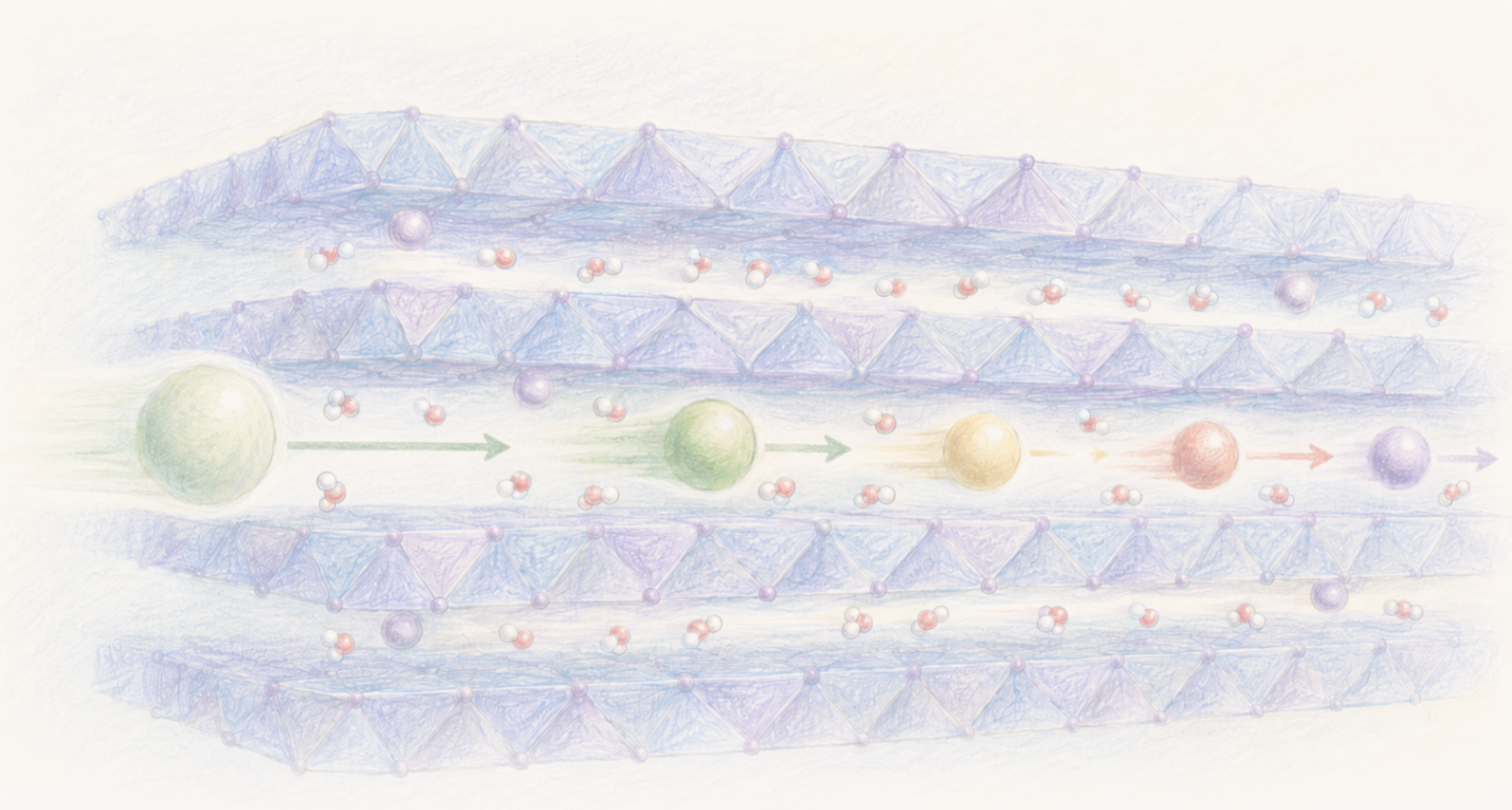


The Clean Paper

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

Ancorar um canal mineral preenchido com água ajudou a separar íons semelhantes de terras raras

O magnésio manteve uma fenda hidratada de óxido de manganês próxima da largura da camada de água de um íon lantanídeo e melhorou o enriquecimento de alguns pares em testes de laboratório. O trabalho demonstrado usou mililitros de solução e miligramas de material; operação em fluxo, longa vida útil em ciclos e desempenho ambiental comercial continuam sem comprovação.

Written by Laura Nesso · Cross-checked by Cinzia Vaglio · Edited by Michele Renda · Figures by Laura Nesso and Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

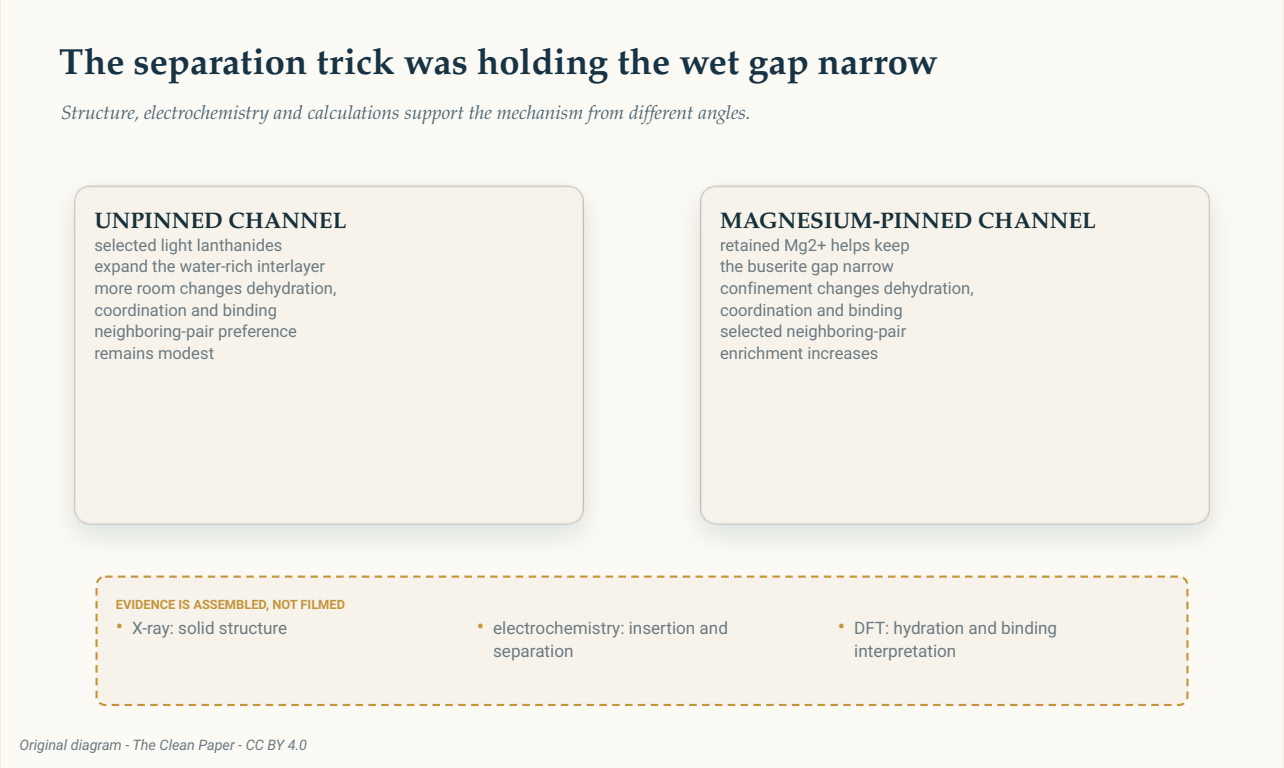
Paper: *Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation*, Siqi Zou, Jiadong Liu, Woo Cheol Jeon, Maoyu Wang, Ronghui Wu, Yu Han, Gangbin Yan, Grant T. Hill, Xiaolin Yue, Hua Zhou, George C. Schatz & Chong Liu, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026) · DOI: 10.1038/s44286-026-00418-8

Ancorar um canal mineral preenchido com água ajudou a separar íons semelhantes de terras raras

Os íons de terras raras são difíceis de separar pelo mesmo motivo que torna difícil distinguir irmãos à distância: as diferenças existem, mas são pequenas.

Os lantanídeos ficam lado a lado na tabela periódica e normalmente formam íons com a mesma carga. Seus tamanhos mudam gradualmente ao longo da série, enquanto o comportamento químico permanece semelhante. Por isso, o refino industrial depende de muitas etapas repetidas de separação.

Um novo estudo de laboratório abordou esse problema por meio do confinamento. Os pesquisadores usaram folhas empilhadas de óxido de manganês, separadas por uma fenda preenchida com água. Um íon de terra rara se aproxima dessa fenda envolto por moléculas de água. Sem um suporte, as folhas podem se afastar para acomodá-lo. Os íons de magnésio atuaram como uma trava: ao permanecerem entre as folhas, ajudaram a manter a fenda estreita. Diferentes íons de terras raras passaram então a pagar custos energéticos distintos para perder parte da água, entrar no canal e se ligar a átomos de oxigênio do sólido.



Os canais sem ancoragem e os ancorados por magnésio são interpretações mecanísticas apoiadas por estrutura, eletroquímica e cálculos. Nenhum experimento isolado observou toda a sequência molecular.

The Clean Paper CC BY 4.0

Para um dos pares testados, lantânio e neodímio, essa **ancoragem** elevou o fator de enriquecimento de 1,6 para **5,4**. Para lantânio e praseodímio, ele subiu de 1,5 para **4,2**. Um fator de enriquecimento

compara a proporção entre os dois íons após a separação com a proporção antes dela. Um valor de 1 significaria ausência de preferência; 5,4 significa que o material capturado favoreceu o neodímio em relação ao lantânio 5,4 vezes mais intensamente do que a mistura inicial.

Esses são resultados de laboratório relevantes para pares específicos. Eles não demonstram que todas as terras raras agora possam ser separadas de maneira limpa, que um processo em fluxo tenha sido demonstrado ou que a extração por solventes possa ser substituída.

A ideia mais forte do artigo é menor do que uma refinaria: impedir que uma fenda mineral úmida se abra.

Um íon na água é maior do que o átomo sem hidratação

Os elementos de terras raras incluem os lantanídeos, além de escândio e ítrio. O estudo testou doze íons lantanídeos positivos, do lantânio ao itérbio. O cério foi excluído porque muda facilmente de estado de oxidação, e o promécio radioativo também foi excluído.

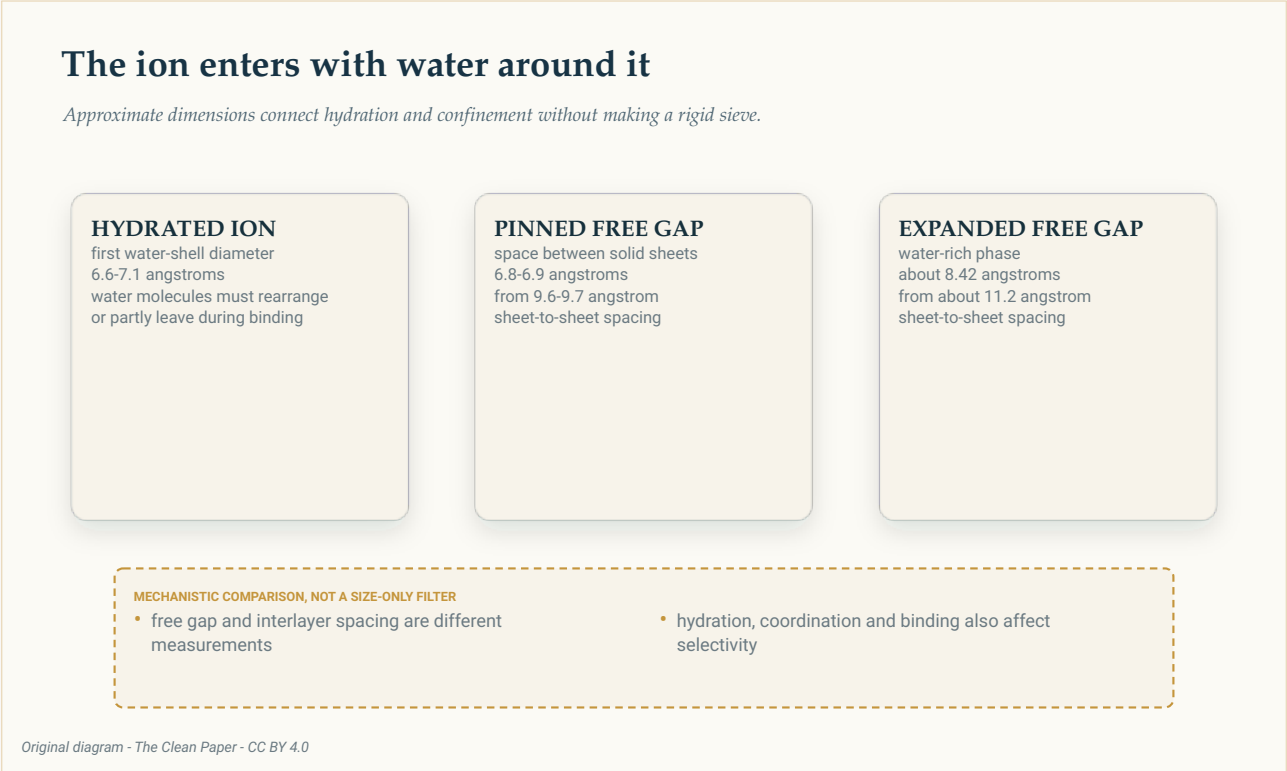
Na água, um íon não viaja sozinho. Moléculas de água se organizam em torno de sua carga e formam uma **camada de hidratação**. Para entrar em um canal estreito e se ligar a um sólido, o íon pode precisar reorganizar ou perder parte dessa camada de água. O custo energético depende tanto do íon quanto do ambiente ao redor.

As dimensões são medidas em **ångströms (Å)**. Um ångström corresponde a um décimo de bilionésimo de metro (**1 Å =** 10^{-10} **m**). Segundo o artigo, as primeiras camadas de hidratação dos lantanídeos testados tinham aproximadamente **6,6 a 7,1 Å** de diâmetro.

Os pesquisadores usaram um óxido de manganês hidratado e lamelar chamado buserita. Suas folhas empilhadas ficavam separadas por cerca de **9,6 a 9,7 ångströms**, medidos de uma posição repetida da folha até a seguinte. Mas a própria folha ocupa espaço. A fenda livre preenchida com água entre as folhas tinha apenas cerca de **6,8 a 6,9 ångströms**.

Essa distinção importa. Um espaçamento interlamelar de 9,7 ångströms não é um canal aberto de 9,7 ångströms.

Alguns lantanídeos leves fizeram a estrutura se expandir para uma fase mais rica em água. Nela, o espaçamento entre folhas era de cerca de **11,2 ångströms**, e a fenda livre estimada, de aproximadamente **8,42 ångströms**. Uma estrutura relacionada mais estreita, a birnessita, tinha uma fenda livre de cerca de **4,42 ångströms**.



A comparação é entre o diâmetro aproximado da camada de hidratação e a fenda livre preenchida com água, não entre um íon sem hidratação e o espaçamento total entre folhas. O tamanho faz parte do mecanismo, mas não é a explicação completa.

The Clean Paper CC BY 4.0

O mineral pode se adaptar ao íon

Sem a ancoragem por magnésio, o canal não é uma peneira rígida: suas folhas empilhadas podem se mover. Nos experimentos, os íons leves lantânio, praseodímio e neodímio fizeram o material incorporar mais água e se abrir. Os íons mais pesados, do európio ao itérbio, tenderam a deixar intacto o canal mais estreito. O samário ficou entre essas duas respostas.

O artigo chama a primeira resposta de **Grupo I** e a segunda de **Grupo II**. Esses são rótulos para a forma como os íons fizeram este material específico responder, não números de grupo da tabela periódica. A fronteira também pode mudar sob outras condições experimentais.

Essa diferença estrutural ajudou com pares de grupos distintos. Na troca iônica direta, o fator de enriquecimento relatado foi de **7,8** para lantânio versus disprósio, **5,7** para praseodímio versus disprósio, **4,5** para neodímio versus disprósio e **2,6** para neodímio versus európio.

A maioria dos pares vizinhos foi muito mais difícil, com fatores de enriquecimento próximos de 1,1. Um fator próximo de 1 significa pouca preferência. O material conseguia discriminar com mais facilidade quando os dois íons favoreciam estruturas de canal diferentes do que quando estavam próximos dentro do mesmo grupo de resposta.

O magnésio ancora o canal

Em seguida, os pesquisadores usaram **intercalação eletroquímica**: uma reação elétrica que insere íons entre camadas sólidas. Os íons de magnésio permaneceram no canal enquanto os íons de terras raras entravam. O magnésio retido ajudou a impedir a expansão do espaçamento da buserita.

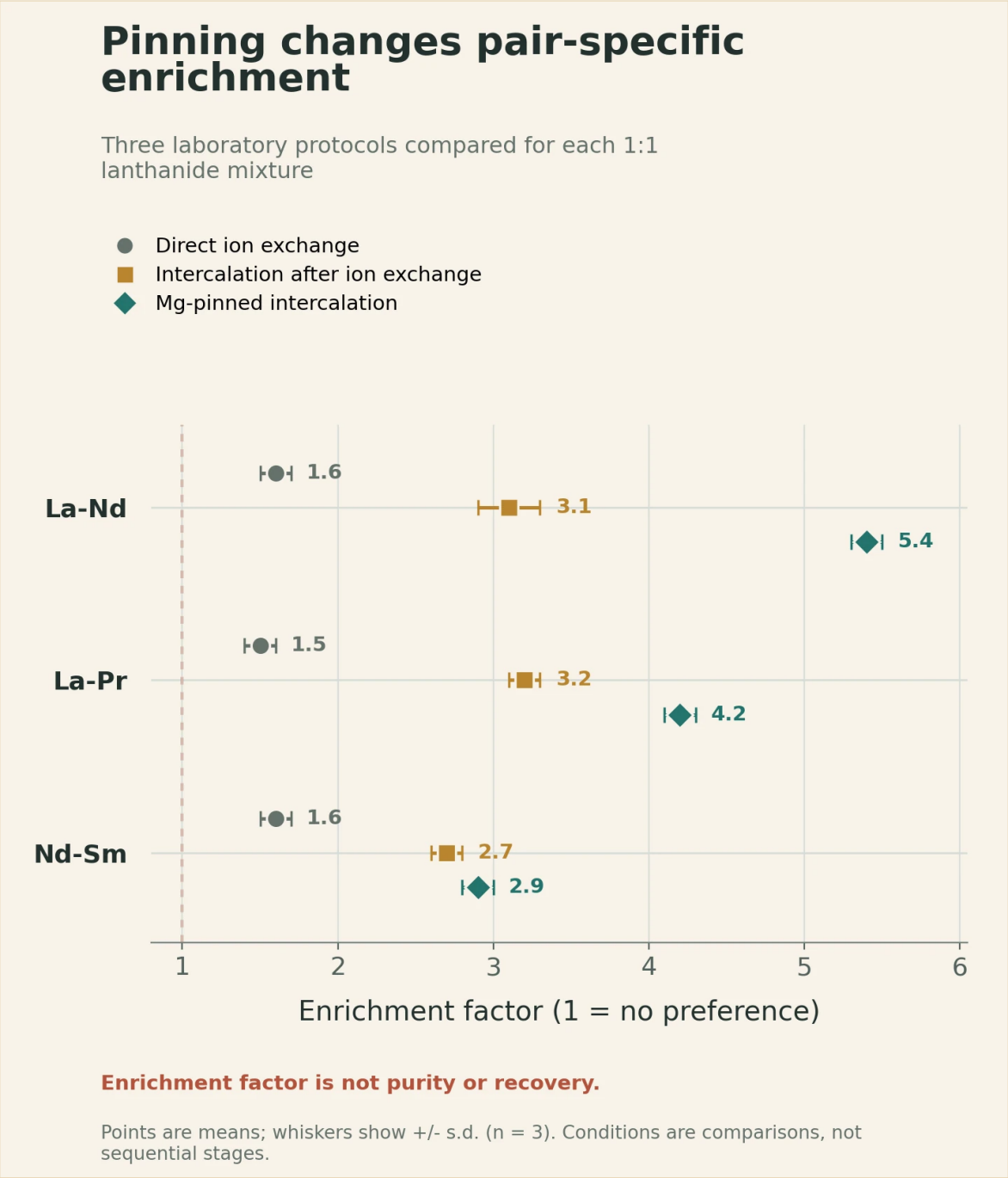
Dentro dessa fenda úmida mais estreita, um íon hidratado que entra dispõe de menos espaço. O mecanismo proposto combina confinamento, desidratação parcial, coordenação e ligação. **Coordenação** descreve os átomos próximos — muitas vezes oxigênio — que circundam diretamente o íon e interagem com ele.

As evidências vêm de vários tipos de trabalho. Medições por raios X acompanharam a estrutura do sólido. Experimentos eletroquímicos mediram a inserção e a separação. A **teoria do funcional da densidade**, um cálculo de mecânica quântica, comparou estruturas, hidratação e ligação. Os cálculos ajudam a interpretar o mecanismo; eles não são um filme direto de um íon atravessando o canal.

Também não se trata simplesmente de “íons pequenos passam e íons grandes ficam retidos”. Contribuem a camada de água, a resposta das folhas, o custo da desidratação e a forma como o íon se coordena com o sólido.

A ancoragem melhorou alguns pares vizinhos

A maior mudança destacada ocorreu com lantânio e neodímio: o enriquecimento subiu de **1,6 +/- 0,1** sem ancoragem para **5,4 +/- 0,1** com ancoragem por magnésio. Lantânio versus praseodímio passou de **1,5 +/- 0,1** para **4,2 +/- 0,1**. Neodímio versus samário passou de **1,6 +/- 0,1** para **2,9 +/- 0,1**.



Cada linha compara três protocolos de laboratório separados, não etapas sequenciais de um único processo. Um fator de 1 significa ausência de preferência; valores mais altos indicam enriquecimento mais forte e específico para aquele par. Os pontos mostram médias, e as hastes mostram +/- um desvio-padrão (n = 3).

The Clean Paper CC BY 4.0

Em pH 2, o valor para lantânio-neodímio foi de **5,6 +/- 0,2**. Aumentar cinco vezes a taxa elétrica, de 0,1C para 0,5C, reduziu o valor de **5,4 +/- 0,1** para **4,3 +/- 0,4**. A taxa C compara a corrente elétrica aplicada com a capacidade do material. Uma taxa mais alta dá menos tempo para os íons e o sólido responderem.

Nenhum valor isolado descreve o material de forma universal. O enriquecimento depende do par, da estrutura sólida, da acidez e da taxa de operação.

O artigo também desafiou o material com íons abundantes que não eram de terras raras. As misturas iniciais continham um íon de terra rara para cada 1.000 íons concorrentes. Os valores de seletividade relatados foram de aproximadamente **1.200** frente ao sódio, **6.500** frente ao cálcio e **1.700** frente ao magnésio.

Isso é uma evidência útil de que íons comuns não anulam automaticamente a separação nessas condições de laboratório. Não é um teste de um líquido completo derivado de minério, com todos os seus metais, sua acidez e seus contaminantes.

Enriquecimento, separação, pureza, depleção e recuperação são resultados diferentes

Várias medidas de desempenho aparecem no artigo, e elas não podem ser substituídas umas pelas outras.

Um **fator de enriquecimento** compara a proporção de dois íons após a separação com a proporção antes dela. Um valor de 5,4 significa que o material capturado favoreceu um dos integrantes do par 5,4 vezes mais intensamente do que a mistura inicial.

Um **fator de separação** também leva em conta o que permanece no líquido: compara, para cada íon, a quantidade capturada com a quantidade não capturada e, em seguida, compara esses dois balanços. Por isso, pode aumentar à medida que mais material é removido, mesmo quando o fator de enriquecimento segue outro padrão.

Pureza é a fração de um íon escolhido em uma porção recuperada. Demonstrações em duas etapas alcançaram cerca de **97,0% de pureza de neodímio** e **92,3% de pureza de disprósio** em seus percursos específicos.

Depleção é a fração removida da solução inicial. Oito adições sequenciais de 10 miligramas de pó removeram **72% do disprósio** em um teste com neodímio e disprósio e produziram um fator de separação acumulado de 10,8.

Recuperação pergunta quanto de um íon capturado pode ser liberado depois. A troca iônica reversa recuperou **80%** em uma operação com neodímio e disprósio. A remoção eletroquímica recuperou **89%** em uma operação com lantânio e neodímio.

A recuperação mostra reversibilidade. Ela não estabelece quantas vezes um eletrodo pode ser reutilizado preservando o desempenho.

Four strong numbers, four different denominators

These evidence cards come from different experiments; they are not process steps.

ENRICHMENT
La-Nd
5.4 +/- 0.1
captured ratio divided by starting ratio

PURITY
neodymium
about 97.0%
target share in a recovered fraction

DEPLETION
dysprosium
72%
share removed from the starting solution

RECOVERY
La-Nd operation
89%
share of captured rare-earth ions released

A LARGE VALUE IN ONE CARD CANNOT REPLACE THE OTHERS

- high depletion can coexist with low purity
- one recovery operation does not establish cycle life

Original diagram - The Clean Paper - CC BY 4.0

As quatro métricas relatadas usam denominadores diferentes e vêm de experimentos distintos. São cartões de evidência, não etapas sequenciais de um processo.

The Clean Paper CC BY 4.0

Por que duas porcentagens impressionantes podem significar coisas diferentes?

Suponha que um processo remova 90% de um íon do líquido inicial. Isso é uma depleção elevada. Se muitos íons indesejados forem removidos junto com ele, o material recuperado ainda poderá ter baixa pureza. Por outro lado, uma pequena fração muito pura pode representar recuperação ruim se a maior parte do alvo tiver ficado para trás. A avaliação de um processo precisa de todos esses balanços, não apenas do maior número.

O aparato demonstrado ainda é um experimento em béquer

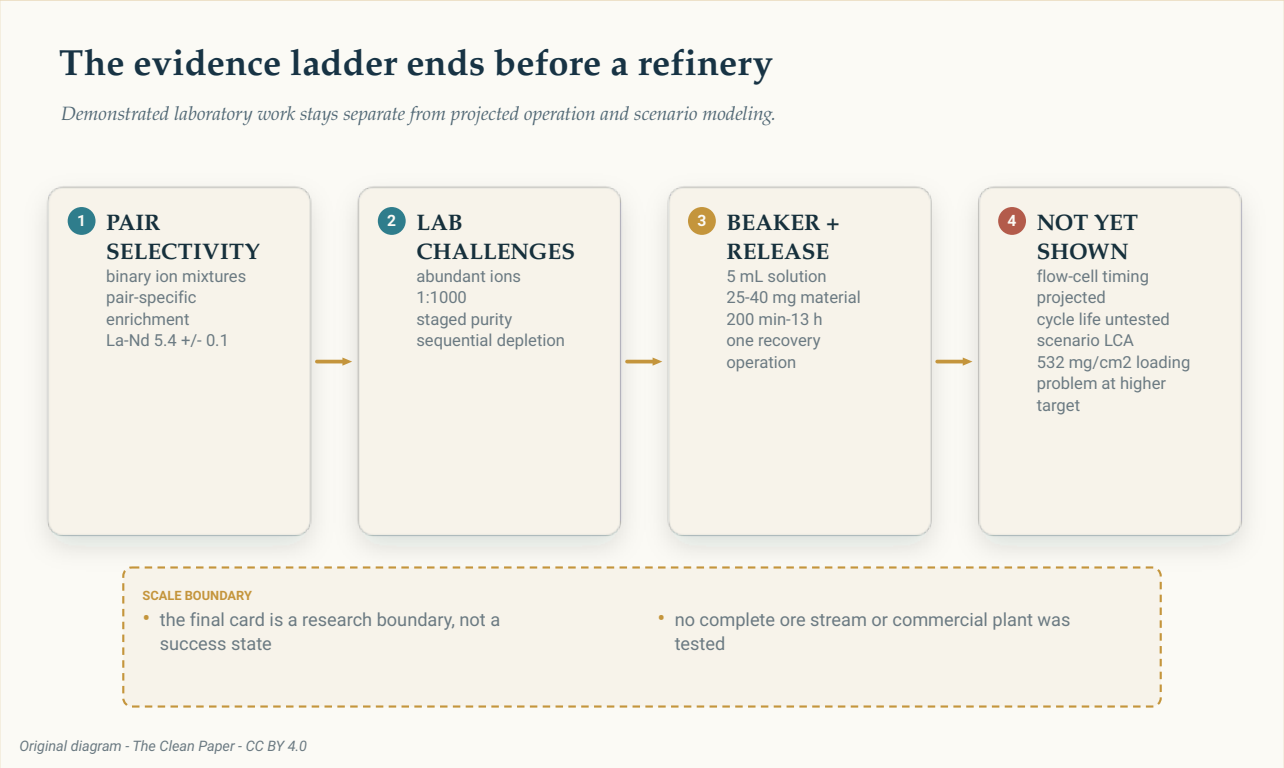
Os testes eletroquímicos voltados à escala começaram com **5 mililitros** de solução contendo 25 milimols por litro de cada íon. Os eletrodos levavam cerca de **25 a 40 miligramas** de material ativo.

Um eletrodo removeu aproximadamente 40% do neodímio. Três eletrodos usados em série alcançaram cerca de **90% de depleção** e um fator de separação acumulado de **16,6 +/- 0,4**. Dependendo da taxa de operação, as reações duraram de **200 minutos a 13 horas**.

Essas dimensões e esses tempos pertencem à história principal porque definem o que foi demonstrado.

O material suplementar também identifica um limite de transferência de massa. Para um alvo de concentração mais alta em béquer, estimou-se que alcançar 50% de depleção total exigiria um **eletrodo de 266 miligramas**, ou **532 miligramas de material ativo por centímetro quadrado**. Colocar tanto material no pequeno eletrodo dificultaria que os íons dissolvidos alcançassem toda a sua extensão. Por isso, os autores passaram a usar uma solução mais diluída no experimento em béquer.

Uma célula de fluxo hipotética aparece apenas como projeção. Para uma célula presumida de 1,25 mililitro com um eletrodo de 5 por 5 centímetros, o material suplementar estima cerca de **20 minutos a 1C** ou **40 minutos a 0,5C** para aproximadamente 90% de depleção. Nenhum experimento com essa célula de fluxo é relatado.



A sequência termina em uma fronteira: existem evidências binárias e em etapas no laboratório, enquanto o tempo em célula de fluxo e o desempenho ambiental permanecem projetados ou baseados em cenários, em vez de demonstrados em escala industrial.

The Clean Paper CC BY 4.0

A comparação ambiental é um cenário, não um resultado de planta

A avaliação suplementar do ciclo de vida compara etapas de separação que terminam em óxidos de terras raras e relata os insumos por **1 quilograma de óxido de neodímio**.

Ela não inclui mineração, pré-tratamento do minério nem uma cadeia comercial completa de refino.

O processo de laboratório é representado por premissas reunidas de várias fontes. Vidas úteis dos eletrodos de **10, 20 e 100 ciclos** são valores de cenário e de sensibilidade, não durabilidade medida neste estudo. O modelo pressupõe que a solução de recuperação de magnésio possa ser reutilizada até que sua concentração mude 10%, pressupõe **95% de reciclagem da água** e inclui calcinação a 450-600 graus Celsius por duas horas, embora a calcinação não tenha sido demonstrada experimentalmente aqui.

Uma **avaliação do ciclo de vida** contabiliza os impactos ambientais dentro de uma fronteira de sistema declarada. Sua resposta é tão abrangente quanto essa fronteira e tão confiável quanto seu inventário e suas premissas de escala.

A análise pode identificar onde energia, materiais e reutilização importam. Ela não pode provar que uma versão comercial teria impacto ambiental menor do que a extração industrial por solventes.

Um mecanismo, uma plataforma e um longo caminho de engenharia

O artigo estabelece que o espaçamento e o ambiente químico de um sólido hidratado em camadas podem ser controlados deliberadamente para melhorar algumas separações de lantanídeos. A ancoragem por magnésio fez mais do que acrescentar outro local de ligação química: ela restringiu a estrutura pela qual os íons envoltos em água precisavam se mover.

Esse resultado abre questões práticas. O desempenho pode sobreviver a misturas reais derivadas de minério? É possível fabricar eletrodos com uma carga de massa viável? Qual é a estabilidade do óxido de manganês ao longo de muitos ciclos de inserção e liberação? Uma célula contínua pode manter seletividade, vazão e balanço de água? Como seria a comparação ambiental com inventários medidos em escala piloto?

O experimento não responde a essas perguntas. Ele as torna mais concretas.

A conquista não é uma refinaria de terras raras pronta. É uma evidência de que alguns ångströms de espaço controlado e preenchido com água podem mudar uma separação difícil.

Em resumo

Pesquisadores usaram óxido de manganês hidratado em camadas para separar pares selecionados de íons lantanídeos em água. A fenda livre do material tinha cerca de 6,8-6,9 ångströms, próxima do diâmetro relatado de 6,6-7,1 ångströms das primeiras camadas de hidratação dos íons. O magnésio retido ajudou a ancorar o canal e melhorou o enriquecimento específico de alguns pares, incluindo lantânio-neodímio, de 1,6 para 5,4, e lantânio-praseodímio, de 1,5 para 4,2. O estudo também relatou testes com íons abundantes, pureza em etapas, depleção sequencial e operações de recuperação. A escala demonstrada permaneceu em testes com 5 mililitros em béquer, 25-40 miligramas de material

ativo e tempos de reação de 200 minutos a 13 horas. O tempo de uma célula de fluxo foi projetado, a reutilização ao longo de muitos ciclos não foi testada e a comparação de ciclo de vida dependeu de premissas de escala laboratorial. O artigo apoia um mecanismo de confinamento e uma plataforma de laboratório, não um substituto industrial para a extração por solventes.

Leitura crítica

O que o artigo mostra: manter uma fenda hidratada de óxido de manganês próxima de 6,8-6,9 ångströms com magnésio retido alterou a separação de pares selecionados de lantanídeos. Medições estruturais, eletroquímica e cálculos apoiam um mecanismo envolvendo confinamento, desidratação, coordenação e ligação.

O que teve melhor desempenho: sob as condições especificadas, o enriquecimento lantânio-neodímio chegou a 5,4 +/- 0,1, e o de lantânio-praseodímio, a 4,2 +/- 0,1. Os valores de outros pares foram diferentes. Experimentos separados relataram resultados de pureza, depleção e recuperação que usam denominadores distintos.

O que ele não mostra: um separador universal para todas as terras raras; operação com uma corrente completa derivada de minério; uma célula de fluxo contínuo demonstrada; eletrodos duráveis por muitos ciclos; substituição da extração por solventes; ou superioridade ambiental comercial comprovada.

Principais limitações de escala: os testes demonstrados usaram 5 mililitros de solução, cerca de 25-40 miligramas de material ativo e de 200 minutos a 13 horas. Um alvo de concentração mais alta implicou um problema de carga de 532 miligramas por centímetro quadrado. Os tempos de fluxo foram extrapolados. A vida útil do eletrodo e importantes insumos de reciclagem na avaliação do ciclo de vida foram premissas.

Quanta confiança um leitor geral deve ter? Alta confiança nas medições de laboratório relatadas para os pares e as condições indicados. Confiança moderada na interpretação molecular proposta, porque ela combina estrutura e eletroquímica diretas com cálculos. Baixa confiança de que os dados atuais prevejam vazão industrial, vida útil ou desempenho ambiental.

Fontes

Zou et al., Pinning angstrom-size solid ionic channels for rare-earth element separation, Nature Chemical Engineering 3, 402-413 (2026)
https://doi.org/10.1038/s44286-026-00418-8