

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS-RARAS EM SOLUÇÕES CONTENDO ÁCIDO CÍTRICO UTILIZANDO ICP-OES

DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN SOLUTIONS CONTAINING CITRIC ACID USING ICP-OES

Gabriela Pinho Tavares Rittershausen

Aluno de Graduação de Engenharia Química 6º período, Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2017

gtavares@cetem.gov.br

Lílian Irene Dias da Silva

Orientador, Química Analítica, D.Sc.

lidias@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Co-orientador, Química, D.Sc.

yvera@cetem.gov.br

RESUMO

Cada vez mais os elementos terras raras (ETR) ganham destaque devido a sua importância na produção de bens de alta tecnologia. Atualmente, uma alternativa para a extração por solvente utilizada nas indústrias é a extração utilizando agentes complexantes como EDTA, ácido cítrico e ácido láctico. Esse método agride menos o meio ambiente e permite separar e purificar uma mistura desses elementos. Dessa forma, torna-se fundamental desenvolver e otimizar métodos analíticos para determinação de ETR, levando em conta essa nova metodologia. No presente trabalho os estudos foram feitos utilizando a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para análise de uma mistura de La, Nd e Pr. As amostras foram diluídas com água ultrapura e com HNO₃ 3% , adicionando ácido cítrico em parte delas. Bons resultados foram obtidos para amostras diluídas em água ultrapura em pH variando de 3 a 4. Enquanto que as amostras com pH em torno de 5 e 6 não obtiveram boas recuperações.

Palavras chave: Elementos terras raras, ácido cítrico, ICP-OES.

ABSTRACT

The rare earth elements (REE) are gaining prominence due to their importance in the production of high technology. Currently, an alternative to solvent extraction, used in industries, is the extraction with complexing agents such as EDTA, citric acid and lactic acid. This method doesn't hurt the environment and also allows the separation and purification of the elements in the mixture. Taking into consideration this new methodology, it is fundamental to develop and optimize analytical methods for determination of REE. In the present work the studies were done using the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) technique for analysis of a La, Nd and Pr mixture. The samples were diluted with ultrapure water and 3% HNO₃, adding citric acid in some of them. Good results were obtained for samples diluted in ultrapure water at pH ranging from 3 to 4. While the samples with pH around 5 and 6 did not obtain good recoveries.

Keywords: Rare earth elements, citric acid, ICP-OES.

1. INTRODUÇÃO

O aumento de pesquisas envolvendo elementos terras raras (ETR) deve-se principalmente a sua fundamental importância na cadeia produtiva de bens de alta tecnologia. Os ETR são utilizados como matéria-prima para super-ímãs, lasers, radares, cabos de fibra óptica, motores elétricos e equipamentos usados no refino de petróleo. Contudo, apesar da sua relevância, tais elementos são difíceis de serem explorados devido à concentração em que são encontrados na natureza (NAMIBIA RARE EARTHS INC, 2014).

Atualmente, na indústria, a extração por solvente é a técnica mais utilizada para separar, recuperar e purificar os ETR. Para aumentar a seletividade da separação dos ETR leves como La, Nd e Pr, utiliza-se extratantes saponificados. A utilização desse método, todavia, implica numa etapa adicional no processo. Torna-se necessário tratar os efluentes, pois eles contêm elevada concentração de íons sódio, amônio, cálcio ou magnésio. Uma solução para esse problema seria o uso de complexantes como EDTA, ácido cítrico e ácido láctico, por exemplo. Além de melhorar a extração dos ETR eles causam menor dano ao meio ambiente quando comparados aos extratantes saponificados (SCAL; SERUFF; VERA; 2015).

Esses solventes orgânicos funcionam como agentes mascarantes, eles formam complexos estáveis com os ETR, são solúveis em água e não são extraíveis com os cátions potencialmente interferentes ou indesejáveis (ABRÃO;1994). Para que tal extração ocorra da forma correta é importante que haja também um controle do pH. Estudos comprovam que os ETR não são complexados na presença de ácidos carboxílicos não ionizados (SCHOEB; 1965). Em pH variando de 5 até 7 temos a presença dos íons na forma HA^- e HA^{-2} que proporcionam a formação dos complexos com os ETR (FITCH; RUSSELL; 1994). Além disso, quanto menor o tamanho do elemento, maior a sua afinidade com o agente complexante(PIMENTEL;1973).

Dada a importância dessa nova metodologia de extração, torna-se cada vez mais fundamental o estudo de formas de quantificar os ETR presentes nas soluções contendo os complexantes.

2. OBJETIVOS

Desenvolver e otimizar métodos analíticos empregando a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para a determinação de lantânio, praseodímio e neodímio em amostras contendo ácido cítrico (AC).

3. METODOLOGIA

3.1. Equipamentos

A determinação dos elementos terras raras foram realizadas no ICP-OES da Horiba Jobin Yvon com vista de observação radial do plasma, modelo Ultima 2 (Longjumeau, França). As condições experimentais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições de operação do ICP-OES.

Parâmetros	
Potência do plasma (W)	1200
Velocidade normal da bomba (rpm)	20
Fluxo do gás do plasma ($L\ min^{-1}$)	12
Fluxo do gás de revestimento ($L\ min^{-1}$)	0,2
Fluxo do gás auxiliar ($L\ min^{-1}$)	0,8
Fluxo de nebulização ($L\ min^{-1}$)	0,02
Pressão de nebulização (bar)	2,5
Modo de análise	Normal
Tempo de transferência (s)	35
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de lavagem (s)	40
Replicatas	3

3.2. Amostras

Os óxidos La_2O_3 , Pr_6O_{11} e Nd_2O_3 foram secos e arrefecidos em um dessecador por 12 horas. Em seguida, em um béquer de 50mL, foram medidas massas de 4g do óxido seco de La, 4g do óxido seco de Nd e 0,968g do óxido seco de Pr. Foram adicionadas algumas gotas de H_2O e 20mL de HCl concentrado. A solução foi aquecida até dissolução completa dos óxidos, transferida quantitativamente para um balão de 200mL e avolumada com H_2O .

Para verificar as concentrações de Nd e Pr na amostra foi utilizado um espectrofotômetro da HACH, modelo DR5000. Para o Nd foi feita uma curva analítica de 0,0106 até 0,1057 mol L^{-1} , utilizando o comprimento de onda de 794nm. Foram feitas cinco medições de absorbância no comprimento de onda citado anteriormente. A partir da equação da reta da curva analítica e utilizando a média das absorbâncias, foi calculada a concentração de Nd presente na amostra. No caso do Pr, a curva analítica foi feita de 0,0060 até 0,0300 mol L^{-1} , utilizando o comprimento de onda de 444nm. Novamente foram feitas cinco medições utilizando a amostra. A partir da equação da reta da curva analítica e utilizando a média das absorbâncias, foi calculada a concentração de Pr presente na amostra.

Para aferir a concentração de La, foi feita uma titulação. Em Erlenmeyer de 50 mL, foram pipetados 2mL da solução, mais 2 gotas do indicador misto, 30mL de água, 2 gotas de xilenol orange e por fim 10 mL de urotropina. A solução de cor vermelha foi titulada até o aparecimento da cor amarela utilizando solução de EDTA (0,05 mol L^{-1}). Como a titulação fornece a concentração de ETR total, as concentrações de Nd e Pr, já conhecidas, foram subtraídas da concentração total para obter a concentração de La.

3.3. Preparo das Amostras

A solução mãe foi diluída 5000 vezes para análise de Nd e La e 2000 vezes para a análise do Pr. Foram analisadas 20 amostras de cada elemento: 5 amostras utilizando água ultrapura, 5 amostras utilizando água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} , 5 amostras utilizando HNO_3 3% e 5 amostras utilizando HNO_3 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . As concentrações estudadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração (mg L^{-1}) dos ETR

Amostras	1	2	3	4	5
Elementos					
Nd	2,908	5,816	8,724	11,632	14,54
La	2,884	5,768	8,652	11,536	14,42
Pr	1,7415	3,483	5,2245	6,966	8,7075

3.4. Preparo da Curva Analítica

Todas as soluções analíticas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico. Para cada elemento foram preparadas 4 curvas analíticas: uma utilizando água ultrapura, uma utilizando água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} , uma utilizando HNO_3 3% e outra utilizando HNO_3 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . As amostras contendo água ultrapura foram analisadas nas curvas em água ultrapura e em água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . O mesmo processo foi realizado para as amostras em água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . As amostras que continham HNO_3 3% foram lidas nas curvas de HNO_3 3% e HNO_3 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de HNO_3 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} .

Para o Pr, a curva analítica foi feita utilizando padrões de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L^{-1} . Para La e Nd, as curvas analíticas foram feitas utilizando padrões de 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg L^{-1} . Para o Nd foram usadas 6 linhas de emissão: 386,341; 395,115; 401,225; 406,109; 410,946 e 445,157 nm. Para o La foram utilizadas 5 linhas: 225,676; 333,749; 379,477; 398,852 e 408,671 nm. Para o Pr também foram usadas 6 linhas: 390,843; 405,654; 410,075; 414,311; 511,038 e 525,974 nm.

3.5. Preparo da Amostra de pH=4,71

Em um béquer de 50 mL foram adicionados 32 mL da solução-mãe dos ETR e 3,36g de ácido cítrico. Em seguida, foram adicionadas pérolas de NaOH e a mistura homogeneizada com um agitador magnético. Quando o pH atingiu 4,71 e os sólidos que haviam precipitado se solubilizaram novamente, o processo foi interrompido. Foram analisadas 5 amostras de cada elemento, diluídas com água ultrapura. As diluições para cada elemento seguiram a lógica da Tabela 2. Essas amostras foram analisadas apenas nas curvas de água ultrapura e de água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹.

3.6. Medida do pH das Amostras

As amostras analisadas tiveram seu pH medido utilizando um pHmetro da Metrohm, modelo 826 pH mobile. As amostras da solução-mãe diluídas tiveram pH variando de 3,31 até 3,72. As amostras da solução-mãe em pH=4,71 diluídas tiveram pH em torno de 5,85 a 6,00.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando os resultados obtidos das análises foram calculados os rendimentos. Para esse trabalho serão consideradas boas recuperações entre 95 e 105%. Pela avaliação dos resultados das amostras em HNO₃3% e HNO₃ 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ foi percebido que as recuperações não foram boas para nenhum dos elementos em nenhuma das linhas estudadas. Para as amostras em água ultrapura e água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ foram obtidas melhores recuperações.

Para o Pr as amostras diluídas em água ultrapura tiveram boas recuperações na curva de água ultrapura, tendo as melhores recuperações ocorrido nas linhas 390,843 e 525,974. As amostras diluídas com água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ tiveram também boas recuperações na curva de água ultrapura, tendo as melhores recuperações ocorrido nas linhas 390,843, 405,654 e 525,974. As linhas 410,654 e 414,311 não podem ser utilizadas em misturas contendo La, Nd e Pr.

Para o La as amostras na concentração de aproximadamente 2,9 mgL⁻¹ não tiveram boas recuperações em nenhuma das curvas em água ultrapura. As amostras em água ultrapura com AC tiveram boas recuperações na curva de água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ em todas as linhas e na curva de água ultrapura houve boa recuperação nas linhas 379,477, 398,852 e 408,671. As amostras com água ultrapura tiveram boas recuperações na curva de água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ na linha 398,852 e na curva de água ultrapura as melhores linhas foram 379,477 e 398,852.

Para o Nd as amostras diluídas em água ultrapura e em água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ tiveram boas recuperações nas duas curvas de água ultrapura e em todas as linhas estudadas.

As amostras diluídas a partir da solução em pH=4,71 não tiveram boas recuperações para nenhuma das duas curvas em água ultrapura e para nenhuma das linhas estudadas. Tais soluções estavam em pH próximo a 6, logo o AC estava ionizado, proporcionando a formação de complexos com os ETR. Como a curva analítica foi preparada com padrões de ETR não complexados, essa pode ter sido a razão para as baixas recuperações obtidas.

5. CONCLUSÕES

Para a análise da mistura de La, Nd e Pr é necessário utilizar uma curva analítica em água ultrapura, uma vez que, para o Pr, as amostras obtiveram as melhores recuperações nessa curva em questão. Cabe ressaltar que os melhores resultados obtidos foram em pH variando de 3 a 4, então para reprodução desse estudo, é importante manter essa faixa de pH. Para os próximos estudos seria interessante a preparação de uma curva analítica utilizando os ETR complexados (em pH em torno de 5 a 6) para que seja estudado o comportamento desses elementos nessa outra condição.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica, ao CETEM pela oportunidade de concretizar o projeto principalmente a COAM e ao CPMA e também aos meus orientadores Lílian Irene Dias da Silva e Ysrael Marrero Vera.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras (Série tecnologia mineral, 66)**. Rio de Janeiro; 1994.
- FITCH, F. T.; RUSSELL, D.S. **The separation of the rare earths by ion-exchange producers.** *Canadian Journal of Chemistry*, 1994, p. 363-371.
- NAMIBIA RARE EARTHS INC. **How Are Rare Earths Used?** Disponível em: <<http://www.namibiarareearths.com/rare-earths-industry.asp>>. Acesso em: 29 de junho de 2017.
- PIMENTEL, E. A. **Separação e análise dos elementos lantanídeos**. Minas Gerais, 1973.
- SCAL, M. L. W, SERUFF, L. A., VERA, Y. In: XXVI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2015, Poços de Caldas, Brasil. **Comparação entre a saponificação de extratante e a adição de ácido láctico usados na separação de didímio de lantânio a partir da técnica de extração por solvente**. 2015
- SCHOEB, V. R. **The stability constants of rare-earths with some carboxylic acids**. Iowa, 1965.