

Extração de Elementos de Terras Raras por Digestão Ácida e Separação por Resinas de Troca Iônica

Daniela da Costa Gonçalves Santos

Juliana Ikebe Otomo

Universidade de São Paulo

danieladacosta977@usp.br

Objetivos

Estudar métodos de extração dos elementos de terras raras (ETRs) contidos em amostras de cinzas voláteis de carvão provenientes da Usina de Carvão de Figueira (PR) e posteriormente estudar metodologias para a separação do neodímio, disprósio e ítrio por meio da troca iônica com resinas catiônicas, assim como analisar a eficiência da separação com resinas de diferentes granulometrias.

Métodos e Procedimentos

Para a extração dos elementos de interesse das amostras de cinzas, foram pesadas aproximadamente 1 g de cinzas para 10 ml de HNO₃ concentrado. A solução foi inserida no microondas para digestão ácida, cuja programação consistia em steps de 4 minutos na potência de 250 W, seguida de 4 minutos de 400 W, seguida de 4 minutos de 600 W. Após esses steps, utilizou-se ventilação por 5 minutos para resfriar a amostra. Nos testes seguintes, foram realizadas pequenas alterações no processo, como adição de um novo step para melhoria da extração. Para a separação iônica, estudou-se 3 resinas catiônicas de diferentes granulometrias: AG 1x8 20-50 MESH, 50-100 MESH e 200-400-MESH. Assim como, analisou-se qual a melhor condição para este processo ser

efetivo (temperatura, concentração e pH, melhor retenção, entre outros). Cada resina foi separada em recipientes diferentes e em seguida submersas em solução de HCl, e agitadas com auxílio de agitador magnético e “peixinho” por 20 minutos. Feito isso, foram filtradas e lavadas com água ultrapura até atingirem pH 5. Os testes de retenção dos ETRs foram realizados em batelada (10mL de resina seca em 25mL de solução mix de ETRs e alguns metais, todos, em 10 ppb). Após o uso, elas foram regeneradas, de maneira a estarem prontas para reuso.

Resultados

Como critério para avaliar qualitativamente a eficiência da digestão ácida, observou-se os aspectos físicos da amostra após ensaio no digestor. A solução idealmente digerida deveria ser transparente, sem corpo de fundo ou presença de cristais. Após análise quantitativa em ICP-MS obteve-se como concentração média de ETRs o exposto na Tabela 1:

Tabela 1: Concentrações de ETRs nas amostras de cinzas.

Analito	Média (µg/L)	S.D.
Y	77,07	2.09
Eu	31,67	7.80

Gd	292,43	16.37
Tb	181,26	9.38
Dy	80,13	3.34

A respeito da retenção dos ETRs nas resinas, após análise em ICP-MS das amostras testadas em batelada obteve-se como resultado o que segue na Figura 1:

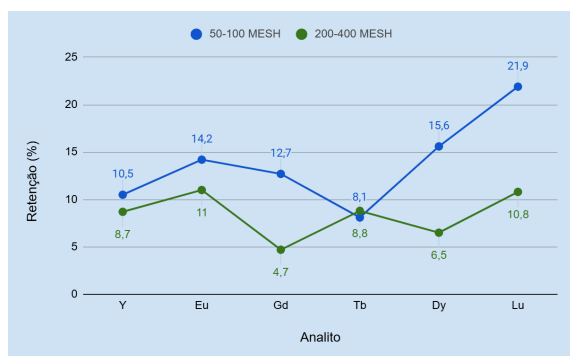


Figura 1: Gráfico de retenção dos ETRs na resina 50-100 MESH e 200-400 MESH.

A resina 20-50 MESH não foi capaz de reter nenhum desses elementos, no entanto, apresentou bons resultados para retenção de Cádmio (87,6%) e Molibdênio (72,3%). Para estes mesmos elementos, as demais resinas também apresentaram boa afinidade para retenção, onde a 50-100 MESH reteve respectivamente 94,9% e 92,7%, e a 200-400 MESH reteve respectivamente 93,1% e 85,6%.

Conclusões

Nas cinzas de carvão os ETRs estão presentes em concentrações baixas, mas elas podem ser úteis como uma fonte não convencional desses elementos, visto as milhares de toneladas dessas cinzas produzidas globalmente e descartadas em aterros. Em geral, os ETRs se apresentam associados em formato de silicatos, de modo que a energia necessária para romper essas ligações seja muito alta,

demandando altas condições de temperatura e pressão para “liberar” os íons de ETRs em meio aquoso. Os obstáculos enfrentados basearam-se na dificuldade de manipulação da amostra, pois os grãos são extremamente finos e leves, impossibilitando o manuseio em capela com exaustor ligado. Além disso, na escolha de qual resina utilizar para diferentes íons, visto que a eficiência da separação está relacionada com o tamanho dos grãos da resina e dos próprios íons, uma vez que a granulometria da resina afeta diretamente a cinética de troca e a capacidade de troca efetiva entre as partículas. De modo geral, estes resultados foram considerados satisfatórios para este estudo, uma vez que são resultados preliminares. Além disso, foram suficientes para que os operadores obtivessem uma perspectiva geral a respeito da digestão, extração e recuperação dos ETRs nas amostras utilizadas, assim como a manipulação destas amostras. Vale destacar que o método de análise em ICP-MS deve ser validado para maior confiabilidade dos resultados obtidos.

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Agradecimentos

Ao CQMA-IPEN por fornecer o laboratório e estrutura necessária para continuidade do projeto. À minha orientadora pelo suporte e apoio pedagógico durante todo o desenvolvimento do projeto.

Referências

- SASTRI, V. R. et al. Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes. Elsevier, 1ª ed., p. 3-5. Amsterdam, 2003.
- PEIRAVI, M.; et al. Chemical Extraction of Rare Earth Elements from Coal Ash. Mining, Metallurgy & Exploration, v. 34, p. 170-177, nov 2017.
- DODBIBA, G.; FUJITA, T.; Trends in Extraction of Rare Earth Elements from Coal Ashes: A Review. Recycling, 1ª ed. v. 8 p. 17, jan 2023.