

RECUPERAÇÃO E REUSO DE ÍONS TERRAS RARAS

Palavras-Chave: Terras raras, reciclo, difração de raios X.

Autores(as):

Francisco Antony Gonçalves Militão Santos, IQ - UNICAMP
Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli (orientador), IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Os elementos de terras raras (ETRs) estão se tornando cada vez mais importantes na transição para uma economia verde, devido a seu papel importante em ímãs, fósforos de lâmpadas, catalise, baterias recarregáveis, etc. Companhias de mineração estão agora ativamente em busca de novas fontes de exploração de ETR enquanto antigas minas estão sendo reabertas. Devido à ausência de jazidas primárias econômica e/ou operacionais muitos países terão que depender na reciclagem de ETRs de sucatas, resíduos industriais e produtos no fim de vida contendo ETR. A reciclagem de ETR também é recomendada devido ao “problema de balança”. Por exemplo, na mineração primária de minérios de ETR para se conseguir o neodímio é gerado um excesso dos elementos mais abundantes, como lantânio e cério. Devido a isso, a reciclagem de neodímio pode reduzir o total de minérios de ETR que são necessários serem extraídos. Mesmo que vasto, a maioria dos esforços em pesquisas de reciclagem de ETR extraem uma baixa quantidade de ETR reciclado. Isso é causado devido a coleta ineficiente, problemas tecnológicos e, especialmente, falta de incentivos. Uma melhora drástica na reciclagem de ETRs é então uma necessidade absoluta. Isso só pode ser realizado com o desenvolvimento de rotas de reciclagem totalmente integradas e eficientes, que podem utilizar a rica literatura de reciclagem de ETR.^[1]

Como já mencionado, íons terras raras estão em alta demanda devido as tecnologias atuais, como baterias para carros elétricos, motores para produção de energia eólica e contraste de imagem de ressonância nuclear magnética. A reciclagem e reuso desses elementos são importantes para sustentabilidade energética e ambiental, independência tecnológica de um país e contribuição para desenvolvimento de tecnologias baixo carbono. O Brasil, em particular, tem altas quantidades desses íons em reservas naturais, e tem algumas companhias começando ou reiniciando sua mineração. Logo, em termos de necessidades de pesquisas científicas, a reciclagem e reuso desses íons serão de grande importância acadêmica, econômica e desenvolve um protocolo de baixo consumo de carbono para o uso na comunidade que usa esses íons diariamente.

Tendo isso em mente, este estudo propôs a reciclagem e reuso de resíduos de materiais contendo terras raras inicialmente utilizados para propósitos de pesquisa pelos grupos dos Professores Sigoli e de Souza Filho (IQ-UNICAMP), desenvolvendo um protocolo experimental para a reciclagem dos ETR para contribuição da sustentabilidade ambiental nestes laboratórios de pesquisa. Este protocolo pode beneficiar, em um futuro próximo, mais que 15 grupos de pesquisa, apenas no Estado de São Paulo, que aplicam íons terras raras em sua base de pesquisa, e será útil para outros grupos interessados no Brasil e internacionalmente.

METODOLOGIA:

Protocolo de reciclo de íons terras raras

Foram separados os resíduos de complexos contendo terras raras por elementos, sendo então abertos os resíduos de ítrio com HCl 0,1 mol L⁻¹ em pH=2, sob agitação, durante 7 dias, após isso é feita uma filtração em papel qualitativo para separação dos ligantes que precipitam e o filtrado teve o volume ajustado à 300 mL com água destilada, e o pH para 6 se utilizando de um pHmetro e uma solução de NH₄OH 0,5 mol L⁻¹

A solução foi então transferida para um balão de fundo redondo de 500 mL e adicionados aproximadamente 18,018 g de uréia para fazer uma solução 1,0 mol L⁻¹ e foi deixado em aquecimento à 90°C em refluxo durante 3h para a decomposição térmica e formação do hidroxicarbonato dos íons terra raras. O precipitado formado foi recuperado por meio de filtração a vácuo com membrana de éster de celulose de porosidade 0,22 µm, sendo feita a lavagem até teste negativo de Cl⁻ com nitrato de prata, e colocado em estufa à 80°C para secagem.

Com o hidroxicarbonato seco, foi caracterização com utilização de FTIR-ATR na região do infravermelho médio e termogravimetria. Após as caracterizações da amostra de hidroxicarbonato, 30% das massas foi utilizada para a formação do respectivo óxido por calcinação à 800°C e caracterizou-se por difração de raio X em pó e FTIR-ATR na região do infravermelho médio. O restante da massa foi utilizada na preparação do sal de cloreto, por reação direta de 95% da massa com HCl 0,1 mol L⁻¹, onde o restante não reagido foi retirado por meio de filtração em papel qualitativo e o filtrado foi seco e caracterizado por FTIR-ATR na região do infravermelho médio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O espectro obtido de FTIR-ATR para o hidroxicarbonato está apresentada na Figura 1, onde as bandas foram identificadas de acordo com os espectros dos hidroxicarbonatos obtidos por Gaspar^[2], caracterizando a formação de hidroxicarbonato de ítrio, Y(OH)(CO₃).

Na Figura 2, é apresentado a curva termogravimétrica do Y(OH)(CO₃), por ela é possível determinar a temperatura onde há a transformação para Y₂O₃ (800°C). Nota ainda uma perda de 9,55%

da massa inicial (2,99 mg) até 168°C indicando a presença de 0,97 mols de água de hidratação para cada mol de $Y(OH)(CO_3)$.

Na Figura 3, está apresentado o difratograma de raio X do sólido obtido após a calcinação e o difratograma de um padrão de Y_2O_3 ICSD-066243, indicando a formação do óxido.

A Figura 4, apresenta os espectros de FTIR-ATR do hidroxicarbonato, do óxido e do cloreto para comparação de cada um deles e confirmação da formação destes compostos pelo desaparecimento das bandas características do hidroxicarbonato

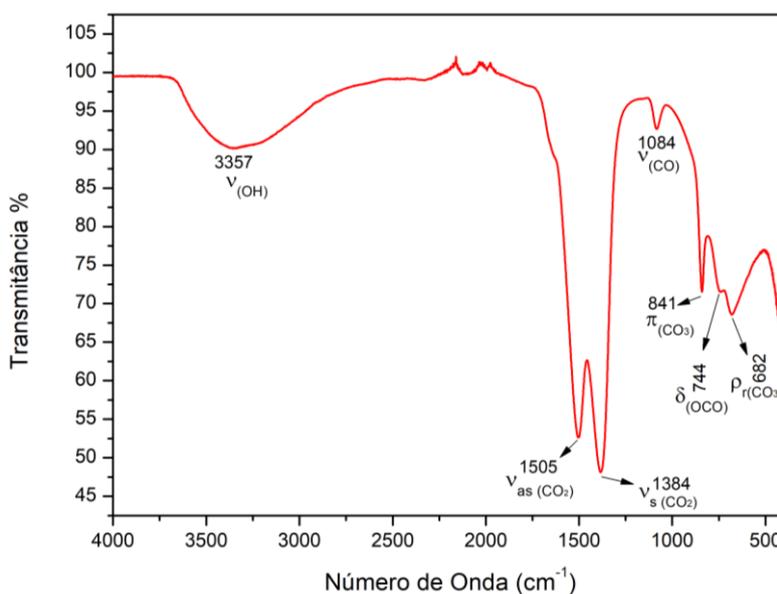


Figura 1. FTIR do hidroxicarbonato de ítrio.

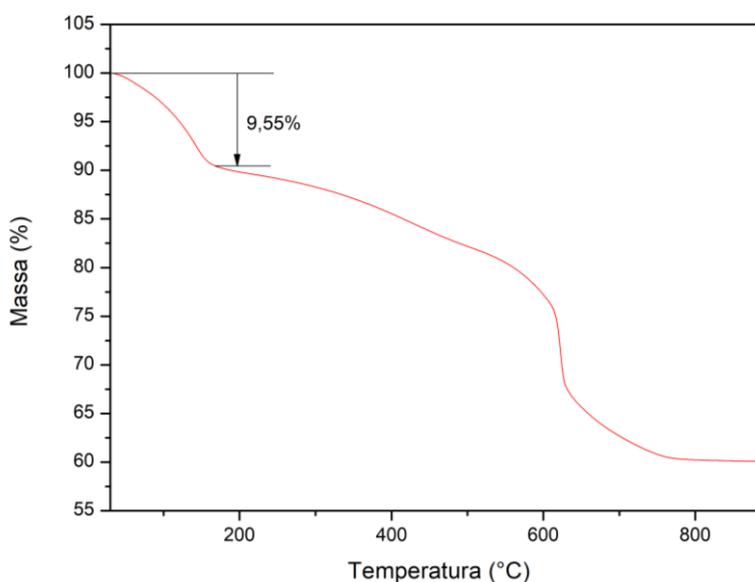


Figura 2. Curva termogravimétrica do hidroxicarbonato de ítrio.

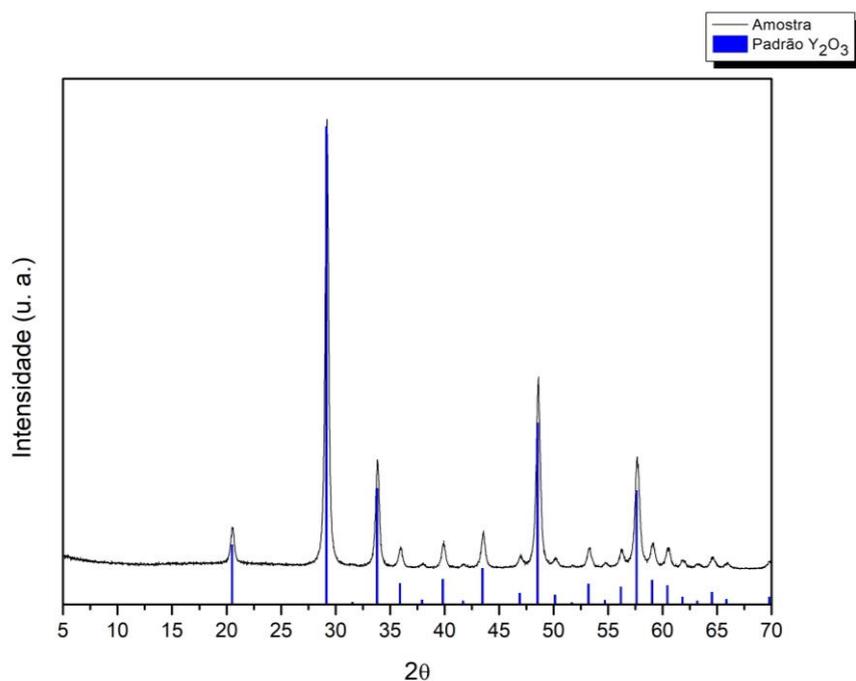


Figura 3. Difratograma do Y_2O_3 e do padrão ICSD-066243.

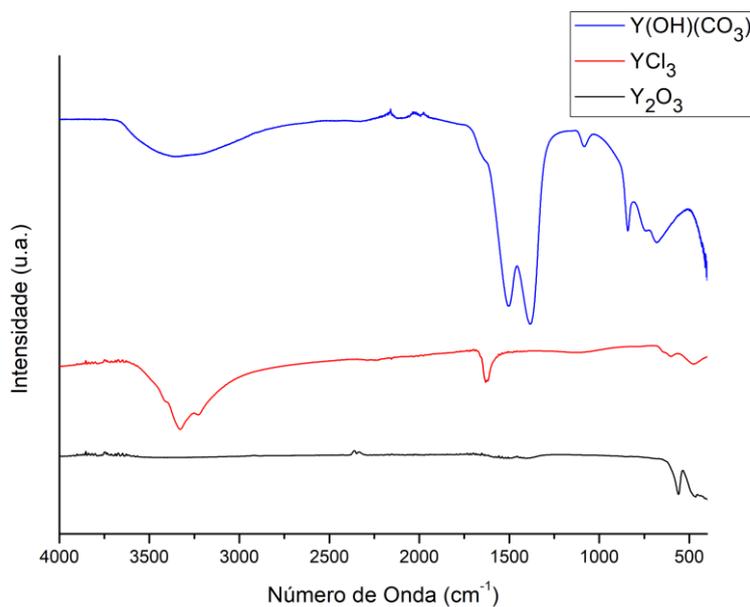


Figura 4. Comparação dos FTIR do $Y(OH)(CO_3)$, YCl_3 e Y_2O_3 .

CONCLUSÕES:

Neste trabalho foi possível determinar um protocolo para a recuperação de ítrio e que pode ser estendido para os demais terras raras, onde a formação dos compostos foi confirmada tanto por difração de raio X em pó quanto por FTIR, demonstrando um protocolo para reutilização do ítrio com um menor gasto energético para transformação direta do hidroxicarbonato ao cloreto. Há também uma

possibilidade de melhoras na rota no futuro com implementações de etapas de separação dos íons terras raras caso haja uma mistura dos compostos.

AGRADECIMENTOS:

Esse projeto contou com apoio do Serviço de Apoio ao Estudante (SAE) da Pró-reitoria de Graduação (PRG) e do IQ - UNICAMP.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BINNEMANS, K. *et al.* Recycling of rare earths: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 51, p. 1-22, 15 jul. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652612006932>. Acesso em: 3 ago. 2024.
- [2] GASPAR, R. D. L. **Controle de tamanho de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio (III)**. 2010. 76 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/1612220>. Acesso em: 3 ago. 2024.