

PAINEL 9

Determinação de óxidos de Terras Raras (OTR) em Bastnasita

Gilberto Magalhães Xavier

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFRJ

Gilberto Mendes de Queiroz

Orientador, Químico Industrial

1. INTRODUÇÃO

A bastnasita, pelas suas propriedades/teores e reservas, é o mais importante mineral de minério de TR e um dos mais frequentes, ocorrendo em muitos pegmatitos, habitualmente associada à cerita, fluocerita e allanita, às vezes como produto de alteração dos dois últimos minerais em carbonatitos e em escarnitos (1). É um fluorcarbonato no qual as TR leves predominam e que tem a composição semelhante a da monazita, exceto que o tório está presente em pequenos teores (às vezes inferiores a 0,1%), sendo está uma das propriedades que tornam importante. A cor é geralmente castanho claro, podendo variar para amarela, amarela avermelhada e castanho avermelhado (2). No Brasil o principal depósito deste mineral de bastnasita é o Morro do Ferro, no planalto de Poços de Caldas (MG), com um teor de aproximadamente 4% de OTR (1).

De um modo geral, na química das terras raras, pode-se fazer uma aproximação tratando-as como um grupo, com exceção em alguns procedimentos que fazem uso das poucas diferenças químicas marcantes para a minoria das TR. Tanto para os minerais como para os produtos industriais, em se

tratando de misturas dos elementos das TR, a sua determinação, de um modo geral, tem duplo objetivo (2):

- (a) determinação das TR totais (como um só grupo);
- (b) determinação das TR individuais.

Geralmente, após diversas separações para eliminação de interferentes, a determinação da mistura se faz por meio de um comportamento geral de precipitação (p.e.: gravimetria), ou uma titulação volumétrica com um agente complexante (p.e.: EDTA). O presente autor em trabalhos anteriormente apresentados (3, 4, 5) descreve um método combinado de troca iônica-gravimetria que alcança o primeiro objetivo. Já a determinação das TR individuais depende das medidas físicas, com distintas variações. Absorção (XRA, *X-Ray Absortion*) e fluorescência de raios-X (XRF, *X-Ray Fluorescence*) são úteis para macroquantidades, enquanto espectros de emissão têm melhor aplicação para baixos teores (2).

Atualmente são realizados estudos, já discutidos e apresentados anteriormente (3,4,5), com o objetivo de buscar a eliminação e/ou substituição de algumas etapas críticas do método. Tal procedimento visa ainda a melhoria de algumas características do procedimento analítico, como por exemplo, determinação das TR individuais, redução do tempo de processamento e análise de amostra, redução de custos de análise, aumento da sensibilidade analítica, entre outras.

Dentre os estudos atualmente em andamento podemos citar a substituição da abertura da amostra pela fusão com peróxido de sódio e carbonato de sódio pela abertura (lixiviação) com ácido sulfúrico concentrado. Esta substituição visa essencialmente a redução do custo da análise, uma vez que o peróxido de sódio é um reagente mais caro; resultando também na eliminação da etapa de separação do licor alcalino e em consequência a redução do tempo de processamento e análise de amostra.

Também é interessante mencionar o estudo referente à construção da bancada de troca iônica, que tem por objetivo reduzir o tempo requerido para a análise através do processamento de um número maior de amostras simultaneamente. Além disso, a bancada também pode ser utilizada para a realização de quaisquer outras separações por troca iônica que utilizem a resina catiônica *Dowex 50W-X8* (*Dow Chemical Co., USA*).

Um outro estudo atualmente em andamento é a substituição (não exclusiva) da determinação final por via úmida através da gravimetria com ácido oxálico, pela determinação final instrumental por ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*, ou seja, espectrometria de emissão atômica por plasma de acoplamento indutivo). Neste caso a substituição visa utilizar adequadamente os meios e recursos disponíveis (uma vez que o CETEM/CNPq dispõe do equipamento e mão-de-obra especializada), bem como reduzir bastante o tempo de análise, aumentando significamente a sensibilidade analítica.

2. OBJETIVO

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento e a implantação de uma metodologia de rotina para dosagem de óxidos de TR (OTR) por via úmida e/ou instrumental no CETEM.

3. METODOLOGIA

O estudo para a construção da bancada de troca iônica iniciou-se com uma estimativa de custo dos itens principais. A opção I refere-se a montagem de doze colunas de troca iônica com juntas esmerilhadas \$ 24/40 utilizando-se funis de separação do tipo Squibb para a transferência dos eluentes (funis de 250 mL) e das amostras (funis de 125 mL).

interconexões, utilizando-se tubos de silicone e válvulas do tipo *stopcock* (6).

A opção III é semelhante à opção I, mas o número de colunas foi reduzido para oito além de serem aproveitados os funis tipo Squibb já disponíveis. Estes foram adaptados com juntas esmerilhadas \$ 14/35, assim como as colunas.

Em relação ao estudo sobre a substituição do procedimento de abertura das amostras foram realizados testes no padrão de bastnasita (7) seguindo a metodologia de abertura e determinação descrita por Iwasaki, Fuwa e Haraguchi (8).

Com vistas a investigar a utilização da técnica de ICP-AES para determinação de TR, utilizou-se o precipitado final de óxido de terras raras obtido através do método antigo descrito por Souza (7). O precipitado (OTR), após a pesagem final, foi dissolvido com ácido perclórico 2 M, segundo metodologia descrita por Ishii e Satoh (9). A determinação por ICP-AES foi realizada num espectrômetro de plasma de acoplamento indutivo Perkin-Elmer 2000.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da estimativa de custo realizada para a construção da bancada de troca iônica encontram-se resumidos abaixo (Tabela 1).

Tabela 1 - Estimativa de custo da construção da bancada

Opções	Custo (US\$)
I	4,216.00
II	3,450.00
III	950.00

Através da análise da relação custo-benefício das três opções foi escolhida a opção III. Atualmente estão em fase de aquisição os itens já mencionados anteriormente, bem como a quantidade necessária (1 kg) da resina catiônica *Dowex 50W-X8*.

Como resultado dos demais testes anteriormente descritos, pode-se determinar a distribuição dos elementos de TR no padrão de bastnasita (Morro do Ferro-MG) conforme está

ilustrado na Tabela 2. A título de comparação, é também mostrado outro resultado de determinações de ETR realizadas na Universidade Técnica de Munique (RFA) em amostras de minério também do Morro do Ferro-MG (10).

Tabela 2 - Distribuição dos ETR em amostras de minério de TR do Morro do Ferro-MG

OTR	Quantidade presente	
	Este trabalho (ICP-AES)	Univ. Téc. Munique (XRF)
	% (p/p)	% (p/p)
La ₂ O ₃	1,69	1,44
CeO ₂	1,85	1,76
Pr ₆ O ₁₁	0,29	n.a.
Nd ₂ O ₃	0,73	0,65
Sm ₂ O ₃	0,096	n.a.
Gd ₂ O ₃	0,030	n.a.
Tb ₄ O ₇	0,034	n.a.
Dy ₂ O ₃	0,020	n.a.
Y ₂ O ₃	0,050	n.a.
ThO ₂	n.a.	0,84
	ppm	ppm
Eu ₂ O ₃	39,4	n.a.
Ho ₂ O ₃	< 39,8	n.a.
Er ₂ O ₃	< 39,9	n.a.
Tm ₂ O ₃	< 39,9	n.a.
Yb ₂ O ₃	40,0	n.a.

5. CONCLUSÃO

A despeito da diferença de três ordens de magnitude na concentração entre os maiores e os traços ETR constituintes dos minérios de TR os ETR podem ser determinados de forma acurada, simples e rápida sem qualquer separação e pré-concentração dos elementos de interesse(8).

Os resultados para os 14 lantanídeos individualmente podem ser utilizados para o cálculo do teor de OTR em uma variedade de amostras. Entretanto, em alguns casos, dependendo do nível de precisão desejado, é possível se realizar somente a determinação de alguns ETR majoritários dada a diferença de ordem de magnitude na concentração dos mesmos.

Dentre os métodos para determinação de ETR, a técnica de ICP-AES possui muitas vantagens, incluindo operação simples, curto tempo de análise, alta sensibilidade e uma dinâmica faixa para todos os ETR. Por outro lado, quando se deseja a determinação de elementos traços tornam-se necessárias a separação preliminar e a pré-concentração, de modo a eliminar ou reduzir as interferências espectrais e físicas resultantes das matrizes complicadas.

AGRADECIMENTOS

A química industrial Maria Cristina B. Quaresma e ao técnico químico Laudemir M. da Silva pelas determinações por ICP-AES. Ao PIBIC/CNPq, pelo suporte financeiro a esta pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

1. Lapido-loureiro, f. e. Terras Raras no Brasil: Depósitos, Recursos Identificados, Reservas. In: Santos, R. C. dos (ed.), *Série Estudos e Documentos n° 21*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994.
2. ABRÃO, A. Química e Tecnologia das Terras Raras. In: *Série Tecnologia Mineral n° 66*. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994.
3. XAVIER, G. M.; MELLO, J. A. P. de. *Determinação de óxidos totais de lantanídeos em minérios por método combinado de troca iônica-gravimetria*. In: JORNADA INTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO CETEM, 3, 1995, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995. p.21-31.
4. XAVIER, G. M.; MELLO, J. A. P. de. *Determinação de óxidos totais de terras raras em minérios por método combinado de troca iônica-gravimetria*. In: JORNADA NACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2, 1995, São Luís. *Anais*. São Luís: SBPC, 1995.
5. XAVIER, G. M.; MELLO, J. A. P. QUEIROZ, G. M. de. *Determinação de óxidos totais de terras raras em*

minérios por método combinado de troca iônica-gravimetria. In: JORNADA INTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17, 1995, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: UFRJ, 1995. p.49.

6. DONALDSON, E. M. *Methods for the Analysis of Ores, Rocks and Related Materials*. 2. ed. Ottawa: Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), 1982. p.200, 338.
7. SOUZA, C. E. M.; MELLO, J. A. P. de. *Determinação de óxidos totais de lantanídeos em minérios*. In: JORNADA INTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO CETEM, 2, 1994, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. p.169-174.
8. IWASAKI, K.; FUWA, K.; HARAGUCHI, H. Simultaneous determination of 14 lanthanides and yttrium in rare earth ores by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam. v.183, p.239-249. 1983.
9. ISHII, H.; SATOH, K. Determination of rare earths in lanthanum oxide by inductively coupled plasma atomic emission derivative spectrometry. *Talanta*, Oxford. v.30, n. 2, p.111-115. 1983.
10. NEUMANN, R. Comunicação pessoal. Rio de Janeiro, CETEM, 1995.

PAINEL 10

Banco de Dados de Métodos em Química Analítica

Alexsandra Andrade Acyino

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Gilberto Mendes de Queiroz

Orientador, Químico Industrial

Nilza Maria M. de Oliveira

Co-orientadora, Químico

1. INTRODUÇÃO

O Banco de Dados, DATALAB, surgiu da necessidade de aprimorar os métodos de análise química do DQIA - Departamento de Análise Química e Meio Ambiente. Ele contém, atualmente, cerca de 100 metodologias que vinham sendo revisadas ortográfica e experimentalmente, faltando introduzir ainda cerca de 400 metodologias que já são utilizadas no laboratório.

Entretanto, uma análise crítica do trabalho que vinha sendo desenvolvido evidenciou que a estratégia de apenas corrigir os erros ortográficos e aprimorar os métodos de análise, é ineficaz.

Por conseguinte, foi tomada a decisão de compatibilizar as metodologias analíticas então usadas com as normas internacionalmente difundidas (ASTM), de forma a torná-las tecnicamente aceitas, pois uma das grandes discussões eram a