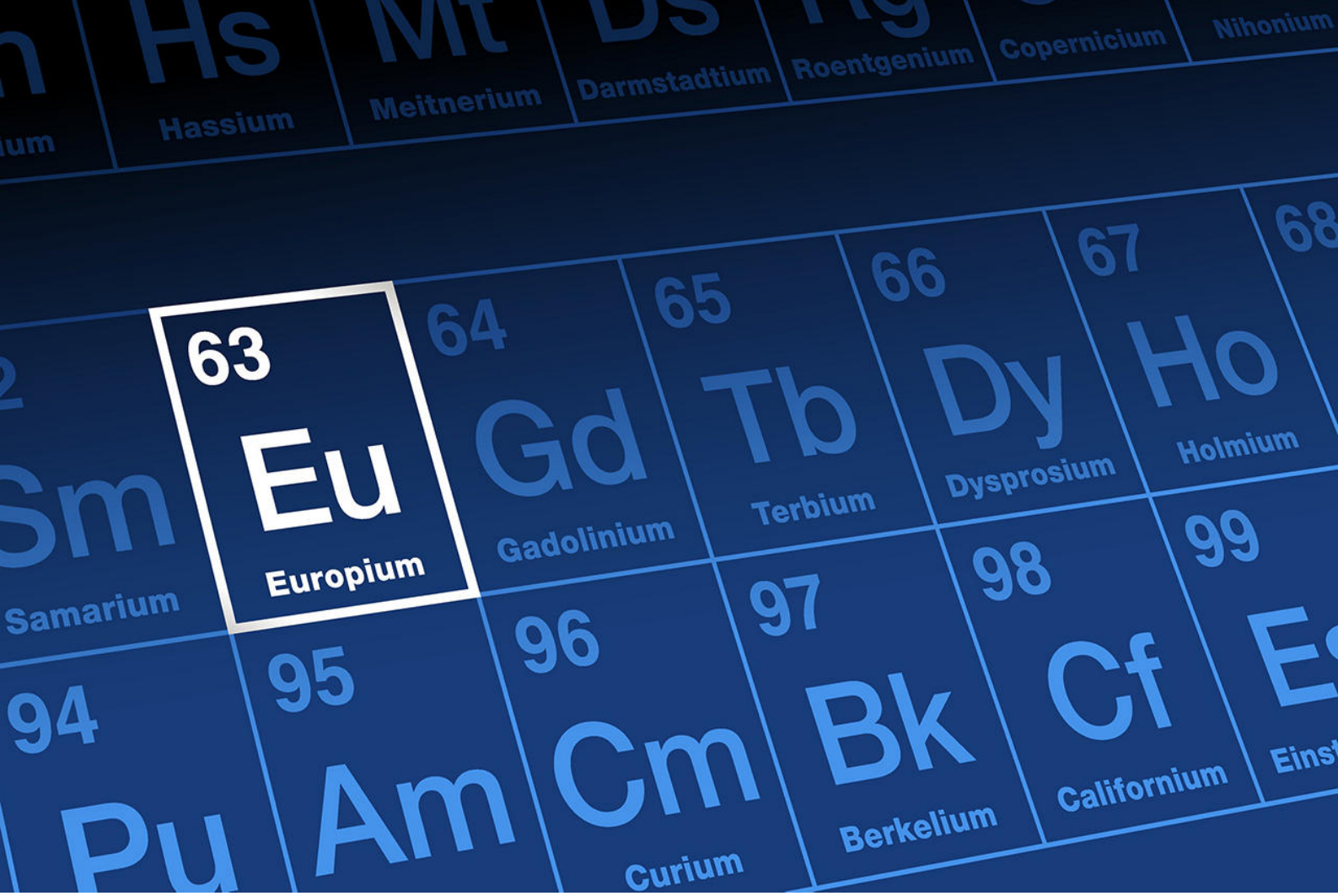

Application Note AN-T-250

Análise potenciométrica de elementos de terras raras (REEs)

Retrotitulacão precisa e exata de elementos de terras raras com o eletrodo seletivo de cobre

Os metais de terras raras são compostos por 17 elementos, incluindo a série dos lantanídeos, além dos elementos escândio e ítrio. Esses REEs são utilizados principalmente em baterias, nanotecnologia, fotovoltaica, tecnologia médica, aeroespacial e militar.

As concentracões de REEs em minério e rocha precisam ser medidas para determinar a viabilidade de um depósito de terras raras. Após a britagem, os minérios são dissolvidos, separados e purificados, e os REEs, junto com outros elementos, são monitorados durante toda essa etapa. Determinar a fracão mássica de metais de terras raras nesse processo é fundamental e envolve um esforco considerável.

Esta Nota de Aplicacão apresenta um método de retrotitulacão rápido e preciso utilizando o Cu-ISE, que separa claramente uma série de metais de terras raras, mesmo quando combinados com outros elementos, e permite que sejam analisados com uma recuperacão de quase 100%.

INTRODUÇÃO

Além da gravimetria, a titulacão de metais de terras raras é um método absoluto, frequentemente utilizado como referência para métodos cromatográficos e espectroscópicos. Como o preparo de amostra para titulacão e para ICP (plasma indutivamente acoplado) é praticamente idêntico, a titulacão oferece vantagens imbatíveis de custo e esforco nesse caso. Além disso, a retrotitulacão é altamente flexível e pode ser adaptada a amostras específicas de cada cliente. Por isso, a titulacão certamente pode ser utilizada como um método analítico rápido, realizado no local.

Uma solucão padronizada de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) é adicionada em excesso à amostra de terra rara dissolvida e tamponada (Ln3+). Um complexo EDTA-metal então se forma. Todo o EDTA não utilizado é então retrotitulado com sulfato de cobre.

As reacões a seguir oferecem uma descricão bastante simplificada da titulacão:

Ln3+ + EDTA → Ln(EDTA)

CuSO4 + EDTA(excesso) → Cu(EDTA)

A quantidade de terras raras pode ser calculada com base na quantidade de sulfato de cobre utilizada.

AMOSTRA E PREPARO DE AMOSTRA

Esta aplicacão é demonstrada em solucões padrão de ítrio, escândio, lantânio, cério e neodímio. Além disso, foram realizados testes em uma mistura de lantânio e escândio, bem como em uma amostra mineral sintética que se aproxima bastante da steenstrupina. Não é necessário nenhum preparo de amostra.

EXPERIMENTAL

A determinacão é realizada utilizando um OMNIS Sample Robot S – WSM, um OMNIS Professional Titrator equipado com OMNIS Dosing Modules, além de um eletrodo seletivo de cobre (Figura 1).

Uma quantidade adequada de amostra é pesada no béquer de titulacão, e são adicionados tampão de acetato e solucão padronizada de EDTA. Após um tempo de espera, a solucão é titulada até depois do primeiro ou segundo ponto de equivalência com solucão padronizada de CuSO4.

Figura 1. OMNIS Sample Robot S – WSM equipado com um OMNIS Titrator, módulos de dosagem e eletrodo seletivo de cobre para a determinação automatizada de amostras de terras raras.

RESULTADOS

Como mostrado na Tabela 1, os resultados para os padrões de REE apresentam altas taxas de recuperacão e confirmam a robustez da retrotitulacão.

A Tabela 2 mostra os resultados para a mistura de amostra de lantânio e escândio. Isso demonstra o potencial de separacão dos dois elementos de terras raras, com boas taxas de recuperacão para ambos.

O resultado do mineral REE sintético «steenstrupina», com uma concentracão mássica de 8,000 g/L de cério e uma composicão molecular aproximada de Na7.9HxCe6Mn1.6Fe1.8Zr0.3P4.5Si1.7Cl4.4N7.9S6OY, é resumido na Tabela 3.

Uma curva de titulacão exemplar de uma mistura de lantânio e escândio é apresentada na Figura 2.

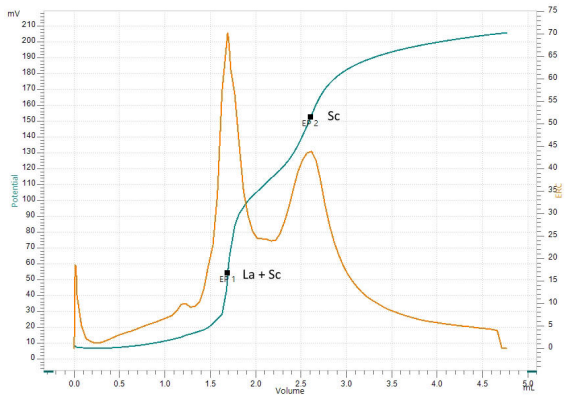

Figura 2. Retrotitulação de uma mistura de lantânio e escândio com o Cu-ISE. O EP1 corresponde à soma de lantânio e escândio. O EP2 corresponde apenas ao escândio.

Tabela 1. Resultados da titulacão potenciométrica de elementos de terras raras com o Cu-ISE (n = 6)

Amostra (n = 6)	Teor (g/L)	Recuperacão (%)
Ítrio	10,07	100,9
Escândio	10,07	100,6
Lantânio	13,88	99,6
Cério	16,01	100,1
Neodímio	10,06	100,6

Tabela 2. Resultados da mistura de amostra de lantânio e escândio por retrotitulacão com o Cu-ISE (n = 2)

Amostra (n = 2)	Teor (g/L)	Recuperacão (%)
Lantânio	6,88	98,7
Escândio	5,13	102,4

Tabela 3. Resultados da determinacão do mineral REE em «steenstrupina» por retrotitulacão com o Cu-ISE (n = 3)

Amostra (n = 3)	Teor de Ce(III) (g/L)	Recuperacão (%)
Steenstrupina	7,93	99,1

CONCLUSÃO

A retrotitulacão é uma alternativa precisa e de baixo custo em relacão aos métodos analíticos convencionais, como o ICP, para determinar a presenca de elementos de terras raras. Como método de determinacão, a titulacão potenciométrica é flexível para lidar com a grande variedade de minerais REE. Gracas à otimizacão da matriz analítica e ao uso de química de complexacão, é possível até separar determinados REEs entre si em misturas.

O sistema automatizado com o OMNIS Sample Robot S – WSM, equipado com um OMNIS Titrator, OMNIS Dosing Modules e eletrodo seletivo de cobre, impressiona pelo alto nível de profissionalismo e oferece análises flexíveis combinadas com um software de ponta.

REFERÊNCIAS

1. Misumi, S.; Taketatsu, T. Complexometric Titration of Rare Earth Elements. Dissolution of the Rare Earth Oxalate with Ethylenediaminetetraacetic Acid and Back Titration with Magnesium Sulfate. *bull. Chem. Soc. Jpn.* 1959, *32* (8), 873–876. DOI:10.1246/bcsj.32.873
2. Seel, F. Die Komplexometrische Titration. Die Chemische Analyse. Band 45. Von G. Schwarzenbach Und H. Flaschka. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1965. 5. Neubearbeitete Aufl., XVI, 339 S., 42 Abb., 12 Tab., 48,– DM. *Angewandte Chemie* 1966, *78* (8), 455–455. DOI:10.1002/ange.19660780817
3. *Chelates in Analytical Chemistry – A Collection of Monographs*; Flaschka, H. A., Barnard, A. J., Eds.; Marcel Dekker, Incorporated, 1967; Vol. 3.
4. Krebs, D.; Furfaro, D. Concentrated Hydrochloric Acid Leaching of Greenland Steenstrupine to Obviate Silica Gel Formation. In *Rare Earth Elements - Emerging Advances, Technology Utilization, and Resource Procurement*; IntechOpen, 2022. DOI:10.5772/intechopen.107012

CONTACT

Metrohm Brasil
Rua Minerva, 161
05007-030 São Paulo
metrohm@metrohm.com.br

CONFIGURACÃO

OMNIS Sample Robot S – WSM (1T/2P)

OMNIS Sample Robot S – WSM, equipped with an OMNIS Workstation Module with 2 pumps for cleaning and extraction of the sensors and sample vessels, a workstation, rod stirrers, and extensive accessories for getting started directly with fully automated titration. The system provides space in two sample racks for 32 sample beakers of 120 mL each. This modular system is supplied completely installed and can thus be put into operation in a very short time. The system can also be extended upon request to include 2 additional peristaltic pumps and another workstation, thus doubling the throughput. If additional workstations are required, then the Sample Robot S can be extended to become an L-sized OMNIS Sample Robot, thus enabling samples from 7 racks to be processed in parallel on up to 4 workstations to quadruple the sample throughput.

OMNIS Professional Titrator without stirrer

Innovative, modular potentiometric OMNIS Titrator for endpoint titration and equivalence point titration (monotonic/dynamic). Thanks to 3S Liquid Adapter technology, handling chemicals is safer than ever before. The titrator can be freely configured with measuring modules and cylinder units and can have a stirrer added as needed. Including "Professional" function license for parallel titration with additional titration or dosing modules.

- Actuation via PC or local network
- Connection option for up to four additional titration or dosing modules for additional applications or auxiliary solutions
- Can be supplemented with magnetic stirrer and/or rod stirrer
- Various cylinder sizes available: 5, 10, 20 or 50 mL
- Liquid Adapter with 3S technology: Safe handling of chemicals, automatic transfer of the original reagent data from the manufacturer

Measuring modes and software options:

- Endpoint titration: "Basic" function license
- Endpoint and equivalence point titration (monotonic/dynamic): "Advanced" function license
- Endpoint and equivalence point titration (monotonic/dynamic) with 5-way parallel titration: "Professional" function license

OMNIS Dosing Module without stirrer

Dosing module for connection to an OMNIS Titrator for extending the system to include an additional buret for titration/dosing. Can be supplemented with one magnetic stirrer or rod stirrer for use as separate titration stand. Freely selectable cylinder unit with 5, 10, 20 or 50 mL.

Ion-selective electrode, Cu

Copper-selective electrode with crystal membrane.
This ISE has to be used in combination with a reference electrode and is suitable for:

- ion measurements of Cu2+
- ion measurements in small sample volumes (minimum immersion depth 1 mm)
- Complexometric titrations with CuEDTA

Thanks to the robust/break-proof plastic shaft made of EP, this sensor is mechanically very resistant.
The polishing set supplied enables easy cleaning and renewing of the electrode surface.