



Extração de ítrio de solos arenosos por mineração assistida por campo elétrico

C. M. G. Pires¹, H. A. Ponte², M. J. J. S. Ponte³

¹Universidade Federal do Paraná (carolinamocelin08@gmail.com)

²Universidade Federal do Paraná (hponte@ufpr.br)

³Universidade Federal do Paraná (mponte@ufpr.br)

Resumo

O ítrio (Y) é um elemento do grupo dos Terras Raras, e devido às suas características físico-químicas, possui muitas aplicabilidades. É utilizado principalmente em *phosphors* de lâmpadas fluorescentes, em *displays* de tela plana e em *lasers*. Por se tratar de um elemento considerado crítico, há uma preocupação na extração e na recuperação de ítrio para atender à demanda do consumo mundial. Frente à disponibilidade de ítrio na forma mineral na crosta terrestre, e devido ao elevado impacto ambiental e energético do processo de mineração convencional, surge a mineração assistida por campo elétrico como alternativa à extração de ítrio. Esta técnica se baseia em fenômenos eletrocinéticos e tem como premissa a redução do impacto ambiental e do consumo energético. O objetivo deste trabalho foi comprovar a eficiência do campo elétrico na extração de Y^{3+} , para isso confrontou-se dados de concentração do elemento contido na solução eletrolítica em dois casos: na presença de campo elétrico e sem aplicação do campo. Para isto, aplicou-se uma diferença potencial elétrico de $12,001 \pm 0,005$ V entre eletrodos inseridos no solo arenoso, com densidade de corrente de $0,12 \pm 0,01$ mA cm⁻², utilizando ácido acético 0,1 M como eletrólito. Em ambos os casos houve mobilização de cargas, porém somente no primeiro ocorreu o transporte Y^{3+} para a câmara catódica de forma significativa, com eficiência de extração de 316 %.

Palavras-chave: Mineração por campo elétrico. Migração. Terras raras. Ítrio.

Área Temática: Tecnologias ambientais.

Yttrium extraction of sandy soils by electro field mining assisted

Abstract

Yttrium (Y) is a Rare Earth Element (REE) and has extensive applications due its physicochemical properties. It is used, mainly, in phosphor of fluorescent lamps, in flat panel displays and as lasers. Moreover, yttrium is a critical row material, and there is a concern about the extraction and recovery of this element to fulfill the demand of the world consumption. However, facing a large availability in the Earth surface of yttrium ores, and due to the high environmental and energetic impact of conventional mining process, arises the mining by electric field assisted. The aim of this technique is to use electrokinetics phenomena to reduce energetic and environmental impact. The aim of this work is to prove the electric field efficiency for yttrium extraction, to that end, it has faced data from yttrium concentration in the electrolyte in two cases: under electric field applied and without electric field. It has applied a potential difference of 12.001 ± 0.005 V between electrodes inside the sandy soil, with a current density of 0.12 ± 0.01 mA cm⁻², using acetic acid 0.1 M as electrolyte. In the both cases there was charge mobility, nevertheless only in the first case occurred a significant Y^{3+} transport from cathodic to anodic chamber, with 316 % of extraction efficiency.

Key words: Mining by electric field assisted. Migration. Rare earth. Yttrium.

Theme Area: Environmental technologies.



1 Introdução

A mineração assistida por campo elétrico, ou eletromineração, surgiu inicialmente com a finalidade de remover agentes contaminantes do solo, utilizando os fenômenos eletrocinéticos como força motriz para o transporte de cargas elétricas. Com o propósito de remediar espécies contaminantes, a técnica é denominada remediação eletrocinética. Esta que consiste na remoção de íons, radionúcleos, componentes orgânicos e inorgânicos por meio da aplicação de baixa densidade de corrente ou pela aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos (ACAR et al., 1995 & NIROUMAND; NAZIR; KASSIM, 2012), podendo ser aplicada *in situ* ou *ex situ* (ROSESTOLATO; BAGATIN; FERRO, 2015). A eletroremediação pode ser empregada em regiões saturadas e insaturadas de solo, e tem como vantagem a aplicabilidade em solos finos e de baixa permeabilidade, fazendo uso de compostos orgânicos ou inorgânicos para auxiliar a extração dos contaminantes (ACAR et al., 1995 & SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993).

Tendo em vista que a crosta terrestre apresenta uma vasta variedade de minerais distribuídos em sua superfície (TUNSU et al., 2015 & JONES, 2002), o objetivo deste trabalho é a ampliação da técnica de remediação eletrocinética para a área de mineração assistida por campo elétrico para que seja possível a extração de outros elementos químicos além de contaminantes.

A eletromineração utiliza eletrodos que atuam como cátodo e ânodo, sob uma diferença de potencial elétrico, e um eletrólito que atua como veículo para o transporte de cargas (ACAR et al., 1995 & PROBSTEIN; HICKS, 1993). Os principais fenômenos eletrocinéticos envolvidos no transporte de cargas em sistemas submetidos a um campo elétrico são: eletromigração, eletroforese, eletrosmose e eletrólise (ACAR et al., 1995 & ROSESTOLATO; BAGATIN; FERRO, 2015). Porém, os fenômenos preponderantes na eletrocinética do transporte são regidos pela migração e eletrosmose. (ACAR et al., 1995 & ROSESTOLATO; BAGATIN; FERRO, 2015 & YANG et al., 2014). Durante o processo de extração dos íons contidos no solo podem ocorrer reações adversas de complexação de íons, fenômenos de sorção e formação de precipitados inorgânicos na região dos eletrodos (ACAR et al., 1995 & YANG et al., 2014).

A migração consiste no movimento dos íons quando submetidos à aplicação de um campo elétrico em que cátions migram para o cátodo e ânions migram para o ânodo (ACAR et al., 1995). Semelhante a este fenômeno, a eletroforese ocorre pelo movimento de partículas ou espécies coloidais que estão sob efeito do campo elétrico (ACAR et al., 1995). Em oposição aos casos anteriores, a eletrosmose consiste no movimento de fluido que está inserido na massa de solo na presença de campo elétrico (ACAR et al., 1995 & YANG et al., 2014). A eletrólise se dá devido ao fenômeno de cisão das moléculas de água presentes no solo, ocasionando maior gasto energético ao processo (YANG et al., 2014).

Além do baixo impacto ambiental, a vantagem a eletromineração está no pequeno consumo energético. Visto que as cargas elétricas se movem, de forma orientada, ao longo das linhas de campo, ao controlar o fluxo de cargas por meio do potencial aplicado tem-se a influência direta no consumo energético (PROBSTEIN; HICKS, 1993). Todavia, a desvantagem da técnica se dá devido à possibilidade de ocorrência de reações paralelas de geração de hidrogênio no cátodo e oxigênio no ânodo, e da probabilidade de formação de precipitados inorgânicos na região catódica (ACAR et al., 1995 & SHAPIRO; PROBSTEIN, 1993).

Mediante a possibilidade de eletromineração outros elementos químicos além de espécies contaminantes, os Elementos Terras Raras (ETR) chamam a atenção devido à variedade de elementos e da grande disponibilidade na crosta terrestre (TUNSU et al., 2015 & JONES, 2002 & WANG; LIAO; LI, 2011). Os Terras Raras (TR) são compostos pela série dos



lantânídeos, juntamente com o ítrio (Y) e o escândio (Sc), formando ao todo um grupo com 17 elementos. Os TR possuem características muito semelhantes devido às similaridades das propriedades físicas e químicas (TUNSU et al., 2015 & WANG; LIAO; LI, 2011 & INNOCENZI, et al., 2014). O cério (Ce) é o TR mais abundante da superfície terrestre, com concentração média de 60 ppm. O segundo elemento mais pronunciado é o ítrio (Y) com 30 ppm (TUNSU et al., 2015 & JONES, 2002 & INNOCENZI et al., 2014 & ZHANG, KLEIT; NIETO, 2017). Porém, o Y pertencente à categoria dos materiais estratégicos críticos. Com isso, há uma preocupação em manter o suprimento deste elemento mediante a crescente demanda do mercado consumidor (ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017).

O ítrio quando obtido a partir de fontes primárias é extraído principalmente a partir de minerais como a gadolinita, a xenotima e de areias monazíticas (INNOCENZI et al., 2014 & ZHANG; KLEIT; NIETO, 2017 & LI, 2017 & SPOSATO et al., 2017). De fontes secundárias, obtém-se a partir da recuperação de TR de componentes elétricos e eletrônicos (INNOCENZI et al., 2014 & INNOCENZI et al., 2013 & MICHELIS et al., 2011). A área de aplicação do ítrio é muito diversificada, sendo utilizado como componentes de *phosphor* de lâmpadas fluorescentes, em *display* de tela plana, em tubos de raios catódicos, zircônias cúbicas, *lasers*, além de ser empregado na área médica (WANG; LIAO; LI, 2011 & INNOCENZI et al., 2014 & LI, 2017 & SPOSATO et al., 2017). Devido às semelhanças das propriedades físico-químicas dos TR, o processo de separação e purificação desses elementos ocorre em muitas etapas. O processo convencional de mineração engloba desde etapas de separação com lixiviações fortes para extração do minério até a etapa de purificação de componentes via extração por solvente (INNOCENZI et al., 2014). E com isso, favorecendo elevados gastos energéticos, a geração de efluentes, além do impacto ambiental associado ao processamento da matéria-prima. Sendo assim, a mineração assistida por campo elétrico pode se tornar uma alternativa ambientalmente menos impactante, de alta eficiência e viável economicamente.

2 Procedimento Experimental

a) Preparo do solo sintético

Inicialmente uma areia típica foi peneirada sob agitação eletromagnética na peneira de malha 7. Pesou-se 1400,00 g de areia para ser levada ao aquecimento a 800 °C, com rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. A finalidade do aquecimento é a remoção de matéria orgânica e possíveis carbonatos contidos na areia.

b) Preparo da solução estoque de ítrio

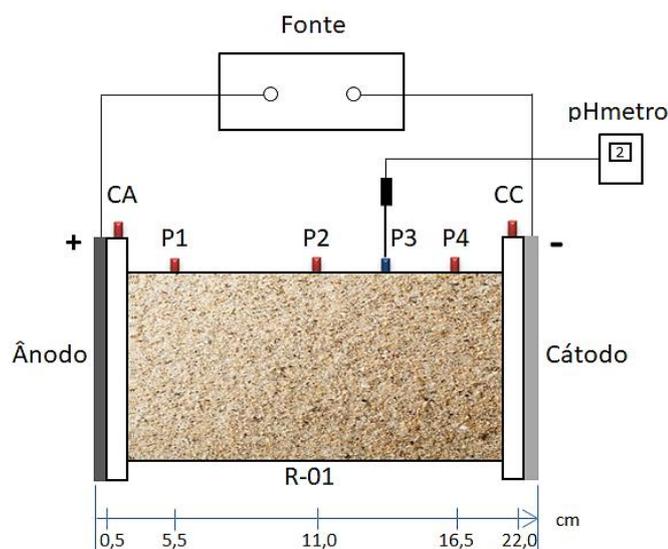
Pesou-se 0,0505 g de óxido de ítrio (Carlo Erba – 99 %) que foi adicionado a 20 mL de solução de HNO₃ (Carlo Erba – 65 %) a 0,1 M. A solubilização foi obtida em banho-maria a 110 °C no termo agitador e foi conduzida até a *secura*. Em seguida, o sólido remanescente foi rediluído em 20 mL de HNO₃ a 0,1 M. A solução foi estocada em um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com água deionizada. Na sequência, a solução de ítrio foi adicionada à areia. A mistura foi homogeneizada e então levada ao banho de areia a 80 °C por 24 h, com a finalidade de adsorver o ítrio à massa de solo e remover a umidade do solo.

c) Aparato experimental

A Figura 1 apresenta de forma esquemática o aparato experimental utilizado na mineração assistida por campo elétrico.



Figura 1 - Esquema representativo do sistema de mineração por campo elétrico



O reator electrocinético (R-01) é composto pelas câmaras anódica (CA) e catódica (CC), nas dimensões 12 x 12 x 3 cm, volume interno de 66,4 cm³, que aloca os eletrodos para a eletromineração. O cátodo é composto de aço inox 304 e o ânodo de DSA[®], ambos com seção circular de 8 cm de diâmetro. O leito do reator electrocinético é cilíndrico, nas dimensões 16,5 x 8 cm, e volume interno de 613,9 cm³.

A fonte é responsável por fornecer a diferença de potencial ao sistema. Os pontos CA, P1, P2, P4 e CC são os pontos de amostragem das alíquotas de eletrólito, e o pH foi monitorado constantemente pelo ponto P3.

d) Mineração por campo elétrico

Após a etapa de condicionamento do solo, o leito do reator electrocinético foi completamente preenchido com a areia contendo ítrio. Através da bomba peristáltica a solução de ácido acético 0,1 M (Carlo Erba – 99,8 %) foi bombeada para o reator (R-01), pela câmara catódica. O bombeamento foi finalizado após preenchimento completo do leito do reator e das câmaras anódica e catódica com o eletrólito. Os eletrodos foram submetidos a uma diferença de potencial de 12 V, gerando um campo elétrico de 0,53 V cm⁻¹. A mineração foi conduzida por 72 h com retiradas de alíquotas para obtenção do perfil de concentração do Y³⁺ ao longo do reator. As análises para a determinação da concentração do íon ítrio foram realizadas por cromatografia iônica.

e) Branco

Com a finalidade de verificar a influência da lixiviação e do fenômeno de difusão molecular foi realizado um experimento denominado Branco, nas mesmas condições operacionais da eletromineração, porém não houve aplicação de campo elétrico.

3 Resultados e Discussões

Com o propósito de manter o campo elétrico constante monitorou-se a variação da densidade de corrente elétrica entre os eletrodos e o pH ao longo das 72 h de procedimento experimental. O pH obteve valor médio de 3,67 ± 0,19 e a densidade de corrente de 0,12 ± 0,01 mA cm⁻². Com uma diferença de potencial de 12,001 ± 0,005 V a mineração por campo elétrico foi conduzida sob um campo elétrico de 0,533 ± 0,005 V m⁻¹.

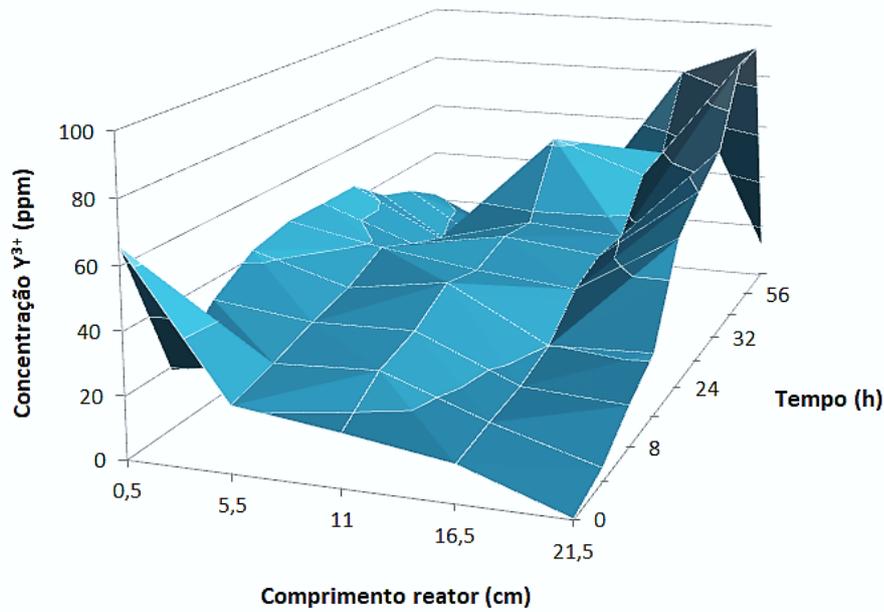
Foram coletadas alíquotas nos pontos CC, P1, P2, P4 e CA (Figura 1) e, ao todo, realizou-se 10 coletas durante as 72 h de eletromineração. Ao término, obteve-se o perfil de concentração para o íon ítrio ao longo do reator, conforme apresentado na Figura 2. As



análises de concentração foram realizadas pelo método analítico de cromatografia de íons com coeficiente de determinação (R^2) de 0,999997 da curva analítica dada pela Equação (1):

$$A=4,8867 \cdot 10^{-3}+1,00258 \cdot 10^{-3}Q \quad (1)$$

Figura 2 - Perfil de concentração para Y^{3+} submetido à eletromineração.



O bombeamento do eletrólito foi conduzido a partir da câmara catódica (CC = 21,5 cm) em direção à anódica (CA = 0,5 cm). De acordo com a Figura 2, no instante inicial, pode-se visualizar que o ítrio, na forma trivalente, foi deslocado para a câmara anódica. Com isso, a concentração de Y^{3+} nos pontos P1 (5,5 cm), P2 (11 cm), P4 (16,5 cm) e CC diminuíram sucessivamente, evidenciando a lixiviação que ocorreu pelo ácido acético por meio do bombeamento.

Devido ao gradiente de concentração do íon ítrio na região anódica, nas primeiras horas do procedimento experimental, pode-se concluir que o efeito da difusão molecular atua em consonância com o campo elétrico, favorecendo a mobilidade iônica no sentido da CC, uma vez que a concentração de Y^{3+} diminui na região de CA. Durante as 24 h iniciais os íons de ítrio, oriundos de CA, seguem em direção a P1, que tem sua concentração aumentada, e devido ao efeito do campo elétrico, P2, P4 e CC também aumentaram. A partir de então já é possível visualizar a inversão do perfil de concentração de Y^{3+} .

Após 48 horas de eletromineração, os perfis de concentração se acentuaram, pois a concentração em P1 é reduzida. Em P2 observa-se um aumento devido à frente dos íons Y^{3+} oriundos da CA e de P1. P4 e CC continuaram a aumentar, pois estão submetidos à maior influência do campo. Com 72 h de eletromineração, o experimento foi finalizado, no qual, vê-se que o ítrio, na forma iônica, migrou para a região catódica devido ao aumento de P4 e da redução das concentrações em CA, P1 e P2.

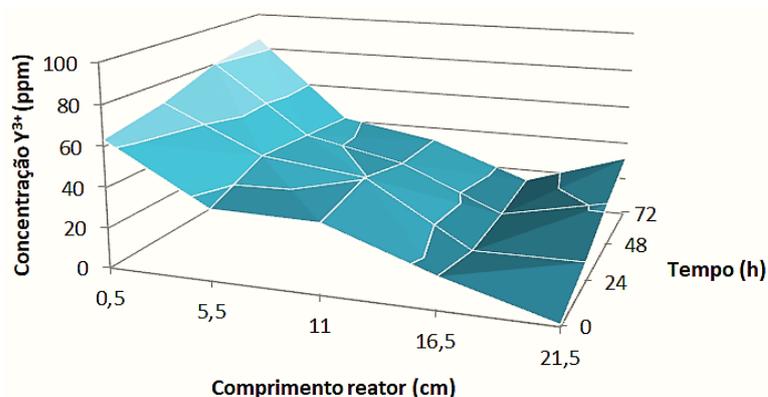
É evidente a migração de Y^{3+} em direção à câmara catódica até 56 h de experimento. Porém, na sequência, há uma redução na concentração do íon ítrio em CC. Este comportamento sugere uma possível precipitação de ítrio na forma de hidróxido devido à presença de íons OH^- da própria solução eletrolítica em CC.

Para confrontar os dados obtidos por mineração assistida por campo elétrico com processo simples de lixiviação de solo, foi realizado o mesmo procedimento experimental, porém sem



aplicação de campo elétrico. Com isso, tem-se a finalidade de observar apenas o fenômeno da lixiviação e difusão molecular. Figura 3 apresenta os resultados obtidos para 72 h de procedimento experimental.

Figura 3 - Perfil de Concentração de Y^{3+} sem aplicação de campo elétrico.



De acordo com a Figura 3 é possível verificar pequenas variações no perfil de concentração do íon ítrio. A mobilidade iônica não foi suficiente para aumentar de forma significativa a concentração de Y^{3+} em CC. Visto que a força motriz do fenômeno se dá apenas por gradiente de concentração, quando o tempo tender a infinito não haverá diferença de potencial químico entre as espécies, sendo assim, a concentração do íon ítrio será igual para todos os pontos e a figura geométrica do perfil de concentração será um plano horizontal. Sendo assim, somente por difusão o Y^{3+} não será capaz permanecer deslocado no sentido da câmara catódica, como na eletromineração. Logo, verifica-se que o potencial aplicado é capaz de dessorver uma maior quantidade de íons de ítrio bem como de mobilizar as cargas elétricas com maior velocidade além de ser responsável por deslocar o perfil de concentração dos íons ítrio no sentido da câmara catódica.

A Tabela 1 apresenta os dados de concentração para o procedimento experimental com aplicação de campo elétrico e sem campo. A eficiência de extração (ζ) é dada pela razão da concentração de Y^{3+} na câmara catódica (C_{CC}) em relação à concentração na anódica (C_{CA}), dado pela Equação (2):

$$\zeta = \frac{C_{CC}}{C_{CA}} \cdot 100\% \quad (2)$$

Tabela 1– Eficiência de extração de Y^{3+} com aplicação de campo elétrico

| Coleta | Tempo (h) | ζ | |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| | | Com campo | Sem campo |
| 1 | 0 | 0,434 | 1,471 |
| 2 | 4 | 23,130 | |
| 3 | 8 | 40,831 | |
| 4 | 12 | 49,770 | |
| 5 | 24 | 112,563 | 14,010 |
| 6 | 28 | 134,032 | |
| 7 | 32 | 152,017 | |
| 8 | 48 | 270,026 | 27,311 |
| 9 | 56 | 316,031 | |
| 10 | 72 | 55,286 | 36,731 |



A eficiência de extração do íon ítrio foi maior para o caso em que houve aplicação do campo elétrico, o qual apresentou pico de eficiência $\zeta = 316\%$ em 56 h de eletromineração. No caso do Branco, a eficiência máxima foi de $\zeta = 36,7\%$ com 72 h de procedimento. Para este período, além de C_{CC} ser 2,7 vezes menor que C_{CA} , comprova-se a influência do campo elétrico na mobilização de cargas, pois em apenas 24 h de eletromineração já havia ocorrido a inversão do perfil de concentração de Y^{3+} , com $\zeta = 112,6\%$.

4 Conclusão

Foram realizados dois procedimentos nas mesmas condições experimentais, a exceção se fez em relação ao potencial aplicado. Para o primeiro caso, a eletromineração foi conduzida sob o potencial elétrico de $0,533 \pm 0,005 \text{ V m}^{-1}$. No segundo caso, Branco, não houve aplicação de campo elétrico. Avaliou-se ao longo das 72 h de eletromineração o perfil de concentração do Y^{3+} ao longo do reator. Inicialmente, devido à lixiviação e ao sentido do bombeamento, o ítrio na forma iônica teve seu perfil de concentração deslocado no sentido da câmara anódica. Após 56 h de eletromineração, foi obtida a eficiência máxima de extração de 316%. Após este período, admitiu-se a possibilidade de ocorrência da precipitação de ítrio na forma de hidróxido, uma vez que houve a redução da concentração de Y^{3+} na câmara catódica. Para o experimento Branco a eficiência máxima de extração foi de 36,7% com 72 h de procedimento. Além de se tratar de um fenômeno mais lento que a eletromineração, o perfil de concentração de Y^{3+} não apresentou diferenças significativas em seu comportamento. Em ambos os casos houve a mobilização de íons de ítrio devido ao gradiente de concentração. Porém, verifica-se o efeito positivo do campo elétrico como força motriz para a dessorção e deslocamento de cargas elétricas na mineração assistida por campo elétrico.

Referências

- ACAR, Y. B. et al. Electrokinetic remediation: Basics and technology status. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 40, p.117-137, 1995.
- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.
- INNOCENZI, V. et al. Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps' fluorescent powders: experimental results and economic simulation. **Waste Management**, [s.l.], v. 33, n. 11, p.2390-2396, nov. 2013. Elsevier BV.
- INNOCENZI, V. et al. Yttrium recovery from primary and secondary sources: A review of main hydrometallurgical processes. **Waste Management**, [s.l.], v. 34, n. 7, p.1237-1250, jul. 2014. Elsevier BV.
- JONES, C. J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- LI, D. A review on yttrium solvent extraction chemistry and separation process. **Journal Of Rare Earths**, [s.l.], v. 35, n. 2, p.107-119, fev. 2017. Elsevier BV.
- MICHELIS, Ida de et al. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. **Waste Management**, [s.l.], v. 31, n. 12, p.2559-2568, dez. 2011. Elsevier BV.



NIROUMAND, H.; NAZIR, R.; KASSIM, K. A. The performance of electrochemical remediation technologies in soil mechanics. **International Journal of Electrochemical Science**, [s.l.], v. 7, p. 5708-5715, jun. 2012.

PROBSTEIN, R. F.; HICKS, R. E. Removal of Contaminants from Soils by Electric Fields. **Science**, [s.l.], v. 260, n. 5107, p.498-503, 23 abr. 1993. American Association for the Advancement of Science (AAAS).

ROSESTOLATO, D.; BAGATIN, R.; FERRO, S. Electrokinetic remediation of soils polluted by heavy metals (mercury in particular). **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 264, p.16-23, mar. 2015. Elsevier BV.

SHAPIRO, A. P.; PROBSTEIN, R., F. Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 27, n. 2, p.283-291, fev. 1993. American Chemical Society (ACS).

SPOSATO, C. et al. Behavior of Sec-Octylphenoxy Acetic Acid (CA-12) in Yttrium Recovery from High Concentrated Heavy Rare Earths Mixture. **Rare Metal Technology** 2017, [s.l.], p.225-233, 2017. Springer International Publishing.

TUNSU, C. et al. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 156, p.239-258, jul. 2015. Elsevier BV.

WANG, Y.; LIAO, W.; LI, D. A solvent extraction process with mixture of CA12 and Cyanex272 for the preparation of high purity yttrium oxide from rare earth ores. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 82, p.197-201, out. 2011. Elsevier BV.

YANG, J. et al. The transport behavior of As, Cu, Pb, and Zn during electrokinetic remediation of a contaminated soil using electrolyte conditioning. **Chemosphere**, [s.l.], v. 117, p.79-86, dez. 2014. Elsevier BV.

ZHANG, K.; KLEIT, A. N.; NIETO, A. An economics strategy for criticality – Application to rare earth element Yttrium in new lighting technology and its sustainable availability. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 77, p.899-915, set. 2017. Elsevier BV.