibilidade de remoção de ítrio na forma iônica via eletromineração, inicialmente foi realizada uma mineração de um solo composto basicamente por areia contendo $38,46 \text{ mg kg}^{-1}$ de Y^{3+} . Logo após, realizou-se a eletromineração de Y^{3+} de um solo arenoso real oriundo da cidade de Ariquemes (RO). As caracterizações, antes das minerações, dos solos real (Tabela 1) e sintético (Tabela 2) foram realizadas pela técnica semi-quantitativa de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), ambas realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR).

TABELA 1 - ESPECTROMETRIA DE FLUORECÊNCIA DE RAIOS X DO SOLO REAL

Composição (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	ZrO ₂
	60,7	25,6	2,0	1,9	1,3	1,3	0,3
	Ta ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	SO ₃	P ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	P.F.
	0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	6,5

FONTE: LAMIR (2017).

TABELA 2 - ESPECTROMETRIA DE FLUORECÊNCIA DE RAIOS X DO SOLO SINTÉTICO

Composição (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	CaO	SO ₃
	92,7	3,2	0,9	0,8	0,8	0,3	0,3
	Na ₂ O	MgO	ZrO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SrO	P.F.
	0,2	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,45

FONTE: LAMIR (2018).

Após a comprovação da presença de ítrio no solo real (Tabela 1), realizou-se a quantificação do elemento por meio da técnica de ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry* – Espectrometria de emissão ótica por plasmas indutivamente acoplado) no Laboratório de Análises Ambientais (LAA-UFPR). A concentração do íon ítrio no solo real foi de $7,6 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$.

3.2 Métodos

Com a finalidade de atingir os objetivos propostos na presente dissertação, os métodos empregados na eletromineração de Y^{3+} foram iniciados a partir de um planejamento experimental. Para, então, prosseguir com demais procedimentos experimentais e finalizar com os tratamentos e avaliações dos resultados obtidos.

3.2.1 Planejamento Experimental 2^k

O planejamento de experimentos é uma ferramenta importante para a investigação preliminar dos ensaios, o qual tem por finalidade analisar as influências dos fatores sobre os resultados de interesse. Assim, a partir das variáveis disponíveis escolhe-se o tipo de planejamento experimental mais adequado. (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001, p. 100).

Visto que até o presente momento não há estudos disponíveis na literatura a respeito da mineração por campo elétrico para extração de ítrio de solos, torna-se razoável, em caráter preliminar, optar pelo planejamento fatorial completo 2^k . O qual consiste na avaliação do efeito dos k fatores (variáveis) em dois níveis distintos que são: o máximo (+1) e o mínimo (-1). Esse planejamento também avalia os efeitos de interação entre os fatores associados. Sendo assim, a finalidade deste planejamento é a realização de todas as possíveis combinações entre fatores e níveis resultando, que pode ser apresentada na forma de uma matriz de planejamento experimental. (CALEGARE, 2001, p. 63; BARROS NETO, 2010, p. 62).

Aplicando o planejamento de experimento 2^k ao caso da eletromineração de Y^{3+} , quer-se avaliar 2 fatores: a intensidade de campo elétrico (ϵ) e a concentração do eletrólito (C), implicando em um planejamento 2^2 , que resulta em 4 experimentos.

A escolha da intensidade de campo elétrico máxima a ser aplicada foi em função da ocorrência da eletrólise, que ocorreu em no potencial elétrico de 8 V ($\epsilon = 0,36 \text{ V cm}^{-1}$). O potencial mínimo eleito foi de 4 V ($\epsilon = 0,18 \text{ V cm}^{-1}$), e a escolha deste ocorreu pela possibilidade de fornecer um campo capaz de efetuar a extração, porém, suficientemente menor que o anterior, de modo que também se possa avaliar o efeito desta variável.

Para a escolha do eletrólito, levou-se em consideração a biodegradabilidade do ácido e a sua baixa capacidade de dissociação, para que a eletrólise não fosse facilmente promovida. Com isso, as concentrações escolhidas de ácido acético foram de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,55 \text{ mol L}^{-1}$.

Com a finalidade de avaliar a capacidade da técnica em extrair Y^{3+} , foi realizado um primeiro planejamento experimental. Para que, a partir dos dados destes experimentos, sejam calculados os fluxos migracionais do íon, a partir da Equação (3). A Tabela 3 apresenta a matriz deste planejamento experimental 2^2 , e a Tabela 4 contém a matriz codificada destes experimentos.

TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA EM DE Y^{3+}

Evento	Concentração eletrólito (M)	Campo elétrico (V cm^{-1})
E-01	0,10	0,18
E-02	0,55	0,18
E-03	0,10	0,36
E-04	0,55	0,36

FONTE: A autora (2018).

TABELA 4 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL CODIFICADA PARA EM DE Y^{3+}

Evento	Concentração eletrólito	Campo elétrico
E-01	-1	-1
E-02	+1	-1
E-03	-1	+1
E-04	+1	+1

FONTE: A autora (2018).

A partir dos resultados dos fluxos migracionais, podem ser calculados os efeitos principais e de interação das variáveis envolvidas no processo. Desta forma, segundo Barros Neto (2010), os efeitos de concentração (EF_C), campo elétrico (EF_ϵ) e o efeito de interação ($EF_{C\epsilon}$). Esses que podem ser escritos em forma matricial por meio da matriz de variáveis codificadas ($\mathbf{X}$) e dos valores dos fluxos migracionais obtidos experimentalmente, logo

$$EF_C = \frac{1}{2} \mathbf{x}_C^t \mathbf{j}^m, \quad (10)$$

$$EF_\epsilon = \frac{1}{2} \mathbf{x}_\epsilon^t \mathbf{j}^m, \quad (11)$$

$$EF_{C\epsilon} = \frac{1}{2} \mathbf{x}_{C\epsilon}^t \mathbf{j}^m, \quad (12)$$

onde $\mathbf{x}_C^t$, $\mathbf{x}_\epsilon^t$ e $\mathbf{x}_{C\epsilon}^t$ correspondem aos vetores-coluna da matriz codificada, que estão relacionados, respectivamente, à concentração de eletrólito, ao campo elétrico e ao efeito de interação entre a concentração de eletrólito e o campo elétrico.

A partir do comportamento das 4 eletrominerações, foi escolhida a tendência da melhor resposta em relação ao fluxo migracional. Essa escolha é fundamental para a aplicação da técnica de operação evolutiva (EVOP – *Evolutionary Operation*) do planejamento experimental 2^2 .

O EVOP é baseado em métodos estatísticos e consiste na aplicação sistemática e sucessiva de rearranjos de experimentos, visando uma aproximação do ponto ótimo do processo. Esta técnica também proporciona a análise simultânea multivariada, de forma a fornecer a direção ótima do processo em análise. (ANDERSEN; JORGENSEN; PEDERSEN, 2016; BANERJEE; BHATTACHARYYA, 2003; PONTES et al., 2016).

No presente trabalho, a finalidade do EVOP foi ampliar a área de investigação das variáveis avaliadas. Para isso, a melhor resposta de fluxo migracional do planejamento 2^2 servirá como subsídio para um novo planejamento experimental.

Após a escolha das novas condições experimentais devido ao EVOP, a nova matriz de planejamento experimental leva em consideração a existência da triplicata ponto central (0,0). Este que apresenta a mesma condição experimental da eletromineração escolhida do planejamento anterior. Logo, a Tabela 5 disponibiliza a matriz de codificação das variáveis dos novos experimentos.

A adição do ponto central é uma forma alternativa, e em muitos casos mais econômica, para avaliar o teor do erro experimental. Outra possibilidade para estimar este erro, se dá por meio da realização das replicatas dos 4 eventos. Todavia, a repetição do ponto central, além de possibilitar a estimação do erro experimental, auxilia na verificação da tendência dos efeitos dos fatores sem alterar esses efeitos sobre a resposta de interesse. (BARROS NETO, 2010).

TABELA 5 – MATRIZ CODIFICADA DO SEGUNDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL CODIFICADA

Evento	Concentração eletrólito	Campo elétrico
EM-01	-1	-1
EM-02	+1	-1
EM-03	-1	+1
EM-04	+1	+1
EM-05	0	0
EM-06	0	0
EM-07	0	0

FONTE: A autora (2018).

Assim, com o propósito de obter resposta com maior nível de representatividade, é proposto um modelo empírico para estimar do fluxo migracional do íon ítrio (J^{mod}). De acordo com Barros (2010), o modelo linear nos parâmetros que fornece a resposta de um planejamento fatorial 2^k é dado por

$$J^{\text{mod}} = \beta_0 + \beta_1 C + \beta_2 \varepsilon + \beta_3 C\varepsilon, \quad (13)$$

onde β_i corresponde à i -ésima componente do vetor de parâmetros do modelo. Dos quais, β_0 representa a média populacional de todas as respostas do procedimento experimental, β_1 e β_2 representam os efeitos principais da concentração (C) e do campo elétrico (ε), respectivamente. Por sua vez, β_3 corresponde ao efeito de interação entre os fatores concentração e campo elétrico. A Equação (14) aplicada a um conjunto de “ n ” observações pode ser representada na forma matricial, como

$$\mathbf{J}^{\text{mod}} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}. \quad (14)$$

Logo, tem-se que $\mathbf{J}^{\text{mod}}$ corresponde ao vetor que contém as estimativas dos fluxos migracionais, $\mathbf{X}$ representa a matriz de planejamento experimental contendo as variáveis codificadas e $\boldsymbol{\beta}$ corresponde ao vetor de parâmetros.

Os erros (ϵ), ou desvios, se caracterizam pela diferença entre o valor obtido experimentalmente em um ponto (y_i) qualquer e o valor previsto pelo modelo ($\hat{y}_i$), dado por $\epsilon = y_i - \hat{y}_i$. Com isso, objetiva-se que a distância quadrática total entre esses valores seja mínima. Assim, a partir do método dos mínimos quadrados (MMQ), é possível satisfazer essa condição e obter o vetor de parâmetros do modelo, o qual foi considerado linear nos parâmetros. Com isso, aplicando a condição de mínima distância quadrática, a base do MMQ, tem-se

$$\frac{\partial \epsilon^2}{\partial \beta_i} = \frac{\partial}{\partial \beta_i} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = 0, \quad (15)$$

resultando, na forma matricial, em

$$\begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N 1 & \sum_{i=1}^N C & \sum_{i=1}^N \varepsilon & \sum_{i=1}^N C\varepsilon \\ \sum_{i=1}^N C & \sum_{i=1}^N C^2 & \sum_{i=1}^N C\varepsilon & \sum_{i=1}^N C^2\varepsilon \\ \sum_{i=1}^N \varepsilon & \sum_{i=1}^N C\varepsilon & \sum_{i=1}^N \varepsilon^2 & \sum_{i=1}^N C\varepsilon^2 \\ \sum_{i=1}^N C\varepsilon & \sum_{i=1}^N C^2\varepsilon & \sum_{i=1}^N C\varepsilon^2 & \sum_{i=1}^N C^2\varepsilon^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^N J_i^m \\ \sum_{i=1}^N J_i^m C \\ \sum_{i=1}^N J_i^m \varepsilon \\ \sum_{i=1}^N J_i^m C\varepsilon \end{bmatrix}. \quad (16)$$

Podendo ser expressa na forma

$$\mathbf{M}\boldsymbol{\beta} = \mathbf{k} , \quad (17)$$

onde a matriz $\mathbf{M}$ corresponde aos somatórios das variáveis da matriz característica do MMQ, e $\mathbf{k}$ ao vetor de respostas. A partir desse sistema linear de equações, determina-se o vetor $\boldsymbol{\beta}$ por meio da expressão

$$\boldsymbol{\beta} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{k} . \quad (18)$$

Assim, a partir do vetor $\boldsymbol{\beta}$, pode-se estimar os desvios desses parâmetros, ou seja, seus intervalos de confiança. Logo, a matriz de covariância paramétrica experimental ($\mathbf{COV}$) para o modelo será

$$\mathbf{COV} = s^2\mathbf{M}^{-1} , \quad (19)$$

onde s^2 se refere à variância estimada experimental, obtida por meio das repetições do ponto central, admitindo eventos independentes, porém iguais. Com isso, tem-se que

$$s^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{N - p} , \quad (20)$$

sendo N o número total de observações experimentais, e p é o número de parâmetros do modelo. O desvio-padrão experimental (s) é dado por

$$s = \sqrt{s^2} . \quad (21)$$

Por fim, pode-se determinar a qualidade do ajuste da regressão, por meio da Análise da Variância (ANOVA), avaliando os resíduos oriundos do modelo. A qual leva em consideração a soma quadrática dos pontos experimentais em torno da média ($\bar{y}_i$), denominada de SQ_T , essa que devida à soma quadrática devido ao

modelo de regressão, denotada por SQ_M , com a soma quadrática oriunda dos resíduos, denominada de SQ_r . Assim,

$$SQ_T = SQ_M + SQ_r, \quad (22)$$

onde

$$SQ_T = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2, \quad (23)$$

$$SQ_M = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2, \quad (24)$$

e

$$SQ_r = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2. \quad (25)$$

Assim, a qualidade do ajuste é calculada por meio do coeficiente de determinação (R^2), dado por

$$R^2 = \frac{\sum SQ_M}{\sum SQ_T}. \quad (26)$$

3.2.2 Preparo e execução dos ensaios

Para efetuar as eletrominerações, são necessários os preparos da solução eletrolítica, da solução estoque de ítrio e do solo sintético.

3.2.2.1 Preparo da solução eletrolítica

O preparo das soluções eletrolíticas foi realizado de acordo com as concentrações definidas no planejamento experimental. Sendo assim, foram utilizados ácido acético glacial (Carlo Erba – 99,8 % pureza) e água deionizada (Permution – modelo: DE1800). As massas de ácido acético foram determinadas na balança analítica (Gehaka – modelo AG200), e estão disponíveis na Tabela 6.

TABELA 6 - MASSAS DE ÁCIDO ACÉTICO PARA ELETROMINERAÇÃO

Concentração (mol L ⁻¹)	0,10	0,55	1,00
Massa ácido acético (g)	6,0170	33,0937	60,1703

FONTE: A autora (2018).

3.2.2.2 Preparo solução estoque de ítrio

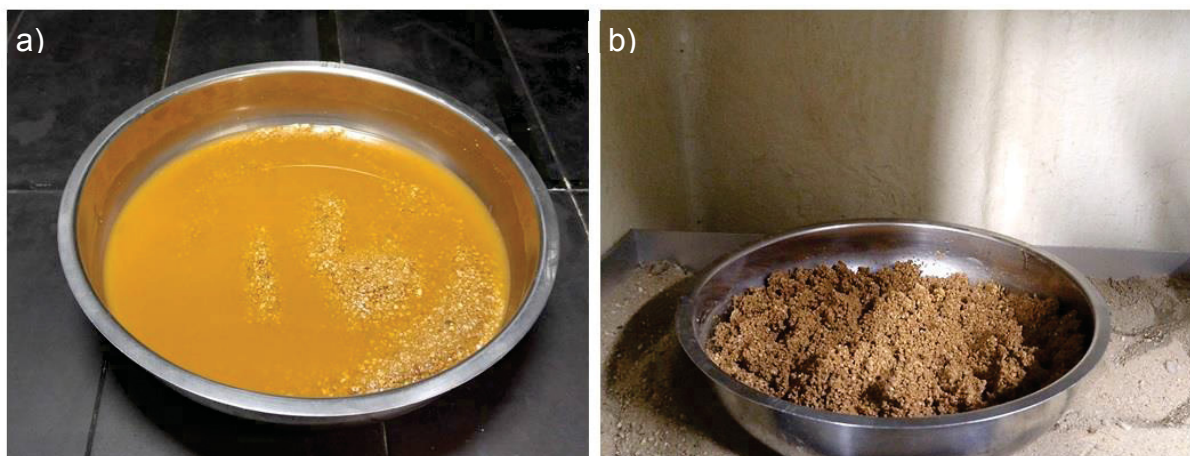
Com a finalidade de adsorver o ítrio à areia convencional, seguiu-se o procedimento experimental segundo Zamora (1990) para preparação da solução estoque de ítrio na concentração de 78,7 ppm. Assim, em um béquer, foram adicionados 50 mg de óxido de ítrio (Specsol – 99,99 % pureza). Em seguida, foi preparada uma solução de ácido nítrico (Neon – 65 % pureza) a 0,1 mol L⁻¹ para adicionar ao Y₂O₃. Essa mistura foi levada a um termo-agitador (IKA – modelo: C-MAG HS 7) a 110 °C, para conduzi-la até à secura. O sólido residual remanescente foi novamente diluído em 20 mL de solução de HNO₃ a 0,1 mol L⁻¹, e, na sequência, foi transferido e avolumado em um balão de 500 mL.

3.2.2.3 Preparo do solo sintético

Com o intuito de obter um solo arenoso semelhante ao solo da região de Ariquemes (RO), foi utilizada areia convencional do tipo grossa. Esta que não apresentou ítrio em sua constituição, de acordo com o ensaio de FRX (Tabela 2). Assim, foram utilizados 16 kg de areia, que foram peneirados em um agitador eletromagnético (Bertel – modelo: Tamis) de malha 7. Na sequência, a areia foi submetida a um aquecimento, para remoção da matéria orgânica e possíveis carbonatos. O aquecimento foi conduzido em um forno (Linn Electro Therm – modelo: KK170), sob uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, iniciando em 20 °C, finalizando em 800 °C, e permanecendo nessa temperatura por 1 h.

Após o resfriamento natural da areia, foram separadas 12 amostras de 1300 g. Para que, em cada amostra, fosse adicionada a solução estoque de ítrio. Essa mistura foi homogeneizada (Figura 13a) e foi levada ao banho de areia (Quimis – modelo: Q302) a 80 °C, por um período de 24 h (Figura 13b), para a ocorrência da adsorção do ítrio à massa de solo e remoção da umidade excedente,. Ao término da secagem, foi obtido um solo contendo 0,0038 % (m/m) de Y³⁺.

FIGURA 13 - PREPARO DO SOLO SINTÉTICO



FONTE: A autora (2018).

3.2.2.4 Eletrominerações

De acordo com os planejamentos experimentais, foram realizadas 11 minerações por campo elétrico em solo sintético. E com o intuito de verificar a capacidade da técnica, foi realizada uma eletromineração em um solo real. Para isso, o leito do reator foi completamente preenchido com aproximadamente 1300 g de solo sintético, e com 1000 g no caso do solo real. Em seguida, foram alocados e fixados: os filtros nas seções extremas do leito e os eletrodos nas extremidades do reator.

Considerando a ausência de dados relativos à extração de Y^{3+} de solos via EM, e com a finalidade de averiguar a eficiência do campo elétrico sobre este elemento, estipulou-se uma condição menos favorável à migração do íon ítrio. Assim, se houver transporte migracional de Y^{3+} , haverá maiores chances de ocorrer nas demais condições. Além disso, foi almejado evitar a eletrodeposição de Y sobre a superfície do eletrodo, no caso de uma possível lixiviação mais intensa. Desta forma, foi definido o sentido de bombeamento do eletrólito no reator, a partir da câmara catódica (CC) no sentido da câmara anódica (CA).

Na sequência, foi iniciado o bombeamento de eletrólito, que ocorreu através da bomba (Heidolph – modelo PD5002) na velocidade de 10 rpm. O fluxo de eletrólito ocorreu até que todo o volume interno do reator fosse preenchido, totalizando aproximadamente 450 mL de ácido acético. Neste instante, foi finalizado o bombeamento, e os eletrodos foram conectados à fonte (Agilent - modelo

E3645A). E assim, as amostras de solo foram submetidas ao campo elétrico pré-estipulado para cada MACE.

As quatro primeiras EM's foram realizadas por um período de apenas 8 h, visto que o objetivo destas era ter uma noção prévia da tendência migracional dos íons de ítrio. As demais minerações, referentes ao segundo planejamento experimental, foram conduzidas por 72 h. Essas que a cada 4 h eram retiradas alíquotas de eletrólito nos 5 pontos de amostragem do reator para se obter um perfil de concentração de Y^{3+} ao longo do reator.

Ao término das minerações, a fonte foi desligada e os eletrodos foram removidos do reator para remoção do efluente das eletrominações. Na sequência, o solo foi removido do reator para secagem natural.

Em caráter comparativo às eletrominações, realizou-se um experimento, denominado Branco. Este que teve como propósito avaliar o comportamento difusional do Y^{3+} ao longo do reator durante 72 h, para isso não houve a aplicação de campo elétrico. Todavia, o Branco será conduzido na mesma condição experimental da eletromineração que apresentar o melhor desempenho em relação ao fluxo migracional.

3.2.3 Análises e Quantificação

Para verificar a acidez dos solos real e sintético, foi realizado o ensaio de pH conforme procedimento da Embrapa (1997). Para isso, foi utilizada uma solução de cloreto de potássio (KCl) a 1 mol L^{-1} como solução de averiguação, e o pHmetro (Hanna – modelo: HI1083) para verificação do pH dos solos.

Em caráter comparativo entre os solos real e sintético, realizou-se o ensaio de resistividade dos solos seguindo a norma ASTM G187-12a, com a finalidade de verificar a influência da condutividade elétrica dos solos. O procedimento experimental está disponível no APÊNDICE 1.

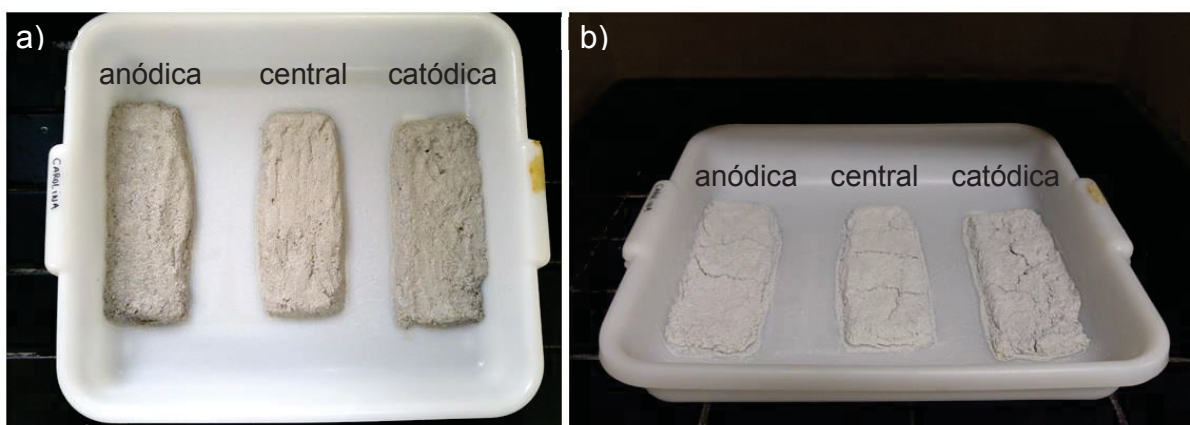
Durante todas eletrominações foram coletadas alíquotas de eletrólito para obter um perfil de concentração do íon ítrio ao longo do reator. As quantificações das soluções foram realizadas pelo método analítico de cromatografia iônica (Metrohm – modelo: 882 Compact IC). Foi empregado como eluente a solução contendo: ácido tartárico a 5 mmol (Sigma Aldrich – pureza: $\geq 99,5 \%$) e dimetil-diamino a 2 mmol (Sigma Aldrich – pureza: $\geq 99 \%$). As quantificações foram determinadas sob a curva analítica dada por

$$A = 4,8867 \cdot 10^{-3} + 1,00258 \cdot 10^{-3} Q \quad (27)$$

onde A representa a área abaixo da curva referente ao pico da espécie de interesse e Q a concentração desta. O coeficiente de determinação (R^2) da curva analítica para o Y^{3+} foi de 0,999997.

Após a mineração por campo elétrico do solo real, foram realizadas análises para averiguar a concentração de ítrio remanescente no solo. Assim, o solo contido no leito do reator foi dividido em três seções denominadas: anódica, central e catódica (Figura 14a), as quais foram submetidas à secagem natural (Figura 14b).

FIGURA 14 - SECAGEM DO SOLO REAL



FONTE: A autora (2018).

Após a etapa de secagem do solo, as massas de cada seção foram homogeneizadas, das quais foram retiradas amostras para quantificação. Essas amostras foram submetidas a uma digestão ácida assistida por radiação de micro-ondas (Milestone – modelo: Start D), seguindo o procedimento EPA 1351a (*Environmental Protection Agency* – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos). Posteriormente, foi realizado o ensaio de quantificação de Y^{3+} por ICP – OES (Thermo Scientific – modelo: icap 6500). Ambas as análises foram realizadas no laboratório LAA (Laboratório de Análises Ambientais).

3.2.4 Fluxo migracional

A determinação do fluxo migracional do íon ítrio, em qualquer ponto do reator, pode ser realizada pela aplicação da Equação (3). Porém, como esta variável depende da difusividade efetiva do íon (D_i^*), e considerando a falta de dados a

respeito desta espécie, foi adotado o coeficiente de difusividade do lantânio ($D_{La^{3+}}^* = 0,617 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), obtido de Newman e Thomas-Alyea (2004).

3.2.5 Consumo e custo energético

Para avaliar o consumo energético das eletrominerações foram monitorados constantemente o potencial elétrico e a corrente do meio reacional. Assim, a potência elétrica (P_{ot}) dissipada em cada EM é dada por

$$P_{ot} = Ui, \quad (28)$$

onde U é a diferença de potencial entre os eletrodos, ofertada pela fonte, e i é a corrente elétrica entre os eletrodos. Logo após, foi determinada a energia dissipada pelo meio reacional (E_n), onde

$$E_n = P_{ot} \Delta t, \quad (29)$$

sendo Δt o tempo total das minerações assistidas por campo elétrico. Com isso, o consumo energético (CE) por unidade de massa de solo (m) pode ser obtido como

$$CE = \frac{E_n}{m}. \quad (30)$$

Após a determinação do CE, torna-se razoável determinar custo energético do processo ($C_{\$}$), dado por

$$C_{\$} = CE \cdot CT, \quad (31)$$

onde CT é o valor da tarifa energética ofertada pela concessionária de energia elétrica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo destina-se à apresentação dos resultados obtidos a partir das eletrominerações e dos ensaios complementares de caráter qualitativo e/ou quantitativo.

4.1 MINERAÇÕES ASSISTIDAS POR CAMPO ELÉTRICO EM SOLO SINTÉTICO

A partir do planejamento experimental preliminar 2², foram calculados os fluxos migracionais de Y^{3+} das quatro primeiras minerações, as quais ocorreram em um período de 8 h, disponíveis na Tabela 7.

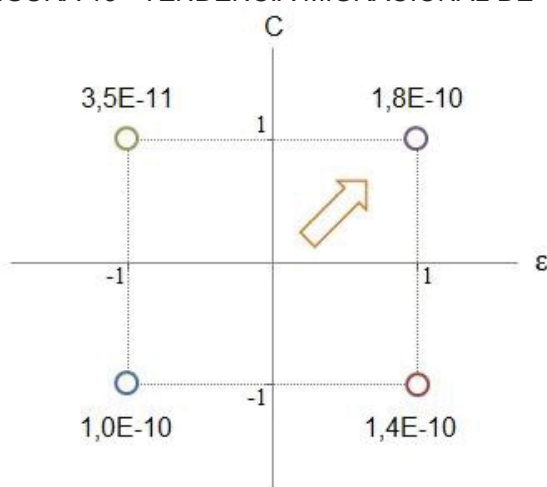
TABELA 7 - FLUXOS MIGRACIONAIS DE Y^{3+}

Evento	Concentração eletrólito (M)	Campo elétrico ($V\ cm^{-1}$)	J^m ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$)
E-01	0,10	0,18	1,0E-10
E-02	0,55	0,18	3,5E-11
E-03	0,10	0,36	1,4E-10
E-04	0,55	0,36	1,8E-10

FONTE: A autora (2018).

A partir dos valores de fluxos migracionais de Y^{3+} das eletrominerações prévias, foi avaliado o sentido do aumento migracional da espécie, disponível na Figura 15. Nesta, é possível visualizar que o maior o fluxo de migração de Y^{3+} ocorreu na condição de concentração (+1) e de campo elétrico (+1).

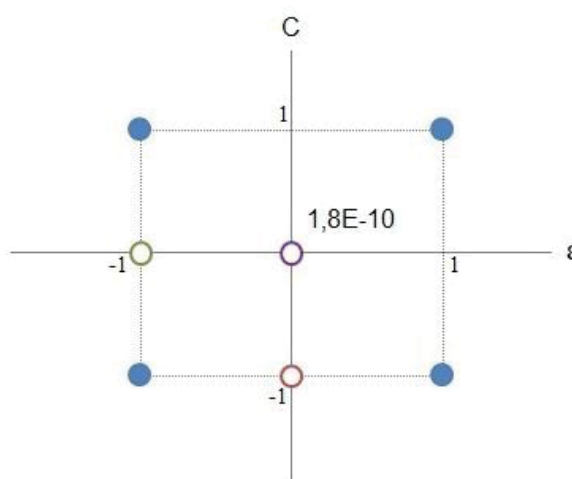
FIGURA 15 - TENDÊNCIA MIGRACIONAL DE Y^{3+}



FONTE: A autora (2018).

Tendo em vista o sentido do aumento do fluxo de migração, foi aplicada a técnica de operação evolutiva (EVOP) para a obtenção de um novo planejamento experimental. Este que contempla uma região maior para investigação dos efeitos das variáveis, além de possuir a inclusão do ponto central. Assim, a escolha do ponto central ocorreu em função do melhor resultado do primeiro planejamento experimental, ou seja, as mesmas condições experimentais da eletromineração E-04 (Tabela 3). Com isso, a Figura 16 apresenta, de forma esquemática, as novas condições experimentais obtidas por meio do EVOP.

FIGURA 16 - APLICAÇÃO DA OPERAÇÃO EVOLUTIVA (EVOP)



FONTE: A autora (2018).

A Tabela 8 contém a matriz do novo planejamento experimental, o qual contempla 7 eletrominerações, sendo 3 delas correspondentes à triplicata do ponto central.

TABELA 8 – MATRIZ DO NOVO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Evento	Concentração eletrólito (M)	Campo elétrico ($V\ cm^{-1}$)
EM-01	0,10	0,18
EM-02	1,00	0,18
EM-03	0,10	0,55
EM-04	1,00	0,55
EM-05	0,55	0,36
EM-06	0,55	0,36
EM-07	0,55	0,36

FONTE: A autora (2018).

As 7 EM's em solo sintético foram conduzidas durante 72 h. Ao longo de todos os procedimentos experimentais, foram coletadas amostras de solução eletrolítica contida no interior do reator, totalizando 9 amostragens para cada ponto.

Em carácter preliminar, foram atribuídas algumas hipóteses simplificadoras, a respeito das eletrominerações, para auxiliar na compreensão do comportamento da migração de Y^{3+} . São elas:

- Campo elétrico uniforme ao longo do reator;
- Campo elétrico unidirecional, no sentido longitudinal do reator;
- Ausência de fluxo eletroosmótico;
- Ausência de fluxo eletroforético;
- Resistividade do solo constante;
- Efeito da força da gravidade sobre o íon é desprezível;
- Temperatura do meio reacional é constante ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

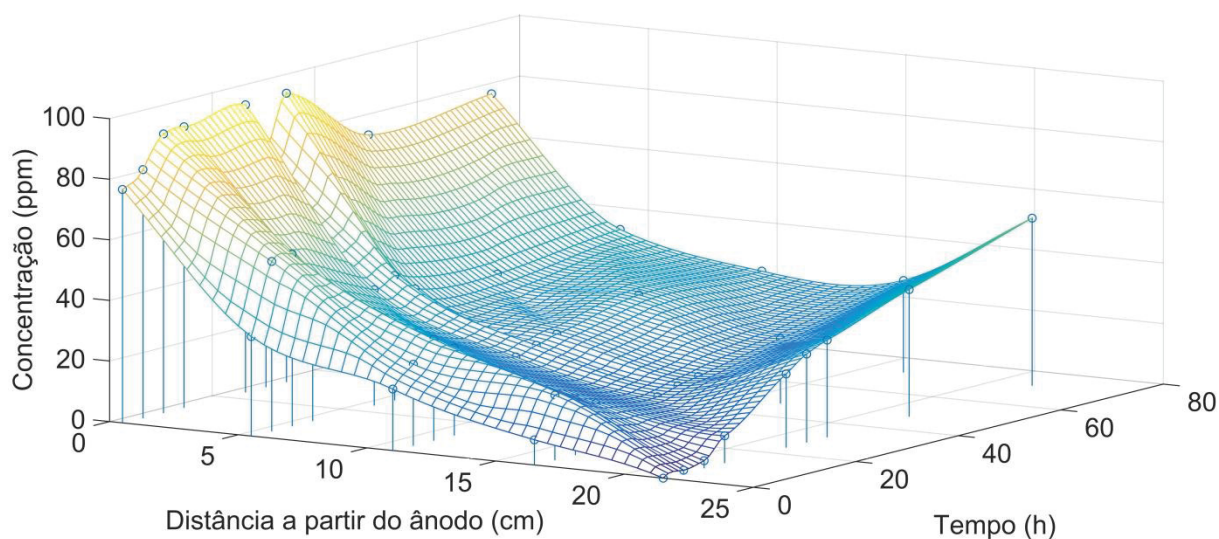
Os perfis de concentração do Y^{3+} em função do comprimento do reator e do tempo, para cada EM, estão disponíveis a partir da Figura 17 a Figura 27, seguindo a ordem de execução de acordo com a matriz de planejamento experimental da Tabela 5. Assim, a partir de pontos discretos, as superfícies apresentadas foram construídas utilizando rotinas computacionais desenvolvidas no *software* MatLab[®] (2017), tendo como base o comando de interpolação *Cubic*.

A Figura 17 apresenta o comportamento do Y^{3+} na condição de concentração (-1) e campo elétrico (-1). Com isso, no instante inicial, é possível verificar que devido ao sentido de bombeamento do eletrólito, do cátodo (distância a partir do ânodo = 22 cm) para a CA (distância a partir do ânodo = 0 cm), houve a lixiviação do elemento para região anódica, deslocando o perfil de concentração para esta região. Isso pode ser verificado em virtude da concentração em CA ter ficado em 77 ppm e na CC com 0 ppm. No decorrer da mineração, a intensidade do campo elétrico não foi suficiente para inverter o perfil de concentração do Y^{3+} , pois ao término da do procedimento experimental, a C_{CA} ainda é superior à C_{CC} . Esta que chegou ao valor de concentração final de 55,2 ppm.

Embora tenha ocorrido a migração de Y^{3+} ao longo do reator, somente nas proximidades da região catódica houve alteração mais significativa em relação ao

aumento da concentração. Esse fato ocorre devido à maior proximidade em relação ao eletrodo e, com isso, estar submetido a uma intensidade de campo elétrico maior. Ainda que a remoção do íon ítrio não tenha sido tão significativa, foi observado uma variação suave no perfil de concentração ao longo do reator e do tempo.

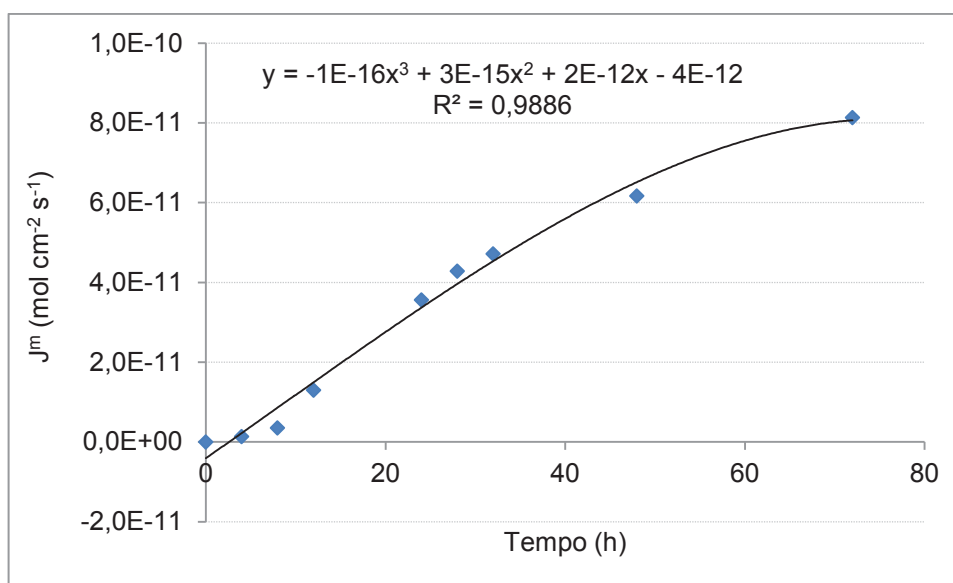
FIGURA 17 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-01 PARA C(-1), $\varepsilon(-1)$



FONTE: A autora (2018).

A partir da concentração de Y^{3+} que entra na câmara catódica, foi calculado o fluxo migracional desta espécie a partir da Equação 3. Assim, admitindo o campo elétrico constante durante o procedimento experimental, foi obtido o perfil do fluxo migracional de Y^{3+} da EM-01, disponível na Figura 18.

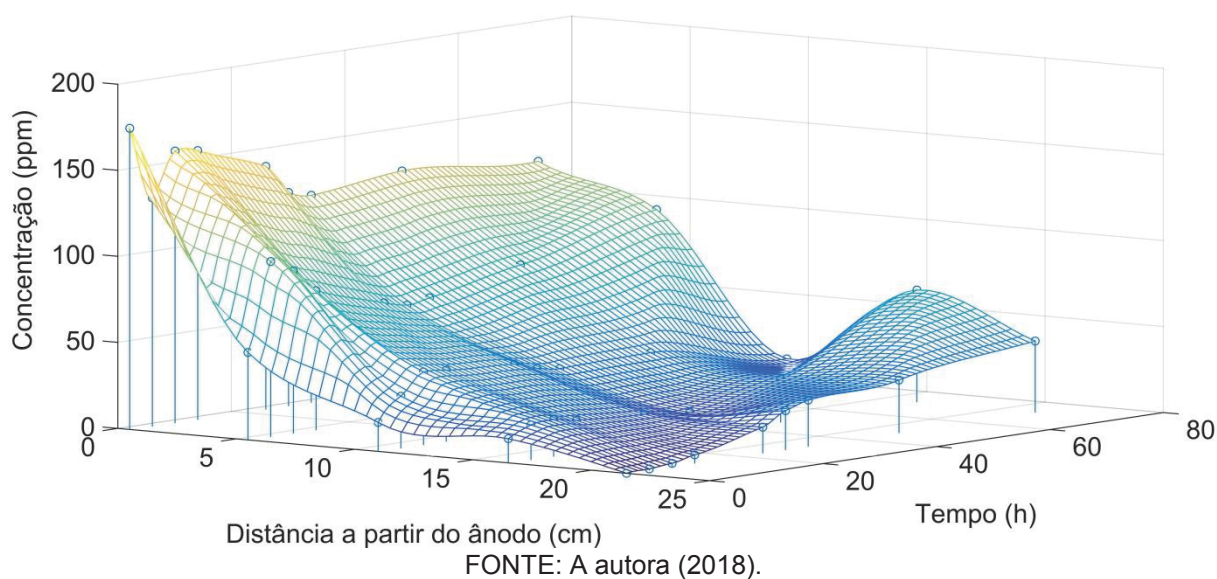
A Figura 18 apresenta o perfil do fluxo migracional de Y^{3+} na CC durante as 72 h de experimento. Embora o fluxo tenha apresentado perfil crescente, os fluxos desta mineração apresentaram os menores valores em relação às demais EM's. Assim, os pontos discretos foram ajustados em uma função polinomial cúbica apresentando $R^2 = 0,9886$.

FIGURA 18 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-01 PARA C(-1) ϵ (-1)

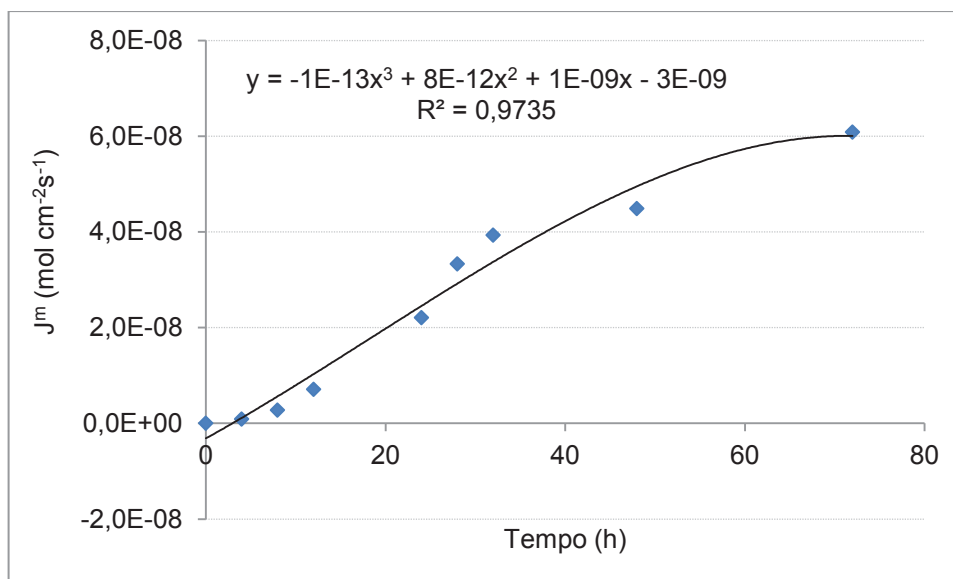
FONTE: A autora (2018).

A Figura 19 refere-se à EM-02, na condição de concentração (+1) e de campo elétrico (-1). É possível observar, no instante inicial (tempo = 0 h), que a lixiviação foi mais intensa que na EM-01, pois C_{CA} na EM-02 foi de aproximadamente 175 ppm. Este fato ocorreu devido à maior concentração de ácido neste procedimento, visto que ambas as minerações estavam submetidas à mesma intensidade de campo elétrico. Entretanto, na segunda eletromineração houve uma redução da concentração em CA, ao longo do procedimento, mais acentuada que na EM-01. Este fato indica a possibilidade de uma maior complexação do íon ítrio, devido à maior concentração de ácido acético, beneficiando a migração. Devido à diminuição de C_{CA} , houve uma frente de concentração migrando para P1 (distância a partir do ânodo = 5,5 cm), o que causou um aumento mais significativo da concentração nesta região. Além disso, a EM-02, de um modo geral, apresentou maior variação no perfil de concentração que a EM-01.

Após as 72 h de mineração, a concentração de Y^{3+} obtida na CC foi de 41,28 ppm, implicando em uma concentração menor que a C_{CC} da EM-01. Esse comportamento sugere que uma concentração maior de ácido propicia uma interação maior do ácido com outras espécies do meio, além do Y^{3+} , desfavorecendo a migração desta espécie.

FIGURA 19 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-02 PARA C(+1) $\epsilon(-1)$ 

A Figura 20 mostra o perfil do fluxo migracional de Y^{3+} da EM-02. Semelhante à EM-01, o fluxo foi crescente e também se ajustou numa função cúbica, obtendo $R^2 = 0,9735$. Todavia, o fluxo de Y^{3+} da EM-02 foi superior ao da EM-01, em pelo menos 3 ordens de grandeza.

FIGURA 20 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-02 PARA C(+1) $\epsilon(-1)$ 

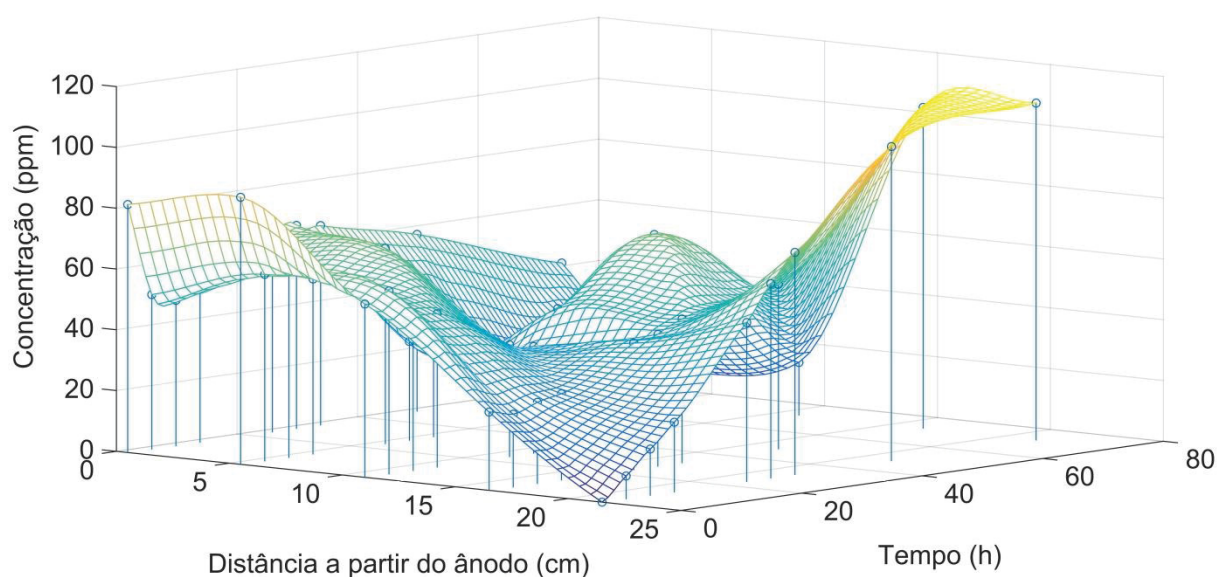
A Figura 21 apresenta o perfil concentração do Y^{3+} da EM-03 na condição de concentração (-1) e campo elétrico (+1). Analisando o instante inicial (tempo = 0 h), é possível observar que o efeito da lixiviação foi semelhante à EM-01, visto que ambas

estavam submetidas à mesma concentração de ácido. Porém, o efeito do campo elétrico foi superior, pois houve uma inversão do perfil de concentração do íon ao término das 72 h de experimento.

A região anódica apresentou uma redução significativa na concentração durante a eletromineração, pois a concentração inicial de Y^{3+} em CA era de 81,60 ppm e finalizou com 41,89 ppm. Nas proximidades de P2 (distância a partir do ânodo = 11,0 cm) houve uma considerável variação de concentração, pois após 30 h de mineração a concentração começou a aumentar. Este comportamento pode ser devido à frente de migração de Y^{3+} oriunda de CA e P1. Outro fator que pode ter contribuído para este aumento na região de P2 está relacionado à maior penetração das linhas de campo de elétrico, no decorrer da eletromineração, ou seja, o campo se tornou mais efetivo nesta região. Além disso, a frente ácida, oriunda do ânodo, também pode ter contribuído para a dessorção do Y^{3+} , favorecendo o transporte da espécie eletroativa.

Nas proximidades do cátodo, a concentração de Y^{3+} aumentou com o passar do tempo, resultando em uma concentração de 110,83 ppm ao final da EM. Sendo superior ao valor da concentração inicial em CA. Devido à inversão do perfil de concentração, foi alcançado o objetivo da extração do íon ítrio. Assim, é possível verificar a capacidade da metodologia proposta em extrair Y^{3+} via MACE.

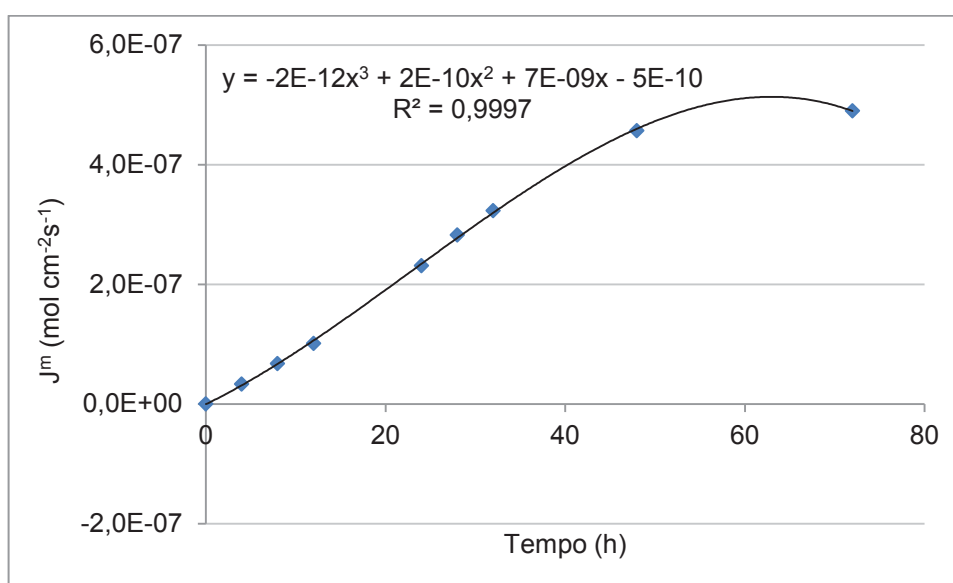
FIGURA 21 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-03 PARA C(-1) ε(+1)



FONTE: A autora (2018).

A Figura 22 mostra o fluxo migracional de Y^{3+} ao longo da EM-03, o qual apresentou o melhor comportamento em relação à migração, com fluxos próximos a $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Embora a EM-03 tenha apresentado o melhor desempenho em relação à migração, foi observada uma tendência ao decréscimo no fluxo após 60 h de procedimento. Este comportamento sugere que, devido ao aumento da concentração do Y^{3+} na CC, tenha ocorrido o fenômeno de contradifusão, com a finalidade de equalizar a concentração do íon. Todavia, a curva de ajuste para o fluxo migracional de Y^{3+} apresentou o melhor coeficiente de determinação das EM's, com $R^2 = 0,9997$.

FIGURA 22 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-03 PARA C(-1) ε(+1)

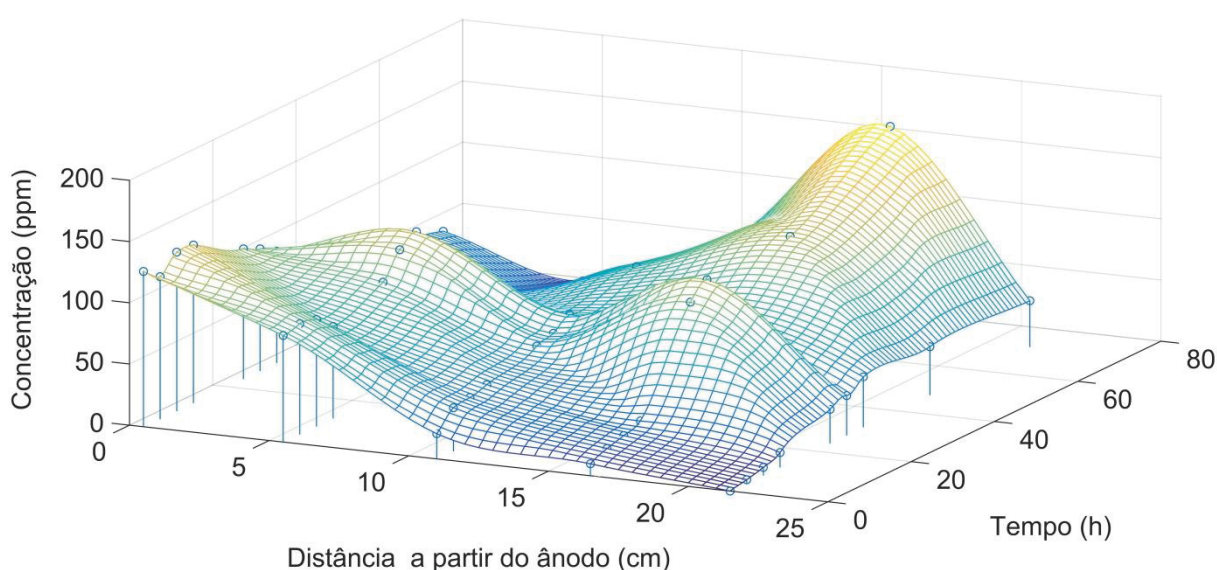


FONTE: A autora (2018).

A Figura 23 apresenta o comportamento da EM-04 para concentração (+1) e campo elétrico (+1). Semelhante ao caso da EM-02, a lixiviação do íon ítrio foi mais intensa, pois C_{CA} ficou próxima a 130 ppm. Além disso, devido à maior concentração de eletrólito, pode ter ocorrido maior interação do ácido com outras espécies contidas no solo. Esse comportamento resulta em um processo menos eficiente para as 72 h de procedimento, visto que a frente de concentração de Y^{3+} não avançou o suficiente da região de P3 (distância a partir do ânodo = 16,5 cm) para a CC. Uma hipótese para esse comportamento é a necessidade de um campo elétrico mais intenso para promover a migração de Y^{3+} , para um mesmo intervalo de tempo. Além da força do ácido, também não se deve descartar a ocorrência de reações paralelas de formações de gases na superfície dos eletrodos, originadas pelas frentes ácida e

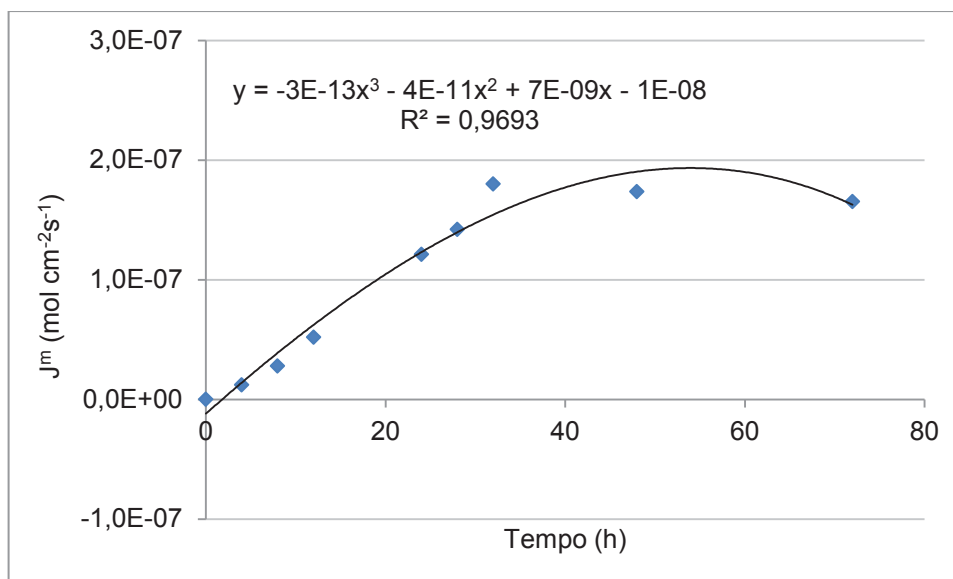
básica. E assim, favorecer os fenômenos de sorção e precipitação de outras espécies contidas na massa de solo, o que pode elevar o custo do procedimento e diminuir o desempenho migracional. Assim, como na EM-02, foi observado que a concentração mais elevada de ácido não favoreceu a migração de Y^{3+} . Esse comportamento sugere que o eletrólito, nesta concentração, atuou como eletrólito suporte, blindando as linhas de campo elétrico e inibindo a migração de Y^{3+} .

FIGURA 23 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-04 PARA C(+1) ϵ (+1)



FONTE: A autora (2018).

A Figura 24 apresenta os fluxos migracionais referentes à EM-04. Embora não tenha ocorrido o avanço significativo da frente de concentração de Y^{3+} para CC, o fluxo de migração desta espécie foi inferior ao obtido na EM-03. Porém, obteve a mesma ordem de grandeza, e também se ajustou em uma função polinomial cúbica, apresentando $R^2 = 0,9693$.

FIGURA 24 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-04 PARA $C(+1)$ $\varepsilon(+1)$ 

FONTE: A autora (2018).

A Figura 25, a Figura 26 e a Figura 27 se referem à triplicata do ponto central, ou seja, a repetição das condições de concentração (0) e campo elétrico (0). Nos três casos, não foram observados a inversão do perfil de concentração de Y^{3+} , e as superfícies de resposta apresentaram comportamento próximos. Porém, a concentração em CA, nos instantes iniciais, variou para cada uma das EM's. A C_{CA} na EM-05 foi de 174,85 ppm, 112,09 ppm na EM-06 e de 74,62 ppm na EM-07. Com isso, observa-se que o comportamento da lixiviação inicial do íon ítrio não apresentou similaridade nos 3 casos. Este fato pode ser justificado devido à dificuldade em manter a mesma vazão de bombeamento de eletrólito nas 3 minerações, ou então devido a heterogeneidade na distribuição da concentração de Y no solo sintético.

Foi possível observar a influência do campo elétrico sobre as EM's 05, 06 e 07. Apesar de estas minerações apresentarem diferentes concentrações iniciais de Y^{3+} em CA, o comportamento dessas EM's, de modo geral, pode ser considerado próximo, pois em nenhum caso houve inversão de perfil de concentração. Também não observado nenhum pico de concentração que causasse alguma discrepância em relação às demais minerações da triplicata. Assim, a mineração que apresentou maior resistência ao transporte migracional de Y^{3+} foi a EM-05. Esta que apresentou uma lixiviação mais acentuada devido ao bombeamento de eletrólito. Com isso, torna-se razoável admitir maior dificuldade no transporte de massa para a EM-05.

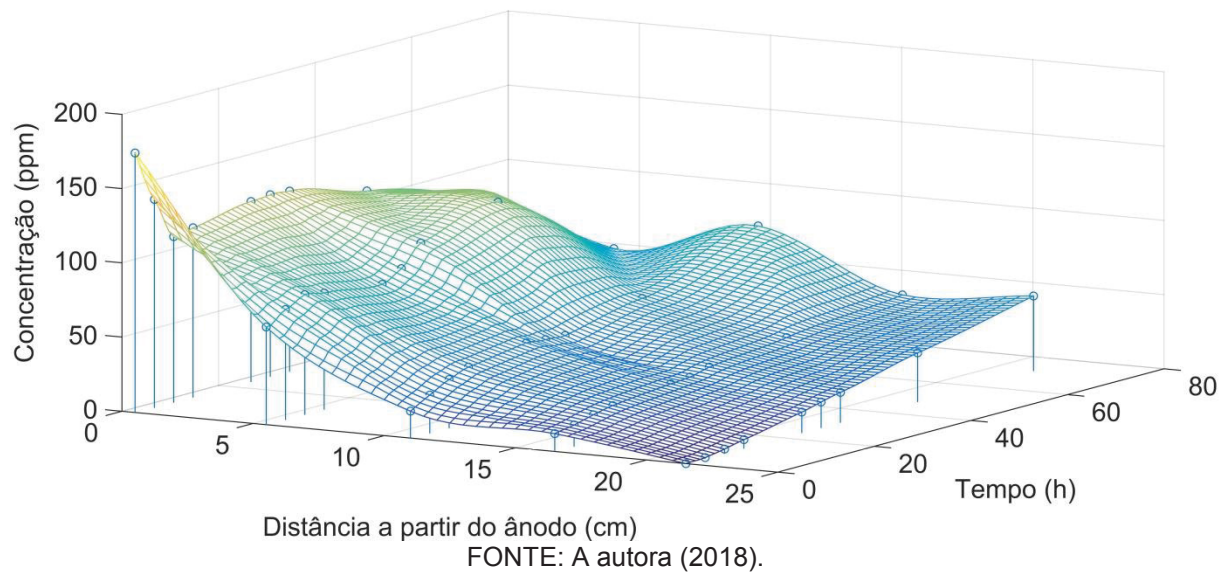
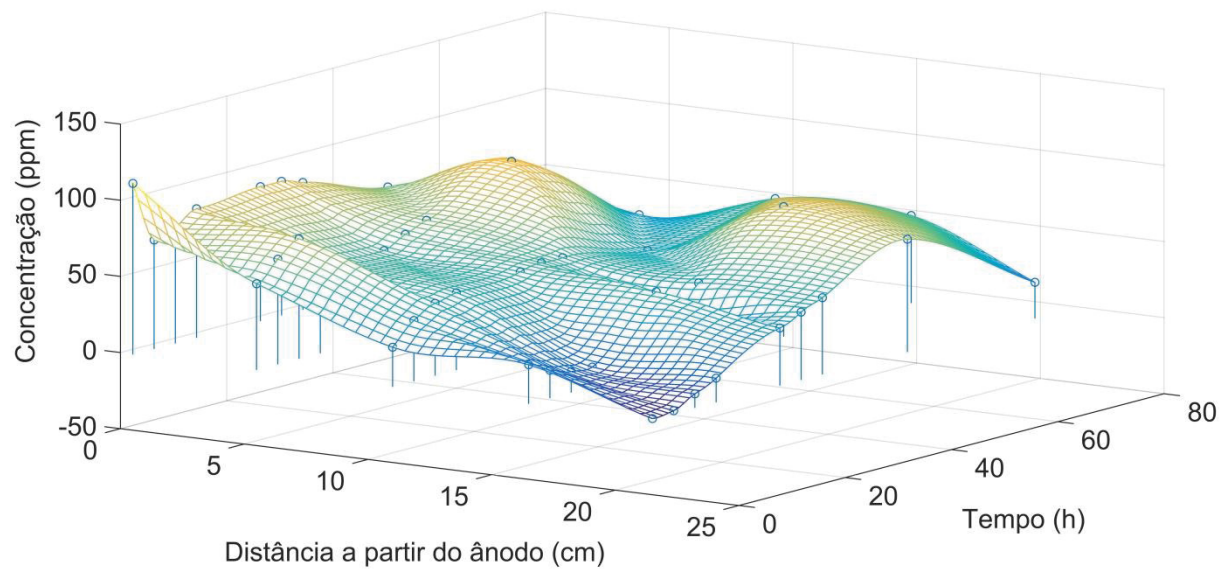
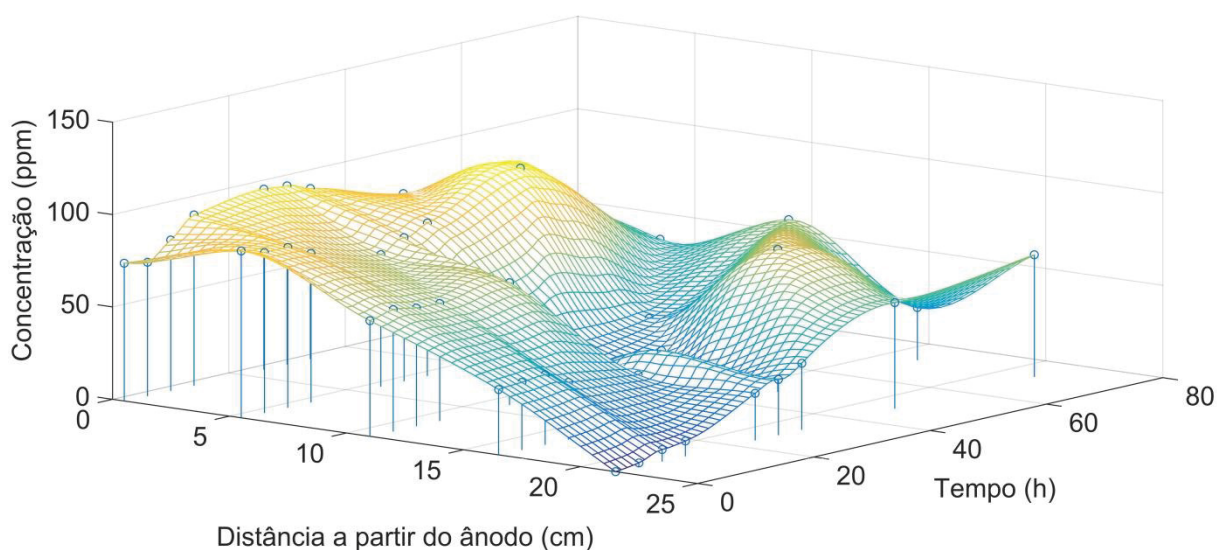
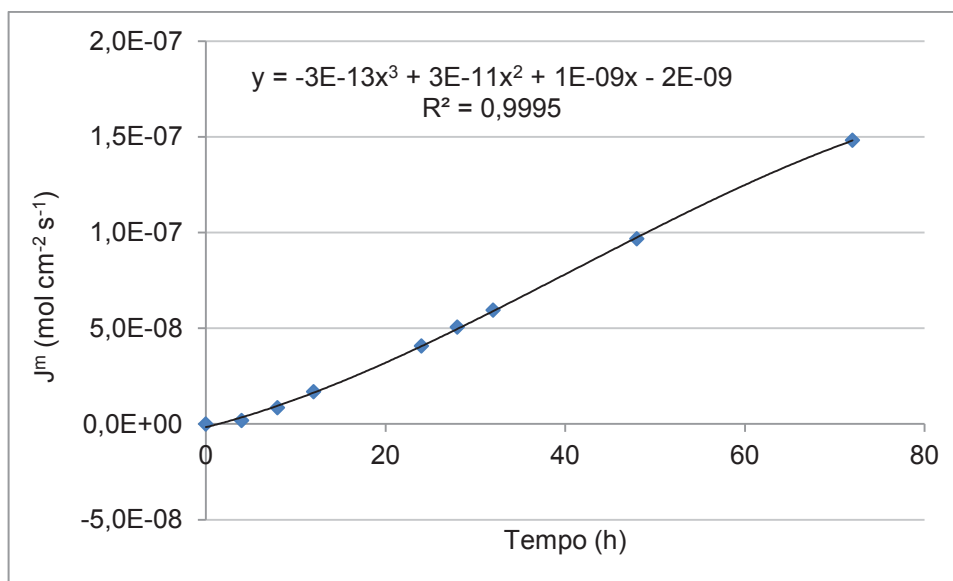
FIGURA 25 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-05 PARA $C(0) \neq 0$ FIGURA 26 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-06 PARA $C(0) \neq 0$ 

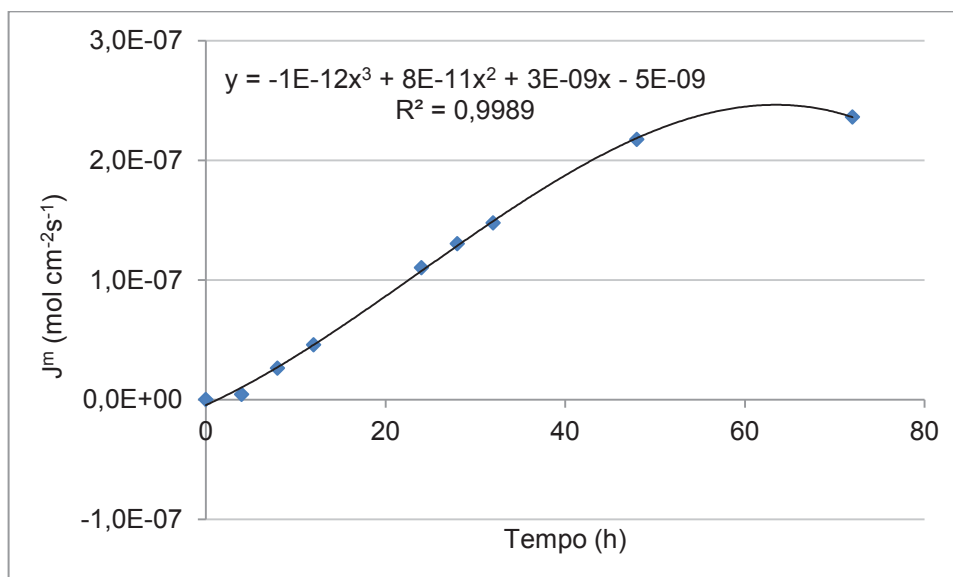
FIGURA 27 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO ÍON ÍTRIO NA EM-07 PARA $C(0)$ e $\varepsilon(0)$ 

FONTE: A autora (2018).

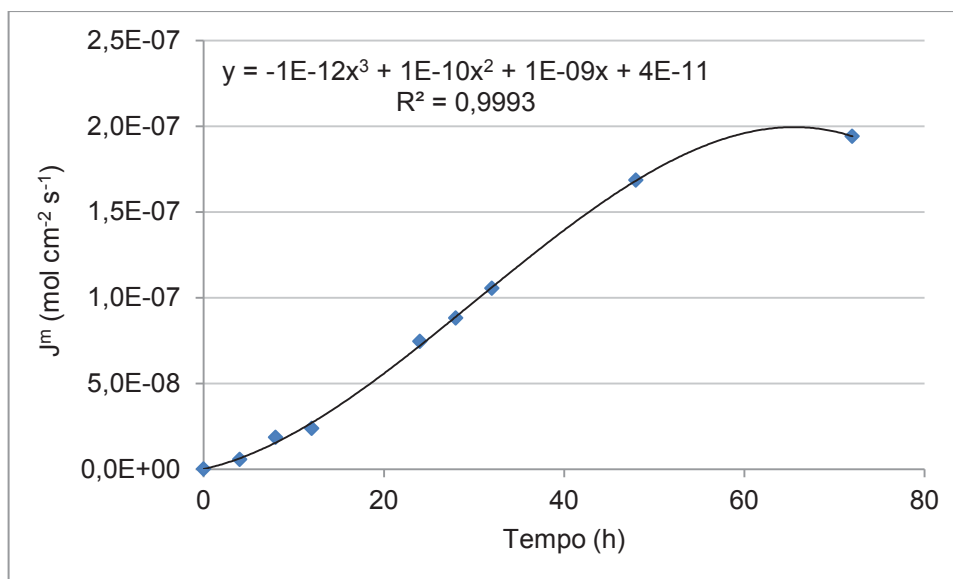
A Figura 28, a Figura 29 e a Figura 30 apresentam os fluxos migracionais de Y^{3+} das minerações EM-05, EM-06 e EM-07, respectivamente. Os comportamentos dos fluxos migracionais de Y^{3+} foram muito semelhantes, e se ajustaram bem a funções polinomiais cúbicas. Esse fato pode ser confirmado pelos valores dos coeficientes de determinação (R^2) de suas respectivas curvas. Assim, a partir do instante inicial, foi observado que as inclinações das curvas foram acentuadas, o que pode ser justificado pela ação do campo elétrico atuando em consonância com a difusão molecular. No início das eletrominações, a concentração de Y^{3+} na região anódica foi mais elevada e, devido ao gradiente de concentração, a difusão atuou no mesmo sentido que as linhas de campo elétrico, favorecendo o fluxo migracional da espécie. Por outro lado, nota-se que o aumento da concentração de ácido acético não contribui de maneira favorável à migração. Visto que quanto maior a concentração do ácido, maior a concentração de H^+ no sistema reacional, os quais concorrem às mesmas linhas de campo que os íons Y^{3+} , reduzindo a eficiência da extração de Y^{3+} .

FIGURA 28 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-05 PARA $C(0)$ $\varepsilon(0)$ 

FONTE: A autora (2018).

FIGURA 29 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-06 PARA $C(0)$ $\varepsilon(0)$ 

FONTE: A autora (2018).

FIGURA 30 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} NA EM-07 PARA $C(0)$ e $\varepsilon(0)$ 

FONTE: A autora (2018).

4.2 BRANCO

Com a finalidade de verificar a influência da difusividade do íon de ítrio frente à migração, foi realizado o ensaio denominado Branco. Este ensaio foi concebido nas mesmas condições de preparo da amostra e do eletrólito que as eletrominerações. Porém, não foi aplicado campo elétrico. Sendo a EM-03 a mineração que apresentou o melhor desempenho em relação ao fluxo migracional, as condições experimentais desta EM aplicada no ensaio Branco. Sendo assim, a concentração de eletrólito utilizada foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Tabela 9 apresenta os valores médios dos fluxos difusionais de Y^{3+} ao longo das 72 h de monitoramento, e a Figura 31 apresenta o comportamento deste fluxo.

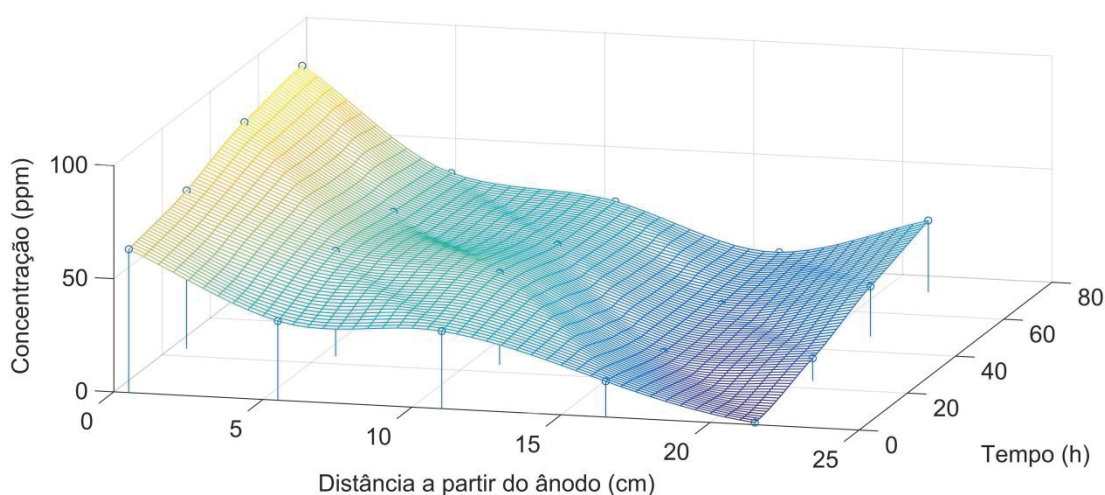
TABELA 9 - FLUXOS DIFUSIVOS DE Y^{3+}

Evento	Tempo (h)	J^d (mol cm ² s ²)
D-01	0	2,0E-13
D-02	24	1,9E-13
D-03	48	1,8E-13
D-04	72	1,7E-13

FONTE: A autora (2018).

De acordo com a Figura 31 e os valores de fluxo difusivos da Tabela 9, foi observado que o Branco apresentou pequena influência da frente difusional sobre o sistema reacional. Assim, é razoável desconsiderar este efeito devido à magnitude deste fluxo em relação à ordem de grandeza dos fluxos migracionais, ou seja, pelo menos 3 ordens de grandeza inferior. Devido a isso, a migração foi considerada a única força motriz para o transporte de massa da espécie Y^{3+} .

FIGURA 31 - PERFIL DE DIFUSIVIDADE DE Y^{3+}



FONTE: A autora (2018).

4.3 MINERAÇÃO ASSISTIDA POR CAMPO ELÉTRICO EM SOLO REAL

Após a verificação da possibilidade de eletromineração o íon ítrio a partir de um solo sintético, objetivou-se eletromineração um solo real contendo ítrio. Para isso, a partir do melhor desempenho obtido das EM's, neste caso a EM-03, foram reproduzidas as mesmas condições experimentais de campo elétrico e concentração do eletrólito. Porém, não houve beneficiamento algum deste solo, ou seja, o solo foi introduzido no leito do reator da mesma forma que veio da cidade de Ariquemes (RO).

A Figura 32 apresenta o perfil de concentração do Y^{3+} ao longo do reator, durante às 72 h de eletromineração. Diferente dos casos anteriores, o ácido acético não foi efetivo para promover a extração do íon na lixiviação, pois a concentração de Y^{3+} em CA, no instante inicial (tempo = 0 h), foi de 0,40 ppm e na CC de 0,34 ppm. Há dois fatores que podem contribuir para esse comportamento do solo real. Um primeiro fator se refere à concentração do elemento ser inferior à do solo sintético e, com isso, o transporte do íon pode ter sido menos pronunciado. O outro fator é

devido a maior complexidade da constituição físico-química do solo, que pode favorecer a complexação de outros elementos devido à interação solo-fluido.

A partir da 50^a h, houve um aumento na tendência migracional de Y^{3+} para CC. Assim, com o intuito de averiguar melhor a capacidade de remoção do íon pela técnica, prolongou-se o período da EM para 240 h. A Figura 33 apresenta o perfil de concentração do Y^{3+} para o período total da EM.

FIGURA 32 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO Y^{3+} DA MACE EM SOLO REAL COM 72 H

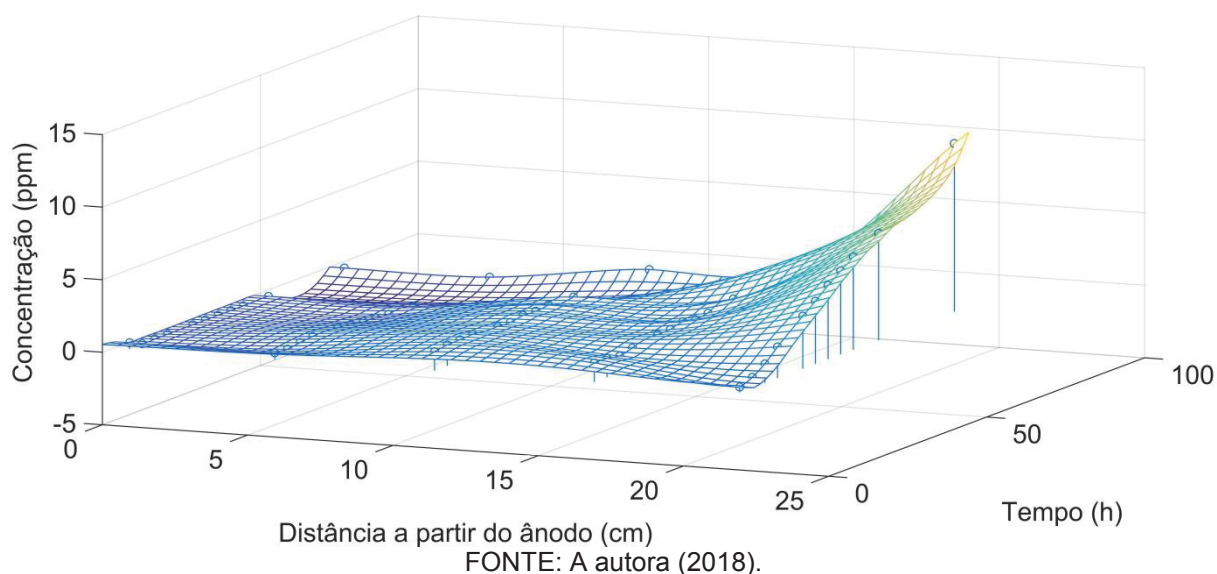
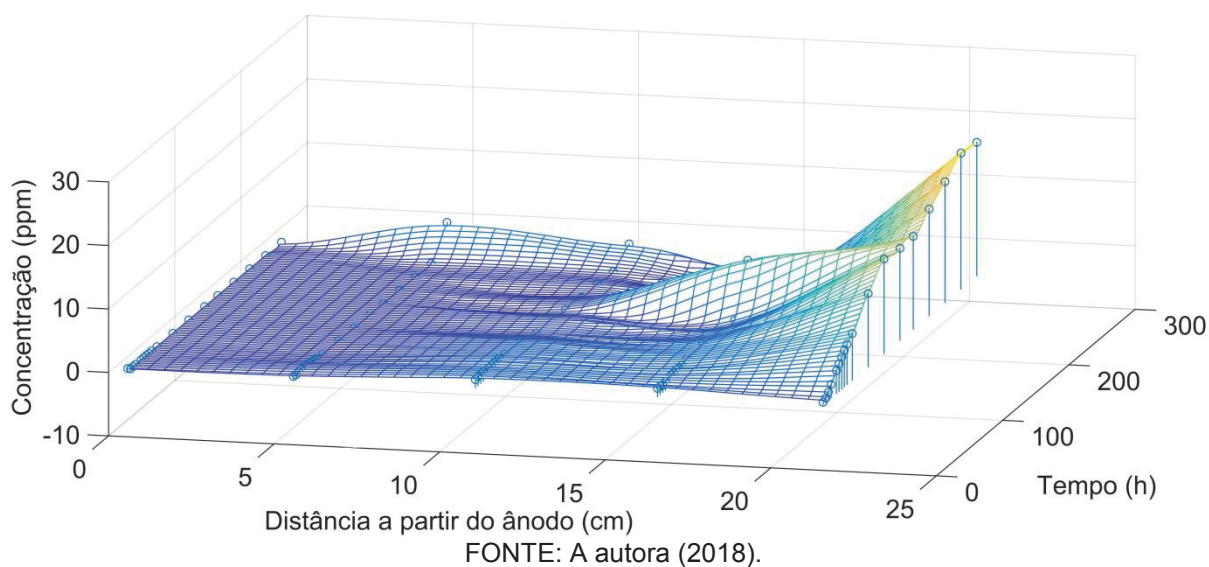


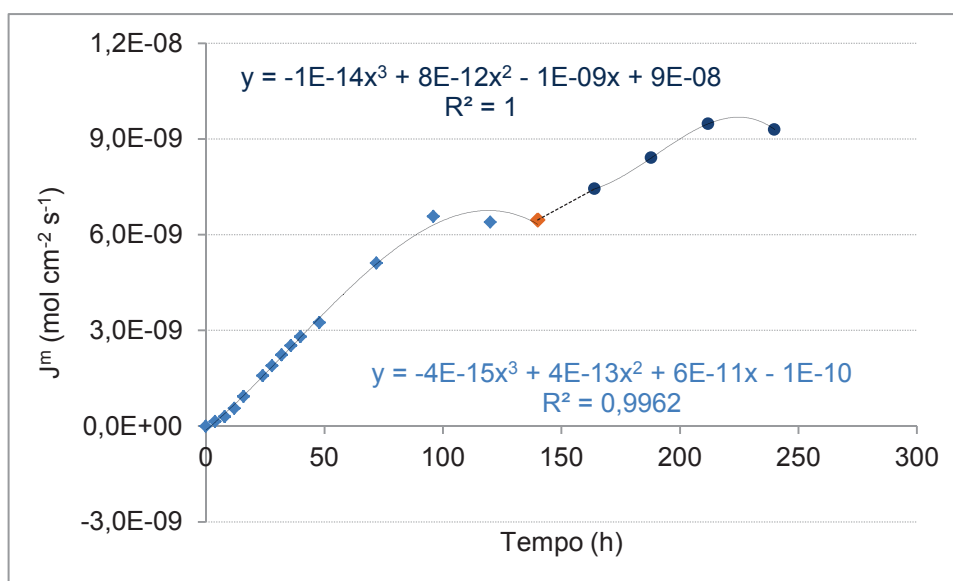
FIGURA 33 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO Y^{3+} DA MACE EM SOLO REAL COM 240 H



Devido às tomadas de alíquotas durante as EM's, o nível de eletrólito dentro do reator diminuiu ao longo do tempo. Com isso, foi necessário repor o volume de eletrólito para que a eletromineração não tivesse seu desempenho afetado. Assim, com 140 h de MACE foram adicionados 50 mL de eletrólito virgem no leito do reator, sendo adicionados 10 mL em cada ponto de amostragem do reator.

A Figura 33 apresenta um perfil de concentração favorável à migração. Na região de P3 (distância a partir do ânodo = 16,5 cm), com 164 h de procedimento, foi obtida uma concentração de Y^{3+} , no eletrólito, de 9,57 ppm. Esse valor se destaca em relação aos demais, para essa região. Embora a concentração do íon fosse mais elevada neste local, além maior proximidade do cátodo, a transferência de massa foi mais lenta. Esse comportamento sugere que poderia haver uma maior quantidade de pedriscos ou uma região de solo mais denso, possuindo maior compactação. E, devido a isso, as linhas de campo elétrico encontraram uma região de maior resistência à penetração, prolongado, assim, o tempo de ocorrência da migração de Y^{3+} . Entretanto, não deve ser desconsiderada a hipótese do efeito da adição posterior de eletrólito virgem. Uma vez que a nova diluição pode favorecer o transporte de massa do Y^{3+} do solo para o fluido, devido ao gradiente de concentração. Outro fator que pode ter favorecido a transferência de massa, em decorrência da adição de eletrólito está relacionado à redução no pH local, o que também pode subsidiar dessorção do elemento do solo.

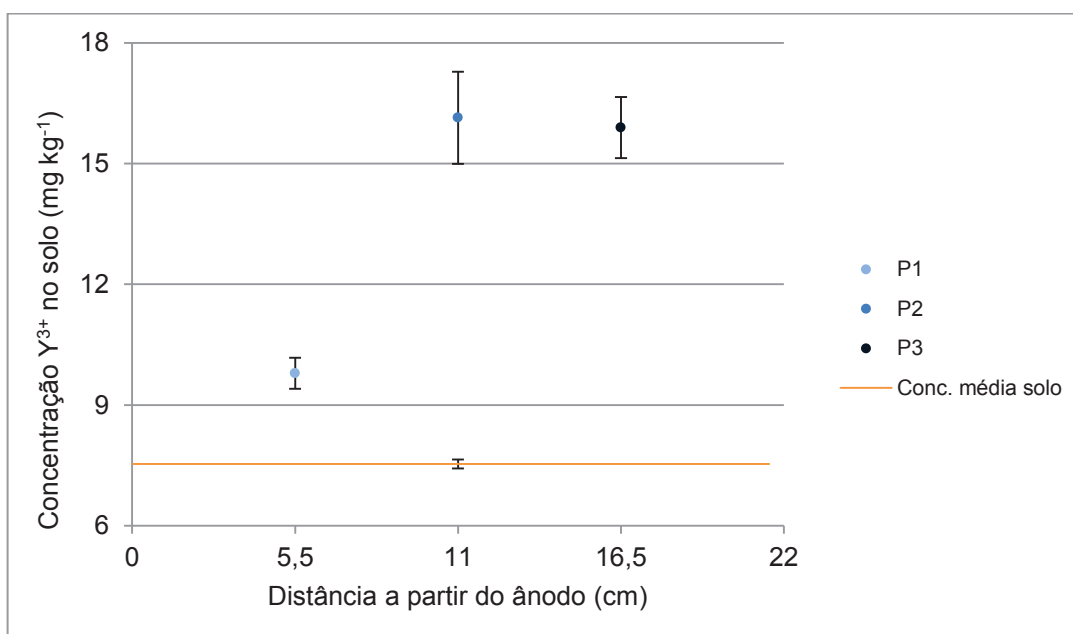
A Figura 34 apresenta o perfil do fluxo migracional de Y^{3+} na mineração em solo real. Na primeira etapa desta EM, assim como nas demais eletrominerações, o fluxo foi crescente e se ajustou em uma função cúbica, com $R^2 = 0,9962$. Após a injeção de eletrólito virgem (tempo = 140 h), o fluxo continuou apresentando comportamento crescente por mais 50 h e, logo após, houve um decréscimo. Este comportamento sugere o início da contradifusão de Y^{3+} , desfavorecendo a extração da espécie. Todavia, o comportamento do fluxo desta etapa se ajustou em uma função polinomial de quarto grau, com $R^2 = 1$.

FIGURA 34 - FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+} EM SOLO REAL

FONTE: A autora (2018).

Ao término da eletromineração, foi realizado o ensaio de quantificação do ítrio remanescente no solo por ICP-EOS, para avaliar a distribuição da concentração da espécie pós mineração, de acordo com Figura 35.

FIGURA 35 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE ÍTRIO REMANESCENTE NO SOLO



FONTE: A autora (2018).

Embora os ensaios tenham sido realizados em duplicatas, o valor médio da concentração inicial de Y^{3+} no solo foi de $7,6 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, valor inferior à concentração em P1 de $9,8 \pm 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Isso pode mostrar uma inconsistência

matemática, uma vez que a concentração média do elemento no solo, antes da EM, deveria ser superior ao valor mínimo, neste caso em P1. Esse fato pode ser justificado devido à heterogeneidade do solo e ao procedimento aleatório de amostragem deste, no qual pode ter sido selecionada uma região de menor concentração do elemento. Entretanto, foi possível verificar a tendência do fluxo migracional de Y^{3+} no sentido da CC, pois houve aumento da concentração ao longo do reator, onde P2 resultou em $16,1 \pm 1,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e P3 em $15,9 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$.

A mineração em solo real pode ser considerada satisfatória, pois de acordo com a Figura 35, foi observada a ocorrência da migração de Y^{3+} , comprovando que a associação de eletrólito e a aplicação de campo elétrico no meio reacional ocasionam a mobilização de cargas elétricas, resultando na extração do íon ítrio por migração.

4.4 CAMPO ELÉTRICO E DENSIDADE DE CORRENTE

O intuito do presente trabalho foi manter o campo elétrico constante ao longo do procedimento experimental. Para tanto, foram monitorados, simultaneamente, o campo elétrico e a densidade de corrente elétrica em todas as eletrominerações. A Tabela 10 e a Tabela 11 apresentam, respectivamente, os valores médios de campo elétrico (ϵ) e densidade de corrente (I) e seus respectivos desvios-padrão (s).

TABELA 10 - CAMPO ELÉTRICO PARA AS ELETROMINERAÇÕES

	$\epsilon \text{ (V cm}^{-1}\text{)}$		$s_{\epsilon} \text{ (V cm}^{-1}\text{)}$
EM-01	0,18182	$\pm$	0,00041
EM-02	0,18167	$\pm$	0,00063
EM-03	0,5452	$\pm$	0,0015
EM-04	0,5451	$\pm$	0,0014
EM-05	0,36323	$\pm$	0,00097
EM-06	0,36323	$\pm$	0,00097
EM-07	0,36323	$\pm$	0,00097
EM-SOLO REAL	0,5452	$\pm$	0,0015

FONTE: A autora (2018).

É possível verificar, de acordo com a Tabela 10, que o campo elétrico (ϵ) variou pouco nas eletrominerações realizadas, pois os desvios-padrão foram pequenos. Sendo assim, é razoável considerar o campo elétrico constante ao longo das minerações. Esse fato pode ter desfavorecido a formação de reações paralelas de formação de óxidos na superfície dos eletrodos ou de eletrodeposição de

espécies. Também, pode-se admitir que a taxa de reação de hidrólise da água e a condutividade iônica do meio permaneceram constantes, garantindo assim, a estabilidade do meio reacional.

O campo elétrico gerado na EM-03 pode ser considerado como uma boa estimativa inicial para representar o comportamento da eletromineração em solo real. Este que, embora, contém uma constituição química mais complexa, e foi submetido a uma EM mais prolongada, apresentou o valor de campo elétrico que a EM-03.

A Tabela 11 elenca as densidades de corrente elétrica das eletrominerações realizadas. Diferente do campo elétrico, a densidade de corrente apresentou uma variação mais significativa, pois é mais sensível à presença dos íons. Neste caso, quanto maior a concentração de espécies eletroativas maior será a intensidade de corrente, pois maior será a concentração de cargas suscetíveis ao campo elétrico. Com isso, verifica-se o comportamento da EM-01, que apresentou a menor densidade de corrente, pois continha a menor concentração de ácido (-1) e estava submetida a menor intensidade de campo elétrico (-1).

TABELA 11 - DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA PARA AS ELETROMINERAÇÕES

	$I \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$		$s_I \text{ (mA cm}^{-2}\text{)}$
EM-01	0,0221	±	0,0063
EM-02	0,04	±	0,00
EM-03	0,100	±	0,013
EM-04	0,16	±	0,02
EM-05	0,093	±	0,013
EM-06	0,111	±	0,014
EM-07	0,091	±	0,014
EM-SOLO REAL	0,0589	±	0,0042

FONTE: A autora (2018).

A EM-04 estava na condição de concentração de ácido e de campo elétrico (+1), e apresentou a maior densidade de corrente, o que sugere que essa combinação resulta em uma mobilidade iônica maior das espécies e, com isso, um aumento da intensidade de corrente elétrica.

A EM-03, neste caso, se desviou do comportamento do solo real, pois a densidade de corrente elétrica foi quase o dobro da obtida na EM-SOLO REAL. Esse comportamento sugere que a resistividade do solo real é superior ao sintético,

desfavorecendo a mobilidade iônica das espécies. Mediante a essa hipótese, foi realizado o ensaio de resistividade de solo, conforme procedimento descrito no APÊNDICE 1. A Tabela 12 apresenta os valores da resistividade dos solos antes das minerações. Nessa, é possível verificar que o solo real apresenta resistividade elétrica cerca de 20 vezes maior que o solo sintético, o que pode justificar a maior propensão em reter cargas elétricas.

TABELA 12 - RESISTIVIDADE DOS SOLOS

Solo	ρ (Ω cm)		s_p (Ω cm)
Real	50253,75	$\pm$	2123,97
Sintético	2622,15	$\pm$	112,36

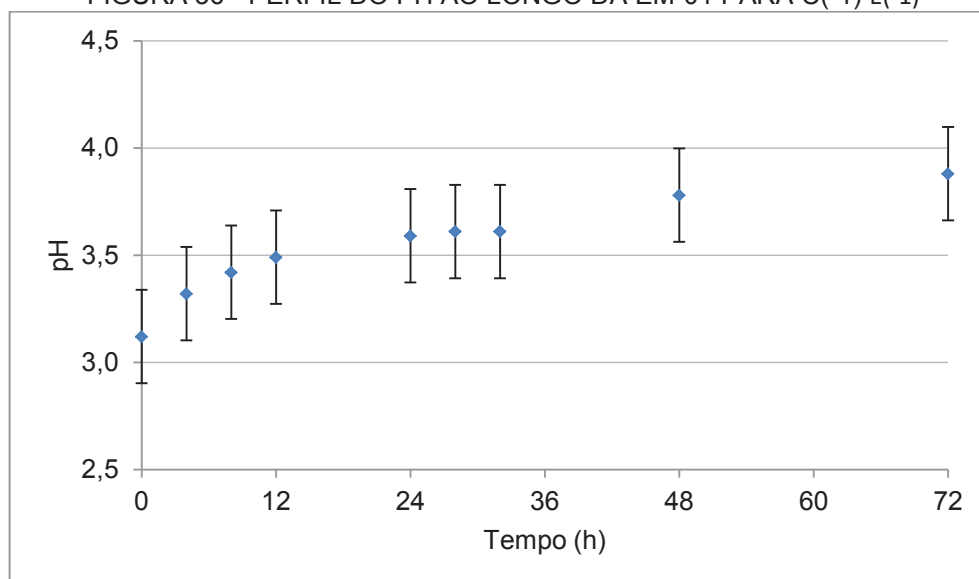
FONTE: A autora (2018).

4.5 pH DO MEIO REACIONAL

Em todos os experimentos o pH do meio reacional foi monitorado constantemente. Assim, o pHmetro foi posicionado mais próximo à região catódica, distante 13,75 cm do ânodo, de acordo com a Figura 9. Esta região foi escolhida devido à possibilidade de formação de precipitados inorgânicos, tais como hidróxido de ítrio ($Y(OH)_3$), o que poderia prejudicar a eficiência do processo pela queda do potencial elétrico.

A Figura 36 apresenta o perfil do pH ao longo da EM-01 que, de acordo com o planejamento experimental, estava na condição de concentração ácido (-1) e campo elétrico (-1). O pH iniciou em 3,12 e finalizou em 3,88, obtendo assim, um valor médio de $3,53 \pm 0,22$. Embora o pH tenha aumentado no decorrer do procedimento, a frente básica oriunda do cátodo não foi significativa, pois não foi observada a formação de precipitados na região catódica.

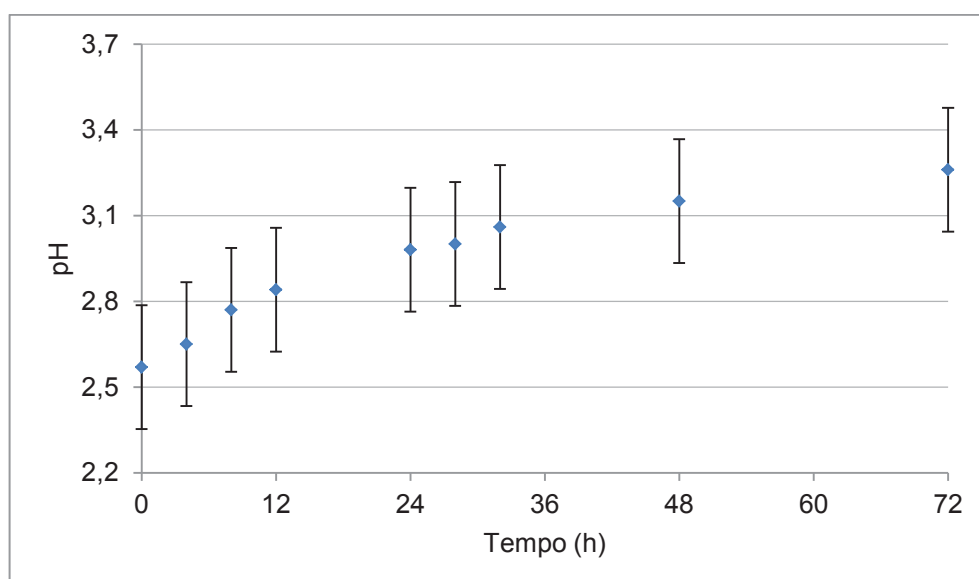
FIGURA 36 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-01 PARA C(-1) E(-1)



FONTE: A autora (2018).

A Figura 37 apresenta o comportamento do pH ao longo da EM-02. Esta mineração foi conduzida sob a condição de concentração de ácido (+1) e campo elétrico (-1). O pH inicial foi de 2,57, maior que o pH da EM-01, este fato pode ser justificado pela maior concentração do eletrólito da EM-02, disponibilizando mais H^+ para o meio reacional. O pH final foi de 3,26, o que sugere que a frente básica também não se desenvolveu significativa e, assim, não favorecendo a precipitação de compostos nas proximidades da região catódica. Ao término da EM-02 obteve-se um pH médio de $2,92 \pm 0,21$.

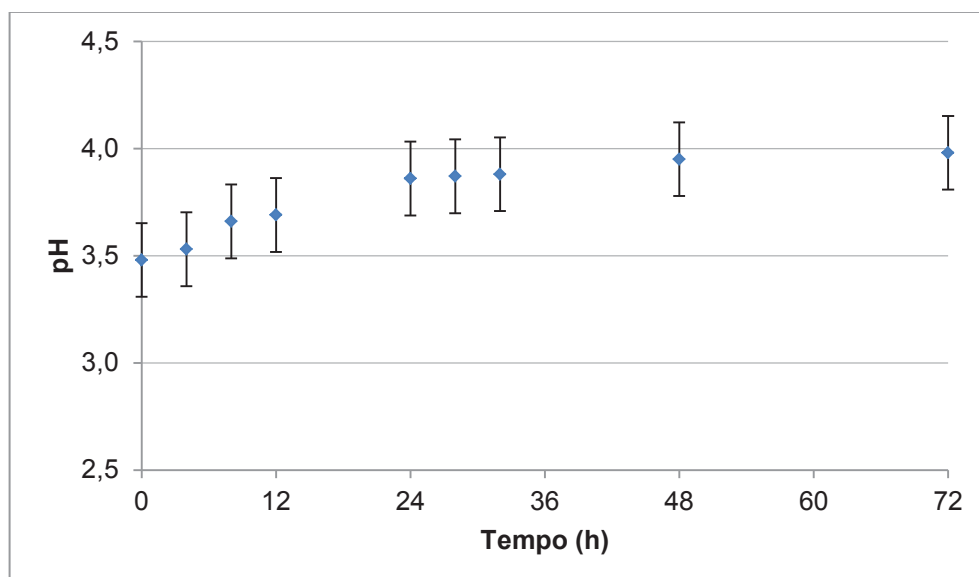
FIGURA 37 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-02 PARA C(+1) E(-1)



FONTE: A autora (2018).

A Figura 38 diz respeito à EM-03 na condição de concentração (-1) e campo (+1). O pH inicial foi de 3,48, superior à EM-01, o que leva a crer que a lixiviação, devido ao bombeamento, apresentou comportamento distinto nesses dois casos, podendo sugerir a ocorrência de caminhos preferenciais durante a passagem do eletrólito no leito do reator. Ao término da EM-03, foi obtido um pH final de 3,98, e pH médio de $3,76 \pm 0,17$. Assim, é possível perceber que a frente básica foi mais pronunciada em relação às EM's anteriores. Por sua vez, a reação de hidrólise da água no ânodo também foi mais acentuada. Devido ao ambiente mais ácido, na maioria dos casos, a dessorção das espécies é favorecida, facilitando o transporte dos íons e, com isso, tornando a eletromineração mais eficiente.

FIGURA 38 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-03 PARA C(-1) E(+1)

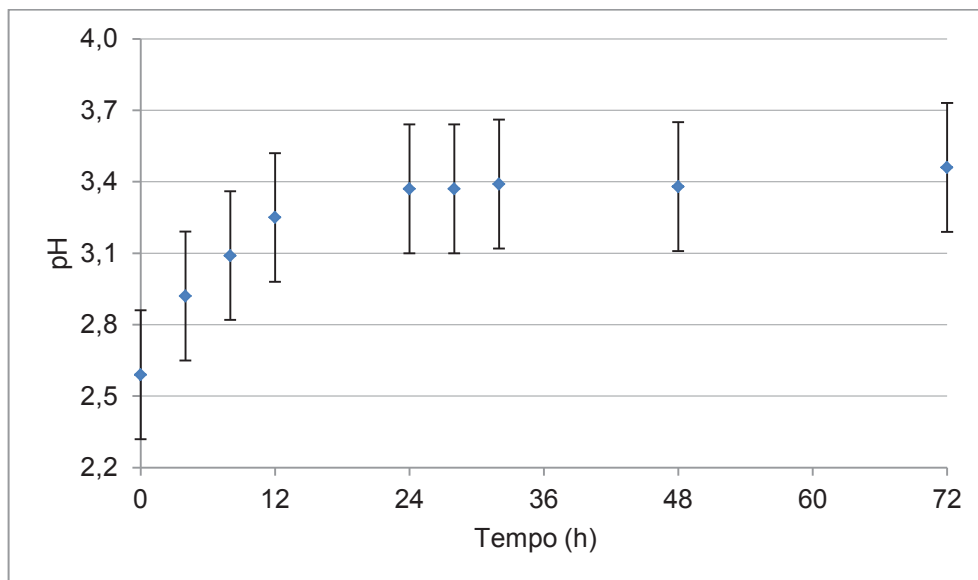


FONTE: A autora (2018).

A Figura 39 exibe o perfil do pH ao longo do tempo referente à EM-04, esta que estava na condição de concentração (+1) e de campo elétrico (+1). O pH inicial do meio reacional foi de 2,59, valor próximo ao valor inicial da EM-02. Isso pode ser justificado pelo fato de ambas as eletrominerações ocorrerem na mesma concentração de ácido. Por outro lado, o pH final da EM-04 foi de 3,46, valor superior ao pH final da EM-02. Esse comportamento pode ser justificado pela intensidade de campo elétrico ser superior na EM-04. Nestes dois casos, com meios igualmente ácidos, a dessorção das espécies é favorecida igualmente. Porém, o campo elétrico da EM-04 foi mais intenso, e assim, facilitando o transporte de cargas elétricas, pois se tratava da força motriz do movimento de cargas elétricas. Desta

forma, as frentes ácida e básica se deslocam com maior facilidade, justificando o aumento do pH na região catódica. Ao término da EM-04, obteve-se o valor médio de pH igual a $3,20 \pm 0,27$.

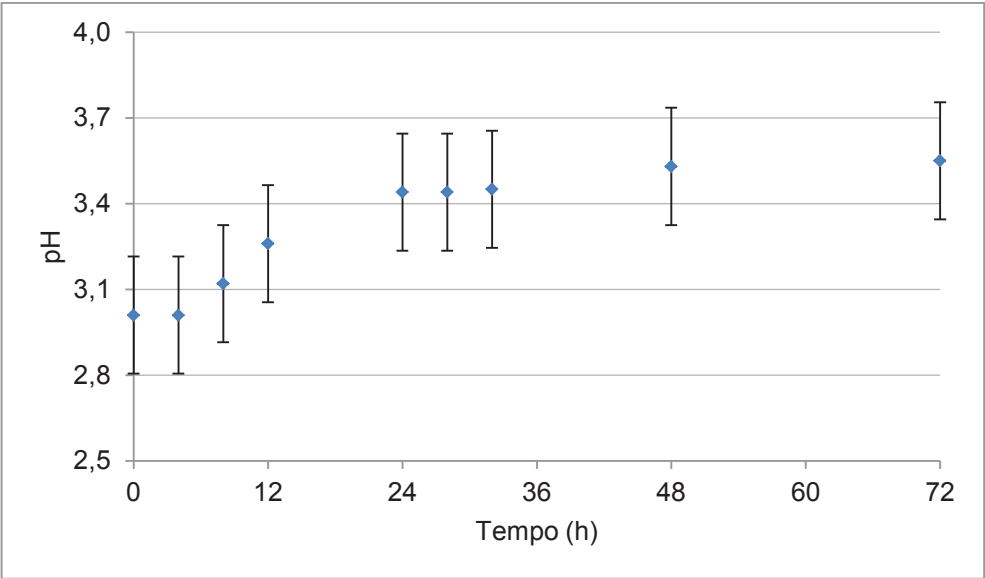
FIGURA 39 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-04 PARA C(+1) E(+1)



FONTE: A autora (2018).

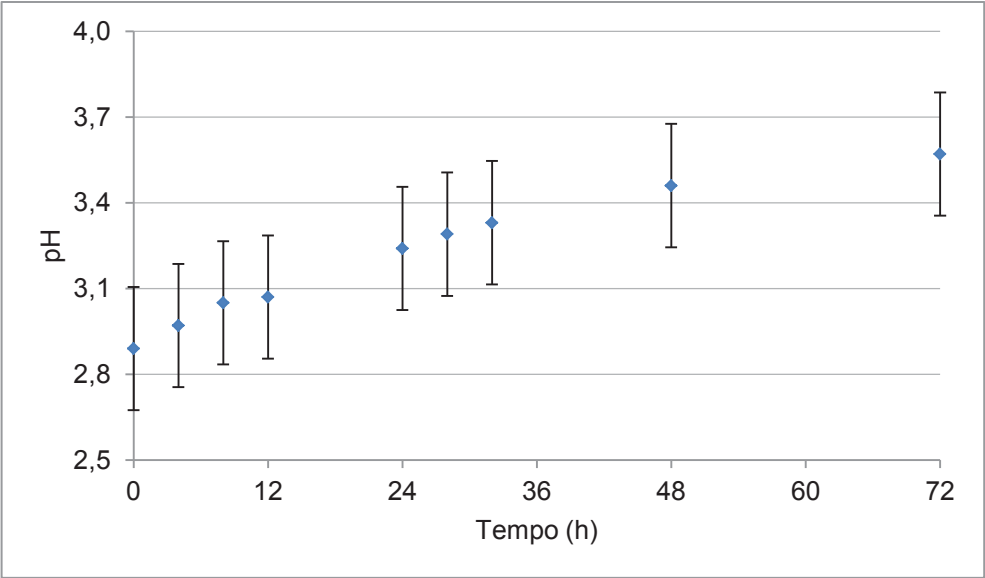
A Figura 40, Figura 41 e a Figura 42 se referem aos perfis de pH das EM-05, EM-06 e EM-07, as quais representam as condições experimentais do ponto central, em que a concentração do eletrólito e o campo elétrico estão na condição intermediária (0). Os pH's iniciais das EM-05, EM-06 e EM-07 foram respectivamente: 3,01; 2,89 e 2,98. Embora sejam valores próximos, as pequenas oscilações podem ter sido oriundas da possibilidade de formação de caminhos preferenciais no momento do bombeamento do eletrólito para o sistema. E também, devido à possibilidade da vazão do eletrólito não ter sido a mesma para os três bombeamentos, assim a lixiviação inicial poderá apresentar pequenas alterações. Todavia, o comportamento do pH ao longo das minerações se manteve muito próximos, os quais aumentaram durante as EM's. Os pH's finais das eletrominerações EM-05, EM-06 e EM-07 foram, respectivamente: 3,55, 3,57 e 3,61. Obtendo assim, um valor médio de pH ao fim dos procedimentos de: $3,31 \pm 0,20$ para a EM-05; $3,20 \pm 0,21$ para EM-06 e para EM-07 de $3,37 \pm 0,19$.

FIGURA 40 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-05 PARA C(0) E(0)



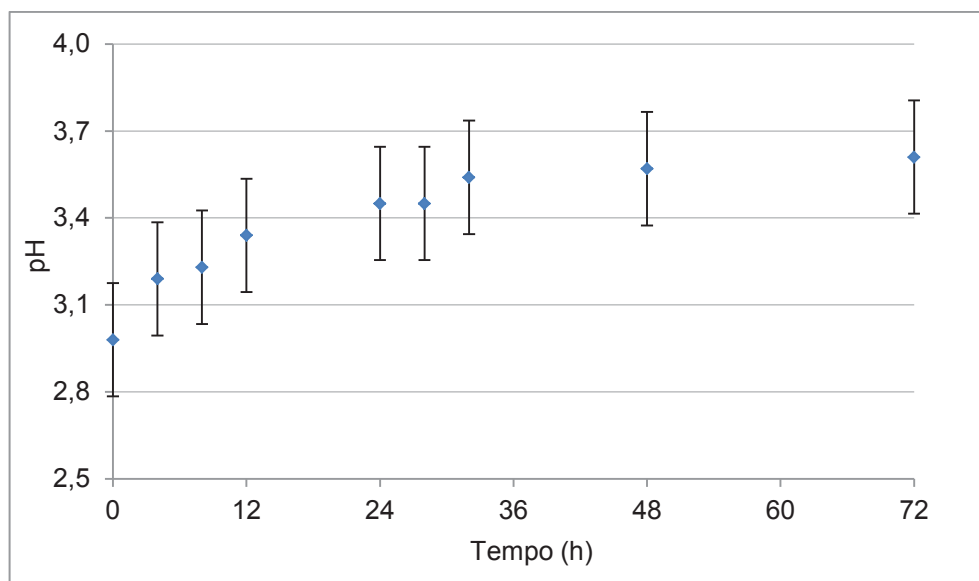
FONTE: A autora (2018).

FIGURA 41 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-06 PARA C(0) E(0)



FONTE: A autora (2018).

FIGURA 42 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-07 PARA C(0) E(0)



FONTE: A autora (2018).

As eletrominerações em solo sintético obtiveram comportamento semelhante em relação à variação de pH. Todas apresentaram o aumento de pH mais acentuado durante as primeiras 24 h de experimento. Esse comportamento sugere que o H^+ , oriundo do eletrólito e os que foram gerados pela eletrólise da água no ânodo foram consumidos, preferencialmente, para a estabilização do pH do solo. Após esta etapa, o pH aumentou de forma mais amena, porém em nenhum caso foi observado a eletrodeposição de espécies na superfície do eletrodo, ou a precipitação de compostos inorgânicos na câmara catódica.

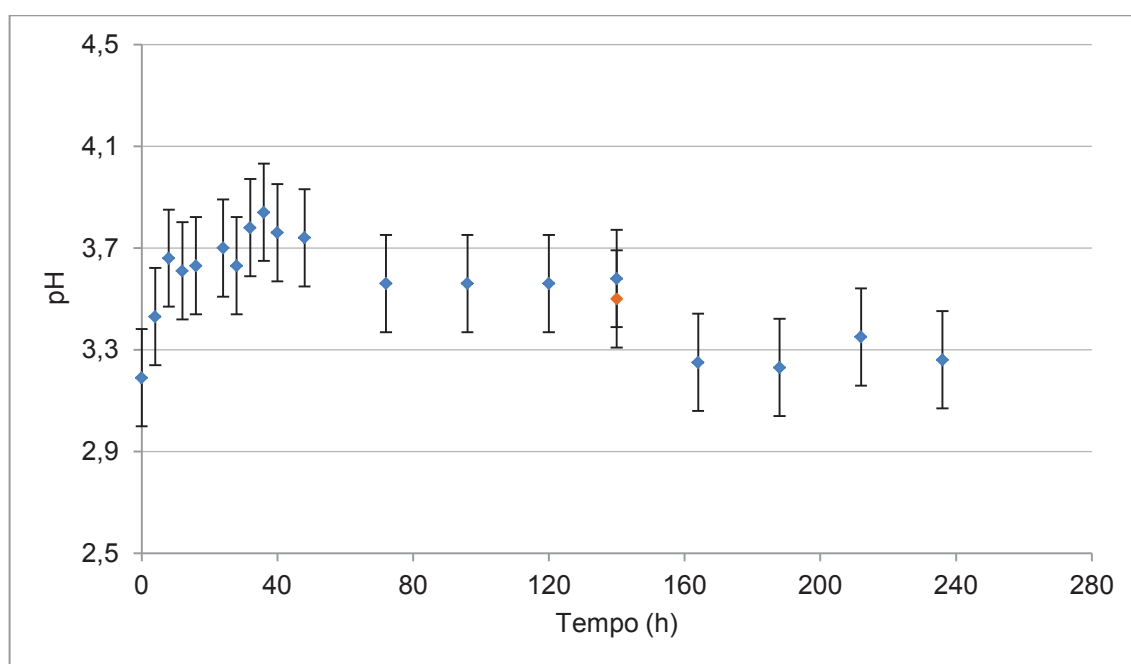
A Figura 43 apresenta o perfil do pH ao longo do tempo da eletromineração do solo real. Embora esta tenha sido conduzida nas mesmas condições experimentais que EM-03, o pH inicial da primeira foi de 3,19, valor inferior ao obtido na EM-03. Este fato pode ser justificado pela possibilidade do solo real apresentar maior acidez que o solo sintético. Assim, para confirmação desta hipótese, foram realizados os ensaios de pH de solos segundo procedimento experimental de EMBRAPA (1997). Neste caso, o solo real apresentou pH = 5,25 e o solo sintético pH = 4,26.

Diferentemente da EM-03, que obteve perfil crescente de pH ao longo das 72 h de procedimento, a EM-SOLO REAL obteve perfil crescente até próximo a 40^a h. Assim, devido a maior complexidade da constituição química do solo, foi necessário um tempo maior para a estabilização do pH deste solo. A partir de então, o pH apresentou tendência constante, em torno de 3,5 até a 140^a h de EM. Neste

momento, houve a injeção de 10 mL de eletrólito virgem em cada um dos cinco pontos de amostragem, o que resultou numa redução rápida do pH reacional. Na sequência, o pH permaneceu próximo a 3,2.

Ao término das 240 h de mineração por campo elétrico, tem-se um pH médio de $3,54 \pm 0,19$. Este, que se foi que o valor médio obtido na EM-03. Este fato pode ser entendido devido à adição de eletrólito virgem ao meio reacional, mas também, podem ter ocorrido outras interações no meio reacional, tais como os fenômenos de sorção de mais espécies em decorrência da frente ácida. Assim, embora o solo real tenha uma composição química mais complexa que o solo sintético, novamente é possível verificar que a EM-03 representa uma boa estimativa inicial para representar o comportamento da EM-SOLO REAL.

FIGURA 43 - PERFIL DO PH AO LONGO DA EM-SOLO REAL



FONTE: A autora (2018).

4.6 CUSTO E CONSUMO ENERGÉTICO

Uma questão importante da metodologia discutida neste trabalho é o consumo energético do processo. Com isso ao término das eletrominerações foi calculado o consumo energético de cada EM, bem como o custo de cada procedimento mediante ao valor da tarifa de energia cedida pela concessionária. Assim, de acordo com Copel (2018), o valor do quilowatt-hora referente a abril/2018 para modalidade industrial é R\$ 0,69118. Desta forma, foi calculado o custo total de

cada eletromineração. A Tabela 13 apresenta os valores obtidos para as potências dissipadas pelos processos, juntamente com os custos energéticos.

TABELA 13 - CUSTO ENERGÉTICO DAS MINERAÇÕES POR CAMPO ELÉTRICO

	EM-01	EM-02	EM-03	EM-04	EM-05	EM-06	EM-07	SOLO REAL
Potência dissipada (W)	0,0044	0,0080	0,0600	0,0973	0,0373	0,0444	0,0364	0,0354
Energia dissipada (Wh)	0,32	0,58	4,32	7,00	2,69	3,20	2,62	2,55
Massa de solo (kg)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,0
Consumo (Wh/ kg solo)	0,25	0,44	3,32	5,39	2,07	2,46	2,02	2,55
Custo (R\$/t solo)	0,17	0,31	2,30	3,72	1,43	1,70	1,39	1,76

FONTE: A autora (2018).

De acordo com a Tabela 13, a potência dissipada pelo reator eletroquímico foi pequena em todos os casos, visto que a diferença de potencial máxima (ddp) entre os eletrodos foi de 12 V ($\epsilon = 54,5 \text{ V cm}^{-1}$). Como consequência, foi obtido um baixo consumo energético, viabilizando economicamente o processo. Logo, as EM's em solo sintético apresentaram custo médio de $1,6 \pm 1,1 \text{ R\$ t}^{-1}$ de solo. Todavia, a mineração em solo real totalizou o valor de $1,7 \text{ R\$ t}^{-1}$ com 240 h de experimento. Este fato ocorreu devido à baixa corrente elétrica entre os eletrodos, esta que foi uma das menores correntes das EM'S. Assim, em caráter comparativo às minerações em solo sintético, se a EM-SOLO REAL fosse conduzida com 72 h de experimento, o custo seria de $0,5 \text{ R\$ t}^{-1}$. Isto reforça, mais uma vez, o baixo custo da mineração por campo elétrico.

4.7 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Esta seção destina-se às análises estatísticas sobre os resultados obtidos das minerações por campo elétrico. E tem por finalidade a verificação da influência das variáveis em relação ao fluxo migracional, bem como a qualidade do ajuste do modelo empírico proposto.

4.7.1 Cálculo dos efeitos

A partir dos valores de fluxo migracionais obtidos pela triplicata do ponto central, foram calculados a média ($\overline{J^m}$) e o desvio-padrão (s) para esses valores, apresentados na Tabela 14. Assim, a partir das Equações (10), (11) e (12), foram

obtidos os efeitos das variáveis: concentração de eletrólito (EF_C), campo elétrico (EF_ϵ) e o efeito de interação ($EF_{C\epsilon}$), respectivamente, disponíveis na Tabela 14.

TABELA 14 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS

	J^m (mol cm ⁻² s ⁻¹)
$\overline{J^m}$	1,93E-07
s	4,40E-08
EF_C	-1,32E-07
EF_ϵ	2,97E-07
$EF_{C\epsilon}$	-3,86E-07

FONTE: A autora (2018).

De acordo com a Tabela 14, verifica-se que o desvio-padrão do fluxo médio foi menor que os valores dos efeitos calculados, cerca de uma ordem de grandeza. Com isso, tem-se que todos os efeitos podem ser considerados significativos. Todavia, os efeitos principais de concentração e de campo elétrico atuam de forma oposta em relação ao aumento do fluxo de Y^{3+} . Evidenciando, mais uma vez, que o fluxo migracional é favorecido quando o meio reacional é submetido às maiores intensidades de campo elétrico e em menores concentrações de eletrólito.

4.7.2 Modelo empírico do fluxo migracional

O modelo empírico do fluxo migracional foi obtido a partir dos resultados dos fluxos migracionais experimentais. Assim, por meio do MMQ, foram estimados os parâmetros β deste modelo, dados por

$$\beta = \begin{bmatrix} 1,87E-07 \\ -6,60E-08 \\ 1,49E-07 \\ -9,63E-08 \end{bmatrix}. \quad (32)$$

Os desvios paramétricos do modelo proposto foram obtidos a partir da matriz diagonal de covariância paramétrica (**COV**), dada pela Equação (19), logo

$$\mathbf{COV} = \begin{bmatrix} 2,00\text{E}-16 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3,50\text{E}-16 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3,50\text{E}-16 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3,50\text{E}-16 \end{bmatrix}. \quad (33)$$

Com isso, o vetor de parâmetros do modelo e seu respectivo vetor de desvios são:

$$\boldsymbol{\beta} = \begin{bmatrix} 1,87\text{E}-07 \\ -6,60\text{E}-08 \\ 1,49\text{E}-07 \\ -9,63\text{E}-07 \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} 1,41\text{E}-08 \\ 1,87\text{E}-08 \\ 1,87\text{E}-08 \\ 1,87\text{E}-08 \end{bmatrix}. \quad (34)$$

Assim, considerando as ordens de grandeza dos valores dos parâmetros β_i e seus respectivos desvios, apresentados pela Equação (34), verifica-se que todos os parâmetros podem ser considerados significativos. Com isso, a forma final do modelo empírico proposto é

$$J^{\text{mod}} = 1,0\text{E}-07(1,87 - 0,66C + 1,49\varepsilon - 0,96C\varepsilon). \quad (35)$$

A Tabela 15 apresenta os valores dos fluxos migracionais obtidos experimentalmente, bem como os valores previstos pelo modelo.

TABELA 15 - FLUXOS MIGRACIONAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDOS PELO MODELO

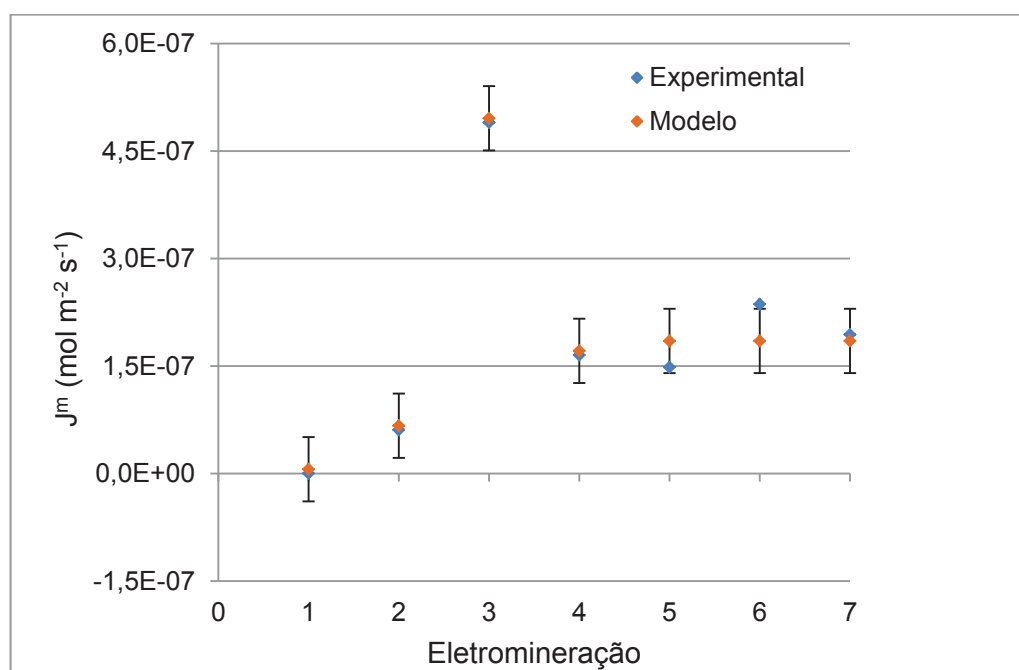
Evento	J^m (mol cm ⁻² s ⁻¹)	J^{mod} (mol cm ⁻² s ⁻¹)
EM-01	8,13E-11	5,98E-09
EM-02	6,08E-08	6,67E-08
EM-03	4,90E-07	4,96E-06
EM-04	1,65E-07	1,71E-07
EM-05	1,48E-07	1,85E-07
EM-06	2,36E-07	1,85E-07
EM-07	1,94E-07	1,85E-07

FONTE: A autora (2018).

A partir dos valores experimentais de fluxo migracional de Y^{3+} da triplicata do ponto central, foram calculados o valor do fluxo médio e seu desvio-padrão. Foi

admitido que esse desvio é o mesmo para todos os eventos. O desvio-padrão experimental resultou em $s = 3,74\text{E-}08 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, com a variância experimental de $s^2 = 1,40\text{E-}15 (\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1})^2$. Desta forma, para melhor visualização desses desvios, a Figura 44 apresenta o comportamento de ambos os fluxos.

FIGURA 44 - DESVIOS ENTRE O MODELO E DADOS EXPERIMENTAIS



FONTE: A autora (2018).

É possível verificar, de acordo com a Figura 44, que os fluxos obtidos a partir do modelo se aproximam dos valores experimentais. Logo, para verificar a qualidade do ajuste, foi determinado o coeficiente de determinação deste modelo. A Tabela 16 apresenta os valores das somas quadráticas para a obtenção do R^2 do modelo.

TABELA 16 - SOMAS QUADRÁTICAS

Evento	SQ_T	SQ_M	SQ_r
EM-01	$3,5\text{E-}10$	$3,2\text{E-}10$	$6,6\text{E-}13$
EM-02	$1,6\text{E-}10$	$1,4\text{E-}10$	$6,6\text{E-}13$
EM-02	$9,2\text{E-}10$	$9,7\text{E-}10$	$6,6\text{E-}13$
EM-04	$4,8\text{E-}12$	$1,9\text{E-}12$	$6,6\text{E-}13$
EM-05	$1,5\text{E-}11$	$0,0\text{E}+00$	$1,5\text{E-}11$
EM-06	$4,2\text{E-}11$	$0,0\text{E}+00$	$4,2\text{E-}11$
EM-07	$4,7\text{E-}13$	$0,0\text{E}+00$	$4,7\text{E-}13$
Soma	$1,5\text{E-}09$	$1,4\text{E-}09$	$6,0\text{E-}11$

FONTE: A autora (2018).

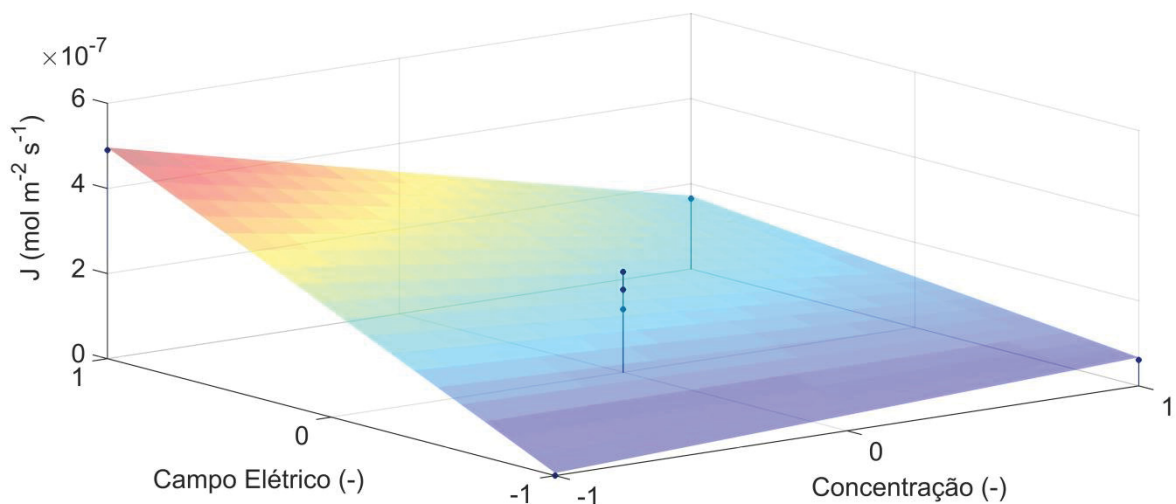
Assim, a partir da Equação (26), tem-se que o coeficiente de determinação para o modelo ajustado é dado por

$$R^2 = \frac{\sum SQ_M}{\sum SQ_T} = \frac{1,4E-9}{1,5E-9} = 0,971. \quad (36)$$

De acordo com o valor do coeficiente R^2 , concluiu-se que o ajuste do modelo proposto aos dados experimentais é satisfatório, uma vez que apresenta apenas 2,9 % de resíduo. Logo, é possível considerar que o modelo proposto pode ser utilizado como ferramenta para estimar os valores de fluxos migracionais de Y^{3+} . A partir desses valores, foi construída uma superfície de resposta para análise da tendência migracional para esta espécie, apresentada na Figura 45. Esta que contém os valores de fluxo migracional a partir dos dados experimentais, e a superfície de resposta dada pelo modelo empírico. Esta superfície apresenta uma forma bilinear, passando pelos quatro pontos extremos da matriz de codificação (Tabela 5). Todavia, devido aos desvios da triplicata do ponto central entre si, esses pontos não coincidem e não pertencem à superfície.

De acordo com a Figura 45, foi observado, mais uma vez, que o sentido do aumento do fluxo migracional de Y^{3+} ocorre na direção de maior campo elétrico (+1) e menor concentração de eletrólito (-1).

FIGURA 45 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA O FLUXO MIGRACIONAL DE Y^{3+}



FONTE: A autora (2018).

5 CONCLUSÃO

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento da metodologia de extração do íon ítrio de solos via mineração assistida por campo elétrico. Para isso, foi aplicado um planejamento experimental para avaliar o efeito das variáveis sobre o fluxo migracional de Y^{3+} .

Após a realização do planejamento experimental, foi analisada a influência das variáveis, campo elétrico e concentração do eletrólito, sobre a mineração assistida por campo elétrico. Foram analisados os perfis de concentração de Y^{3+} ao longo dos procedimentos e, com isso, verificou-se a influência positiva do aumento do campo elétrico sobre as eletrominerações. Por outro lado, o aumento da concentração de eletrólito, durante as 72 h de procedimento, não favoreceu a migração. Também foi avaliada a influência da difusão no processo, a qual não apresentou influência significativa no transporte de massa e, devido a isso, foi desconsiderada.

Ao término das eletrominerações, foi obtida uma superfície de resposta que apresenta a tendência migracional de Y^{3+} em função das condições experimentais de campo elétrico e concentração de eletrólito. Comprovando, mais uma vez, os efeitos opostos das variáveis concentração e campo elétrico em relação ao fluxo migracional.

Para a extração do íon ítrio, foi possível aplicar a metodologia proposta para o solo sintético no solo real. Para tanto, foi efetuada a extração de Y^{3+} a partir do solo real, no qual foi obtido um comportamento próximo ao apresentado pela EM-03. A técnica apresentou baixo custo energético, resultando, ao fim de 240 h de procedimento experimental em solo real, no custo total de 1,76 R\$ t^{-1} de solo. Desta forma, a técnica apresentou viabilidade econômica, devido ao baixo custo do processo. Outra característica importante da MACE refere-se ao fato desta ser ambientalmente pouco impactante em virtude do uso de ácido acético como eletrólito, sendo este um ácido orgânico fraco.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A presente dissertação apresentou um estudo preliminar a respeito da mineração assistida por campo elétrico, visto que até o presente momento não foram

encontrados na literatura casos a respeito da extração de Y^{3+} por campo elétrico. Assim, são sugeridos estudos complementares à eletromineração, tais como:

- Determinação do coeficiente de difusividade do Y^{3+} ;
- Análise da influência do fluxo eletroosmótico sobre a eletromineração;
- Aumento do tempo de procedimento experimental, para melhor avaliar o efeito de concentrações de eletrólito mais elevadas;
- Análise numérica dos fenômenos envolvidos nesse processo para avaliação dos fluxos que regem os fenômenos eletrocinéticos.

REFERÊNCIAS

- ABOU-SHADY, A. Reclaiming salt-affected soils using electro-remediation technology: PCPSS evaluation. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 190, p.511-520, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.036>.
- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- ACAR, Y. B. et al. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 40, n. 2, p.117-137, fev. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894\(94\)00066-p](http://dx.doi.org/10.1016/0304-3894(94)00066-p).
- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N. Principles of electrokinetic remediation. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 27, n. 13, p.2638-2647, dez. 1993. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00049a002>.
- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A. N.; GALE, R. J. Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. **Waste Management**, [s.l.], v. 13, n. 2, p.141-151, jan. 1993a. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-053x\(93\)90006-i](http://dx.doi.org/10.1016/0956-053x(93)90006-i).
- ACAR, Y. B.; ALSHAWABKEH, A.N.; GALE, R. J. Fundamental aspects of electrokinetic remediation of soils. **Waste Management**, [s.l.], v. 13, n. 5-7, p.513-540, jan. 1993b. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-053x\(93\)90081-7](http://dx.doi.org/10.1016/0956-053x(93)90081-7).
- ALCÁNTARA, M. T. et al. Electrokinetic remediation of lead and phenanthrene polluted soils. **Geoderma**, [s.l.], v. 173-174, p.128-133, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.009>.
- ALSHAWABKEH, A. N.; YEUNG, A. T.; BRICKA, M. R. Practical Aspects of In-Situ Electrokinetic Extraction. **Journal of Environmental Engineering**, [s.l.], v. 125, n. 1, p.27-35, jan. 1999. American Society of Civil Engineers (ASCE). [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)0733-9372\(1999\)125:1\(27\)](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)0733-9372(1999)125:1(27)).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G187 12a: standard test method for measurement of soil resistivity using the two-electrode soil box method. West Conshohocken. 2012.
- ANDERSEN, H. M.-I.; JØRGENSEN, E.; PEDERSEN, L. J. Using Evolutionary Operation technique to evaluate different management initiatives at herd level. **Livestock Science**, [s.l.], v. 187, p.109-113, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.livsci.2016.03.006>.
- ANDRADE, R. H. P. Terras raras. In: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Sumário Mineral 2015**. Brasília. 2015. v. 35, p. 108-109. Disponível em: < <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2015> >. Acesso em: 08 abr. 2018.

ANNAMALAI, S. et al. Electrokinetic remediation of inorganic and organic pollutants in textile effluent contaminated agricultural soil. **Chemosphere**, [s.l.], v. 117, p.673-678, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.023>.

ARMSTRONG, R. D.; TODD, M. Ionic mobilities in PVC membranes. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 32, n. 1, p.155-157, jan. 1987. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(87\)87025-1](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(87)87025-1).

BAPTISTA, A. **Avaliação do potencial de recuperação de metais de catalisadores equilibrados através da técnica de remediação eletrocinética**. 2005. xii, 131f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Defesa: Curitiba, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/2583>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

BARROS NETO, B. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4.ed. Campinas, SP: Bookman, 2010.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas, SP: Ed. da UNICAMP, 1996.

BANERJEE, R.; BHATTACHARYYA, B.C. Evolutionary operation as a tool of optimization for solid state fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 13, n. 2-3, p.149-155, mar. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1369-703x\(02\)00127-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1369-703x(02)00127-4).

CALEGARE, A. J. A. **Introdução ao delineamento de experimentos**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.

CAMESELLE, C. Enhancement of electro-osmotic flow during the electrokinetic treatment of a contaminated soil. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 181, p.31-38, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.191>.

CANG, L. et al. Enhanced-electrokinetic remediation of copper–pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control. **Chemosphere**, [s.l.], v. 90, n. 8, p.2326-2331, fev. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.062>.

COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA (COPEL). Disponível em: <<http://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Froot%2Fpagcopel2.nsf%2F5d546c6fdeabc9a1032571000064b22e%2F8c04fbf11f00cc5703257488005939be>>. Acesso em: 12 fev. 2018.

CREPLIVE, M. R. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. 2008. 105f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 04/09/2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/18689>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

Dakota matrix mineral. Disponível em: <<https://www.dakotamatrix.com/products/6393/xenotime-y#!prettyPhoto>>. Acesso em: 22 fev. 2018.

DENIZ, Amanda Broska da Cruz. **Estudo de parâmetros de um projeto de reator eletrocinético para a recuperação de vanádio a partir de catalisadores provenientes da unidade de FCC**. 2015. 71 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 03/02/2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/47748>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

DUBEY, S. S.; GRANDHI, S. Sorption studies of yttrium (III) ions on nano maghemite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.4719-4730, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.006>.

Elementymology & Elements Multidict. Disponível em: <<http://elements.vanderkrogt.net/rareearths.php>>. Acesso em 21 nov. 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997.

FAIRHURST, C. Some challenges of deep mining.. **Engineering**, [s.l.], v. 3, n. 4, p.527-537, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eng.2017.04.017>.

GODOI, L. de **Recuperação de vanádio por eletrorremediação de catalisadores desativados provenientes do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC)**. 2016. 128 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Defesa: Curitiba, 06/04/2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/46230>>. Acesso em: 30 dez. 2017.

GUARACHO, V. V. **Remediação eletrocinética de chumbo e níquel em solos de Landfarming de refinaria**. 2005. 135f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/6035>>. Acesso em: 9 abr. 2018.

HOLMBERG, K. et al. Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry. **Tribology International**, [s.l.], v. 115, p.116-139, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.010>.

INNOCENZI, V. et al. Yttrium recovery from primary and secondary sources: A review of main hydrometallurgical processes. **Waste Management**, [s.l.], v. 34, n. 7, p.1237-1250, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.010>.

IRYODA, K. I. **Estudo da influência da caolinita na remediação eletrocinética em solo contaminado com chumbo**. 2008. 80f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos. Defesa: Curitiba, 17/10/2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/21212>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

JHA, M. K. et al. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 161, p.77-101, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.003>.

John Betts fine minerals. Disponível em: <<http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=57378>>. Acesso em: 22 fev. 2018.

JONES, C. J. **A química dos elementos dos blocos d e f.** Porto Alegre: Bookman, 2002.

KIM, G. et al. Development of pilot-scale electrokinetic remediation technology for uranium removal. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 80, n. 1, p.67-72, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.009>.

LI, D. et al. Effects of electrolyte characteristics on soil conductivity and current in electrokinetic remediation of lead-contaminated soil. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 135, p.14-21, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.048>.

LU, P. et al. Electrokinetic remediation of chromium- and cadmium-contaminated soil from abandoned industrial site. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 98, p.216-220, set. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.07.010>.

MAIDEL, M. **Recuperação de terras raras provenientes de catalisador desativado de unidades de craqueamento catalítico através de precipitação seletiva.** 2016. 67 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Defesa: Curitiba, 16/09/2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/46195>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 1, p.111-117, fev. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000100020>.

MASSARI, S.; RUBERTI, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. **Resources Policy**, [s.l.], v. 38, n. 1, p.36-43, mar. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resourpol.2012.07.001>.

MATULKA, R. **Top 10 things you didn't know about critical materials.** 2013. Disponível em: <<https://energy.gov/articles/top-10-things-you-didn-t-know-about-critical-materials>>. Acesso em: 17 nov. 2017.

MineralPrices.com. Disponível em: <<http://mineralprices.com/>>. Acesso em: 24 abr. 2017.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, [s.l.], v. 60, n. 1-4, p.193-207, jun. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-7952\(00\)00101-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-7952(00)00101-0).

NARDI, L. V. S.; CUNHA, M. C. L.; FORMOSO, M. L. L. Exemplos de efeito tétrade nos lantanídeos em sistemas naturais. **Geologia USP. Série Científica**, [s.l.], v. 14, n. 3, p.19-28, 1 set. 2014. Universidade de São Paulo Sistema Integrado de Bibliotecas - SiBiUSP. <http://dx.doi.org/10.5327/z1519-874x201400030002>.

NEWMAN, J.; THOMAS-ALYEA, K. E. *Electrochemical systems*. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons: Wiley-Interscience, 2004.

NORMAN A.; ZOU X.; BARNETT J. **Critical Minerals**: Rare Earths and the U.S. Economy. National Center for Policy Analysis. 2014. Disponível em: <http://www.ncpa.org/pdfs/bg175.pdf>. Acesso em: 17 de nov. 2017.

PAMUKCU, S. I; WITTLE, J. K. Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil. **Environmental Progress**, [s.l.], v. 11, n. 3, p.241-250, ago. 1992. Wiley-Blackwell. <http://dx.doi.org/10.1002/ep.670110323>.

PEDRAZZOLI, C. D. **Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos industriais**. 2004. 128f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia. Defesa: Curitiba, 2004. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/669>>. Acesso em: 28 dez. 2017.

PENA, J. C. C. et al. Impacts of mining activities on the potential geographic distribution of eastern Brazil mountaintop endemic species. **Perspectives in Ecology and Conservation**, [s.l.], v. 15, n. 3, p.172-178, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecon.2017.07.005>.

PENG, G. et al. Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology. **Desalination**, [s.l.], v. 271, n. 1-3, p.100-104, abr. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.015>.

PEPPARD, D.W.; MASON, G.W.; LEWEY, S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides (III). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, [s.l.], v. 31, n. 7, p.2271-2272, jul. 1969. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)90044-x](http://dx.doi.org/10.1016/0022-1902(69)90044-x).

PEPPICELLI, C. et al. Changes in metal speciation and mobility during electrokinetic treatment of industrial wastes: Implications for remediation and resource recovery. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 624, p.1488-1503, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.132>.

PROBSTEIN, R. F.; HICKS, R. E. Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields. **Science**, [s.l.], v. 260, n. 5107, p.498-503, 23 abr. 1993. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.260.5107.498>.

PUPPALA, S. K. et al. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 55, n. 1-3, p.203-220, ago. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00011-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00011-3).

Quimlab soluções em química. Disponível em: <<http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/lantanoio.htm>>. Acesso em: 22 fev. 2018.

RANJITH, P. G. et al. Opportunities and challenges in deep mining: A Brief Review. **Engineering**, [s.l.], v. 3, n. 4, p.546-551, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eng.2017.04.024>.

REDDY, K. R; CHINTHAMREDDY, S. Electrokinetic remediation of heavy metal-contaminated soils under reducing environments. **Waste Management**, [s.l.], v. 19, n. 4, p.269-282, jul. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x\(99\)00085-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0956-053x(99)00085-9).

ROJO, A.; HANSEN, H. K.; CUBILLOS, M. Electrokinetic remediation using pulsed sinusoidal electric field. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 86, p.124-129, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.070>.

SHAPIRO, A. P.; PROBSTEIN, R. F. Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.283-291, fev. 1993. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es00039a007>.

SOUSA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Rare earths in Brazil: historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, n. 4, p.753-760, 2014. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>.

SUN, T. R. et al. Electrodialytic remediation of suspended soil – Comparison of two different soil fractions. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 203-204, p.229-235, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.006>.

TUNSU, C. et al. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: a review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 156, p.239-258, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.007>.

VALT, R. B. G. **Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo**. 2012. 119f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Defesa: Curitiba, 10/04/2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/28075>>. Acesso em: 30 dez. 2017.

VILLEN-GUZMAN, M. et al. Scaling-up the acid-enhanced electrokinetic remediation of a real contaminated soil. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 181, p.139-145, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.067>.

VIRKUTYTE, J.; SILLANPÄÄ, M.; LATOSTENMAA, P. Electrokinetic soil remediation - critical overview. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 289, n. 1-3, p.97-121, abr. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697\(01\)01027-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697(01)01027-0).

WANG, L. et al. Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 101, n. 1-2, p.41-47, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.017>.

WANG, Y. et al. The development of sustainable yttrium separation process from rare earth enrichments using bifunctional ionic liquid. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 162, p.106-113, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.042>.

XU, H. et al. Removal of aluminum from drinking water treatment sludge using vacuum electrokinetic technology. **Chemosphere**, [s.l.], v. 173, p.404-410, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.057>.

YEUNG, A. T. et al. Design, fabrication, and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies. **Geotechnical Testing Journal**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.199-210, 1997. ASTM International. <http://dx.doi.org/10.1520/gtj10739j>.

YEUNG, A. T.; HSU, C.; MENON, R. M. Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 55, n. 1-3, p.221-237, ago. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894\(97\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0304-3894(97)00017-4).

ZAMORA, P. P. **Extração líquido-líquido por fase única de Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Y e estudo da separação de terras raras de monazita brasileira. Sistema água-etanol-MIC e HTTA**. 1990. 147p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.

ZHANG, K.; KLEIT, A. N.; NIETO, A. An economics strategy for criticality – Application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 77, p.899-915, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.127>.

ZULFIQAR, W.; IQBAL, M. A.; BUTT, M. K. Pb²⁺ ions mobility perturbation by iron particles during electrokinetic remediation of contaminated soil. **Chemosphere**, [s.l.], v. 169, p.257-261, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.083>.

APÊNDICE 1

A.1 TESTE DE RESISTIVIDADE DE SOLOS

O procedimento para o teste de resistividade de solos segue a norma ASTM G187-12A e é dado por:

Em uma célula contendo dois eletrodos de cobre de mesma dimensão nas extremidades, determinar a distância entre os eletrodos (D_C) e adicionar o solo à célula. Na sequência, adicionar água destilada até que a porosidade do solo seja totalmente preenchida, e então determinar a altura deste leito (h_C). Logo após, ligar os eletrodos ao medidor de resistividade de solo (Fluke – modelo: 16223), aguardar a calibração do equipamento, para então fazer a leitura da medida de resistência (R) do solo.

A partir dos valores da distância entre os eletrodos, altura do leito e largura dos eletrodos (L_C), pode-se determinar a resistividade (ρ) do solo, dada por

$$\rho = \frac{AR}{D_C}, \quad (A.1)$$

sendo

$$A = L_C h_C. \quad (A.2)$$